



UCA

Universidad
de Cádiz

TESIS DOCTORAL

**ESTUDIO Y APLICACIÓN DE NUEVOS PROCESOS
PARA LA MEJORA DE LA ELABORACIÓN
DE VINOS TINTOS EN ZONAS DE CLIMA CÁLIDO**

Cristina Lasanta Melero
Junio 2009



**“ESTUDIO Y APLICACIÓN DE NUEVOS
PROCESOS PARA LA MEJORA DE LA
ELABORACIÓN DE VINOS TINTOS EN
ZONAS DE CLIMA CÁLIDO”**

**UNIVERSIDAD DE CÁDIZ
FACULTAD DE CIENCIAS**

**Departamento de Ingeniería Química
y Tecnología de Alimentos**

Cristina Lasanta Melero

Junio 2009

**“ESTUDIO Y APLICACIÓN DE NUEVOS PROCESOS PARA
LA MEJORA DE LA ELABORACIÓN DE VINOS TINTOS
EN ZONAS DE CLIMA CÁLIDO”**

Memoria presentada por la Licenciada en Enología Cristina Lasanta Melero para optar al grado de Doctor por la Universidad de Cádiz

Fdo.: Cristina Lasanta Melero

Puerto Real, 29 de Junio de 2009

La presente Tesis Doctoral ha sido co-dirigida por los Doctores D. Luis Pérez Rodríguez, Catedrático de Tecnología de Alimentos y D. Ildefonso Caro Pina, Profesor Titular de Ingeniería Química de la Universidad de Cádiz, y cumple los requisitos exigidos por la legislación vigente.

Fdo.: Dr. D. Luis Pérez Rodríguez

Fdo.: Dr. D. Ildefonso Caro Pina

Fdo.: Dra. Dña. Clara Pereira

Directora del Dpto. de Ingeniería Química y Tecnología de Alimentos

Universidad de Cádiz

RESUMEN

Hoy en día, hay una creciente demanda de vinos tintos jóvenes de mayor intensidad aromática y un carácter varietal más acentuado. Así, se valoran los vinos equilibrados, con colores de juventud, con la madera como acompañante en lugar de protagonista, y con taninos suaves y grasos y no astringentes. Los hábitos actuales en el consumo de vinos son los que van a condicionar los procesos de vinificación. De esta manera, los avances en los últimos tiempos tienen como meta la obtención en el vino de la máxima concentración posible, como rasgo tal vez más característico, tanto de materia colorante como de compuestos aromáticos.

Así, se están incluyendo determinadas operaciones dentro del proceso de elaboración, cuyo punto de partida es el estudio y mejora de la materia prima, la uva, cuya calidad y estado sanitario son determinantes a la hora de producir un gran vino. Por ello, cada vez más, se están empleando metodologías que determinan el estado de madurez fenólica de la uva, además de realizar el control de maduración tradicional, para determinar el momento óptimo de vendimia.

Ya dentro del proceso de vinificación, se están incorporando nuevas tecnologías, como pueden ser la maceración prefermentativa en frío o la maceración carbónica, destinadas fundamentalmente a incrementar la fracción fenólica y aromática de los vinos, además de adaptar cada una de las etapas del proceso productivo a las necesidades de cada variedad de uva, estado de maduración o tipo de vino a elaborar. Asimismo, se están estudiando alternativas tecnológicas para sustituir y/o complementar las que se han estado llevando a cabo de forma tradicional, como es el caso de la corrección del pH de los mostos o la desferrización de los vinos mediante el empleo de resinas de intercambio iónico.

El objetivo de la presente tesis doctoral se centra en mejorar la producción de los vinos tintos en zonas de clima cálido, como es la región en la que nos encontramos, para elaborar productos competitivos dentro del mercado actual. Para ello, se han estudiado diversas tecnologías centradas en mejorar el color y la fracción aromática de los mismos. De todas ellas, el tratamiento por intercambio iónico se presenta como muy interesante para mejorar el color, y la maceración en frío para incrementar tanto el contenido polifenólico como aromático de los vinos, mejoras que permanecen en el tiempo de conservación en botella. El tratamiento con enzimas tipo β -glucosidasa es necesario estudiarlo para cada caso concreto, ya que puede afectar al color de los vinos, y los resultados sobre el perfil aromático son variables en función de la variedad de uva estudiada. Además, se ha estudiado la evolución de los compuestos fenólicos y aromáticos durante la maduración, aspecto que se ha resaltado como muy importante a la hora de complementar los controles de maduración tradicionales.

AGRADECIMIENTOS

Una tesis no es solo su escritura, sino el desarrollo de una idea, la investigación, el trabajo diario y muchas cosas más. Enumerar a las personas que me ayudaron en esto sería interminable, ya que por suerte cuento con mucha gente que me ayuda, me ayudó y me seguirá ayudando.

Esta tesis doctoral, nace y germina de la semilla que Luis Pérez sembró, hace ya diez años, cuando asistía a sus clases como alumna. A nadie que haya tenido la ocasión de escucharle le sorprenderá si afirmo que es uno de los oradores más brillantes, sugestivos y convincentes que he conocido. Debo agradecerle haberme acogido en su grupo de investigación, haberme prestado su apoyo, y, sobre todo, haberme transmitido de alguna manera su pasión por el vino y sus ganas de vivir.

A Ildelfonso Caro, que tantas horas ha dedicado a la elaboración de esta tesis, y que también se ha adentrado en el mundo del vino para ayudarme en su realización. Por su paciencia en las interminables reuniones, su dedicación en la etapa de redacción y tratamiento de datos, y sus constantes ánimos.

A Ana R., por acogerme en el laboratorio, enseñarme a moverme en él como pez en el agua, y apoyarme en los momentos difíciles. A Víctor y Juan, por sus aportes científicos y enológicos. A Juanito, Nela y Belí, por su apoyo “logístico” y, sobre todo, por su amistad. A todos los que me han animado a lo largo de estos años (Nacho, Ana B., Gema, Jezabel...etc).

A las niñas que están (Belén, Ana D., Violeta, Juana, Eugenia) y las que se fueron (Loli, Leo), que tanto han puesto de su parte para que el trajín diario sea más llevadero. Gracias por

los cafés, las risas, los almuerzos y todos los momentos compartidos, por aguantar tanto los buenos como los no tan buenos, y ayudarme y animarme siempre.

Tampoco me olvido de los niños, Álvaro, Jose, Antonio, por ofrecerme su amistad y compartir su alegría. Un agradecimiento especial a Martín, que, además de ayudarme con mis problemas “técnicos”, ha compartido conmigo todos estos años de trabajo, y me ha animado y dado buenos consejos en todo momento.

A mis amigos, que tantos buenos ratos me han ofrecido. Por su esfuerzo por mantener la amistad, aunque muchos estén lejos. Por compartir parte de sus vidas (e “inquietudes científicas”) conmigo. Por escucharme y hacerme reír.

A mi madre y mis hermanas, por quererme y preocuparse por mí.

A Jesús, por su amor sin condiciones. Por su apoyo constante, sus ánimos infinitos. Por aguantar mis preocupaciones y mis agobios sin protestar. Por darme la estabilidad que necesitaba para poder acabar este trabajo.

A mi padre, por ayudarme a crecer y madurar como persona. Por estar siempre conmigo apoyándome en todas las circunstancias. Por transmitirme su pasión por la ciencia y, sobre todo, sus valores personales.

*“Lo que sabemos es una gota de agua;
lo que ignoramos es el océano.”*

“Isaac Newton”

A Jesús
A mi padre

ÍNDICE

RESUMEN	I
AGRADECIMIENTOS	III
LISTA DE TABLAS	XIII
LISTA DE FIGURAS	XVII
I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
II. CONTROL DE MADURACIÓN EN UVA TINTA	13
II.1. ANTECEDENTES	13
II.1.1. Estructura y composición de la baya.....	13
II.1.2. Evolución de los parámetros generales durante la maduración	16
II.1.3. Los polifenoles de la uva. Evolución durante la maduración.....	21
II.1.4. Los aromas de la uva. Evolución durante la maduración.....	31
II.1.5. Técnicas de seguimiento y control de maduración.....	37
II.2. MATERIAL Y MÉTODOS.....	41
II.2.1. Materia prima	41
II.2.1.1. Situación y características de la parcela.....	41
II.2.1.2. Condiciones climatológicas.....	43
II.2.1.3. Marcaje de cepas	44
II.2.1.4. Toma de muestra	45
II.2.2. Control de maduración tradicional.....	46
II.2.2.1. Peso de la muestra, número de bayas y peso medio de la baya.....	46
II.2.2.2. Prensada de la muestra, volumen del mosto y volumen medio	46
II.2.2.3. Determinaciones analíticas.....	46

II.2.3.	Control de maduración fenólica	47
II.2.3.1.	Ensayos de extracción	47
II.2.3.2.	Determinaciones analíticas	49
II.2.3.3.	Método de Saint-Cricq y Glories	50
II.2.3.4.	Microvinificaciones	52
II.2.4.	Control de maduración aromática.....	53
II.2.4.1.	Preparación de muestras	53
II.2.4.2.	Análisis mediante cromatografía de gases.....	55
II.2.5.	Análisis sensorial de los vinos	57
II.2.6.	Análisis estadístico de resultados. Análisis de componentes principales.....	58
II.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
II.3.1.	Seguimiento visual.....	59
II.3.2.	Madurez industrial.....	60
II.3.3.	Madurez fenólica	66
II.3.4.	Madurez aromática.....	75
II.3.5.	Análisis comparativo.....	84
II.3.6.	Perfiles aromáticos	85
II.3.7.	Estudio estadístico de resultados.....	93
II.3.8.	Microvinificaciones	98
II.3.9.	Parámetros generales	98
II.3.9.1.	Compuestos fenólicos	99
II.3.9.2.	Compuestos aromáticos.....	102
II.3.9.3.	Análisis sensorial	105
III.	OPERACIONES TECNOLÓGICAS	109
III.1.	MACERACIÓN EN FRÍO.....	109
III.1.1.	ANTECEDENTES	109
III.1.2.	MATERIAL Y MÉTODOS.....	115
III.1.2.1.	Materia prima	115
III.1.2.2.	Conservación a baja temperatura	115
III.1.2.3.	Vinificación	116
III.1.2.4.	Determinaciones analíticas	117
III.1.2.5.	Extracción y determinación de compuestos aromáticos.....	123

III.1.2.6.	Análisis sensorial.....	123
III.1.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	125
III.1.3.1.	Influencia sobre las características generales del mosto.	125
III.1.3.2.	Influencia sobre las características generales de los vinos.....	125
III.1.3.3.	Influencia sobre la composición fenólica y el color de los vinos.....	126
III.1.3.4.	Influencia sobre el perfil aromático de los vinos.	132
III.1.3.5.	Valoración de los vinos obtenidos.	138
III.2.	INTERCAMBIO IÓNICO.....	141
III.2.1.	ANTECEDENTES.....	141
III.2.1.1.	Tecnología de intercambio iónico.	141
III.2.1.2.	Estabilidad tartárica de los vinos.	145
III.2.1.3.	Estabilidad oxidativa de los vinos.....	146
III.2.1.4.	La operación industrial de intercambio iónico.	148
III.2.2.	MATERIAL Y MÉTODOS.	151
III.2.2.1.	Características de la resina y modo de empleo.	151
III.2.2.2.	Corrección del pH de mostos y vinos.	153
III.2.2.3.	Ensayos de vinificación con mosto tratado.	155
III.2.2.4.	Determinaciones analíticas generales.	157
III.2.2.5.	Determinación de la estabilidad tartárica y oxidativa de los vinos.	158
III.2.2.6.	Extracción y determinación de compuestos aromáticos.	159
III.2.2.7.	Análisis sensorial.....	159
III.2.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	161
III.2.3.1.	Aplicación de la técnica de intercambio iónico a vinos tintos.....	161
III.2.3.1.1.	Influencia sobre las características generales del vino.....	161
III.2.3.1.2.	Influencia sobre la composición fenólica y el color.	163
III.2.3.1.3.	Influencia sobre el contenido en cationes del vino.	168
III.2.3.2.	Aplicación de la técnica de intercambio iónico para la acidificación de mosto de uva tinta.....	169
III.2.3.2.1.	Influencia sobre las características generales del mosto.	170
III.2.3.2.2.	Influencia sobre la composición fenólica y el color del mosto.	171
III.2.3.2.3.	Influencia sobre el contenido en cationes del mosto.	174
III.2.3.3.	Evolución de los parámetros relacionados con el color durante las fermentaciones alcohólica y maloláctica.....	174
III.2.3.4.	Comparativa entre adición de ácido tartárico e intercambio iónico prefermentativo.....	176
III.2.3.5.	Estabilidad tartárica y oxidativa de los vinos.....	178

III.2.3.6.	Influencia del tratamiento sobre el perfil aromático de los vinos.....	180
III.2.3.7.	Valoración de los vinos obtenidos.	180
III.3.	ADICIÓN DE ENZIMAS.	183
III.3.1.	ANTECEDENTES.	183
III.3.1.1.	Empleo de enzimas en enología.	183
III.3.1.2.	Actividad β -glucosidasa.	183
III.3.2.	MATERIAL Y MÉTODOS.	187
III.3.2.1.	Materia prima.	187
III.3.2.2.	Enzimas empleadas. Medida de la actividad β -glucosidasa y antocianasa.....	187
III.3.2.3.	Vinificación.	189
III.3.2.4.	Adición de enzimas.	190
III.3.2.5.	Determinaciones analíticas.	190
III.3.2.6.	Extracción y determinación de compuestos aromáticos.....	191
III.3.2.7.	Análisis sensorial.	191
III.3.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	193
III.3.3.1.	Influencia sobre las características generales de los vinos.	193
III.3.3.1.1.	Influencia sobre la composición fenólica y el color de los vinos.	194
III.3.3.1.2.	Influencia sobre el perfil aromático de los vinos.....	197
III.3.3.1.3.	Valoración de los vinos obtenidos.	200
IV.	EVOLUCIÓN EN BOTELLA.....	205
IV.1.	ANTECEDENTES.....	205
IV.1.1.1.	La evolución del vino en botella.....	205
IV.1.1.2.	La evolución de la materia colorante durante la conservación en botella.....	205
IV.1.1.3.	La evolución del aroma durante la conservación en botella.....	207
IV.2.	MATERIAL Y MÉTODOS.....	209
IV.2.1.	Vinos empleados.....	209
IV.2.2.	Embotellado y permanencia en botella.....	209
IV.2.3.	Determinaciones analíticas.....	209
IV.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	211
IV.3.1.	Evolución de la fracción fenólica y el color de los vinos durante la conservación en botella.....	211

IV.3.2.	Evolución de la fracción aromática de los vinos durante la conservación en botella.	217
IV.3.3.	Valoración de los vinos durante la conservación en botella.	229
V.	CONCLUSIONES	233
VI.	ANEXOS.	237
ANEXO I.	Hojas de análisis empleadas en el control de maduración.	237
ANEXO II.	Ficha de cata empleada en los análisis sensoriales.	241
ANEXO III.	Composición aromática de los mostos. Evolución durante la maduración.	243
ANEXO IV.	Composición aromática de los vinos elaborados con maceración en frío prefementativa.	267
ANEXO V.	Composición aromática de los vinos elaborados con adición de enzimas.	273
ANEXO VI.	Composición aromática de los vinos de la variedad Tempranillo elaborados con las distintas técnicas. Evolución en botella.	279

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Fecha de envero para cada variedad estudiada.	59
Tablas 2. Valores de la pendiente del índice de maduración industrial para cada toma de muestra y variedad.	65
Tablas 3. Valores de la pendiente del índice de maduración fenólica para cada toma de muestra y variedad.	74
Tabla 4. Compuestos aromáticos determinados en los mostos, junto con sus descriptores aromáticos y sus umbrales de percepción.	77
Tablas 5. Valores de la pendiente del índice de maduración aromática para cada toma de muestra y variedad.	83
Tabla 6. Resumen de las fechas óptimas de vendimia de todas las variedades desde los distintos puntos de vista.	84
Tabla 7. Resultado del análisis de factores por componentes principales.	95
Tabla 8. Parámetros generales de los vinos obtenidos para la variedad Tempranillo.	98
Tabla 9. Parámetros generales de los vinos obtenidos para la variedad Syrah.	99
Tabla 10. Características principales del mosto empleado.	115
Tabla 11. Parámetros generales de los mostos testigo (T), y los sometidos a maceración en frío (MF).	125
Tabla 12. Parámetros generales de los vinos testigo (T), y los sometidos a maceración en frío (MF).	126
Tabla 13. Composición fenólica de los vinos testigo (T), y los sometidos a maceración en frío (MF).	129
Tabla 14. Características cromáticas de los vinos testigo (T), y los sometidos a maceración en frío (MF).	130
Tabla 15. Compuestos aromáticos generados durante la fermentación, y determinados en los vinos.	133

Tabla 16. Características de la resina de acidificación.	151
Tabla 17. Características generales del mosto empleado.	154
Tabla 18. Características generales del vino empleado.....	155
Tabla 19. Características generales del vino antes y después del tratamiento por intercambio iónico.....	162
Tabla 20. Composición fenólica del vino antes y después del tratamiento por intercambio iónico.....	168
Tabla 21. Características cromáticas del vino antes y después del tratamiento por intercambio iónico.....	168
Tabla 22. Composición en cationes del vino antes y después del tratamiento por intercambio iónico.....	168
Tabla 23. Características generales del mosto antes y después del tratamiento por intercambio iónico.....	171
Tabla 24. Composición fenólica del mosto antes y después del tratamiento por intercambio iónico.....	173
Tabla 25. Tabla comparativa de pérdida de compuestos fenólicos en vino y mosto tras el tratamiento por intercambio iónico.	173
Tabla 26. Contenido en cationes del mosto antes y después del tratamiento por intercambio iónico.....	174
Tabla 27. Comparativa de las características generales de los vinos obtenidos mediante intercambio iónico prefermentativo o adición de ácido tartárico.....	176
Tabla 28. Comparativa de la composición fenólica de los vinos obtenidos mediante intercambio iónico prefermentativo y adición de ácido tartárico.....	177
Tabla 29. Comparativa en el color de los vinos obtenidos mediante intercambio iónico prefermentativo y adición de ácido tartárico.	177
Tabla 30. Resultados de los test de estabilidad tartárica para los diferentes vinos.	179
Tabla 31. Resultados del test de estabilidad oxidativa para los diferentes vinos.....	180
Tabla 32. Características principales del mosto empleado.....	187
Tabla 33. Caracterización de los preparados enzimáticos comerciales.	188

Tabla 34. Parámetros generales de los vinos testigo (T) y los adicionados con enzima.....	193
Tabla 35. Composición fenólica de los vinos testigo (T) y los adicionados con enzima.....	194
Tabla 36. Características cromáticas de los vinos testigo (T) y los adicionados con enzima.	195
Tabla 37. Diferencias de color obtenidas para las distintas variedades de uva y preparados enzimáticos comerciales.....	196
Tabla 38. Compuestos aromáticos generados durante el envejecimiento en botella y determinados en los vinos.....	218

LISTA DE FIGURAS

Fig 1. Consumo per cápita de vino en España (L/persona y año) en los últimos 20 años.	3
Fig 2. Variación en el consumo por tipos de vino en los últimos años.....	3
Fig 3. Exportaciones españolas de vino, en términos de valor y volumen, en los últimos años.....	5
Fig 4. Variación en el volumen de vino exportado en los últimos diez años, por tipos (Datos de la FEV).....	5
Fig 5. Evolución en las ventas del vino de Jerez, tanto nacional como exportación (Datos del Consejo Regulador).....	6
Fig 6. Distribución de la superficie plantada de uva tinta en la provincia de Cádiz.	11
Fig 7. Estructura de la baya.....	14
Fig 8. Estructura del hollejo.....	15
Fig 9. Detalle del período de envero. Variedad Syrah.....	17
Fig 10. Evolución del peso, azúcar y acidez durante la maduración (G.Troost).....	18
Fig 11. Clasificación de los compuestos fenólicos	22
Fig 12. Estructura química de los ácidos fenoles.....	23
Fig 13. Estructura química de los estilbenos.....	24
Fig 14. Estructura química de los flavonoles.....	24
Fig 15. Estructura química de los flavonoles.....	25
Fig 16. Estructura química de los antocianos.....	26
Fig 17. Estructura química de los monómeros de flavanol.....	27
Fig 18. Estructura química de los polímeros flavonoles o taninos.....	27
Fig 19. Factores que influyen en la acumulación de antocianos en el grano de uva.....	30
Fig 20. Degradación de carotenoides en la uva, formación de C9, C10, C11 y C13 norisoprenoides.....	36
Fig 21. Esquema de la finca donde se realizó el control de maduración.....	42

Fig 22. Temperaturas máximas, mínimas y medias registradas en el marco de Jerez en la época de muestreo.	43
Fig 23. Detalle del marcaje de cepas para la toma de muestra.	44
Fig 24. Detalle de cómo realizar el muestreo.	45
Fig 25. Pruebas de molturación realizadas con distintos instrumentos.	48
Fig 26. Agitador orbital empleado en los ensayos de extracción.	48
Fig 27. Colector múltiple para la extracción en fase sólida.	54
Fig 28. Equipo GC-MS Voyager del SCCYT de la Universidad de Cádiz.	56
Fig 29. Sala de catas del CAIV (Puerto Real, Cádiz).	57
Fig 30. Evolución del °Be durante el período estudiado.	61
Fig 31. Evolución de la acidez total durante el período estudiado.	61
Fig 32. Evolución del pH durante el período estudiado.	62
Fig 33. Evolución del peso medio del grano durante el período estudiado.	62
Fig 34. Evolución del índice de maduración industrial durante el período estudiado.	64
Fig 35. Evolución del IPT durante el período estudiado.	66
Fig 36. Evolución del contenido en taninos durante el período estudiado.	67
Fig 37. Evolución del contenido en antocianos durante el período estudiado.	67
Fig 38. Evolución de la intensidad colorante durante el período estudiado.	68
Fig 39. Evolución del tinte durante el período estudiado.	68
Fig 40. Evolución de los parámetros del método de Saint-Criq y Glories para la variedad Tempranillo en el período estudiado.	71
Fig 41. Evolución de los parámetros del método de Saint-Criq y Glories para la variedad Syrah en el período estudiado.	71
Fig 42. Evolución del índice de maduración fenólica de todas las variedades durante el período estudiado.	73
Fig 43. Evolución del contenido en compuestos C6 durante el período estudiado.	78
Fig 44. Evolución del contenido en derivados fenólicos durante el período estudiado.	78
Fig 45. Evolución del contenido en terpenos durante el período estudiado.	79
Fig 46. Evolución del contenido en noirsoprenoides durante el período estudiado.	79

Fig 47. Evolución del contenido en otros compuestos aromáticos durante el período estudiado.	80
Fig 48. Evolución del índice de maduración fenólica de todas las variedades durante el período estudiado.	82
Fig 49. Evolución de los compuestos aromáticos libres en la variedad Tempranillo.....	86
Fig 50. Evolución de los compuestos aromáticos glicosilados en la variedad Tempranillo.....	86
Fig 51. Evolución de los compuestos aromáticos libres en la variedad Syrah.....	87
Fig 52. Evolución de los compuestos aromáticos glicosilados en la variedad Syrah.....	87
Fig 53. Evolución de los compuestos aromáticos libres en la variedad Merlot.	88
Fig 54. Evolución de los compuestos aromáticos glicosilados en la variedad Merlot.....	88
Fig 55. Evolución de los compuestos aromáticos libres en la variedad Cabernet.	89
Fig 56. Evolución de los compuestos aromáticos glicosilados en la variedad Cabernet.....	89
Fig 57. Evolución de los compuestos aromáticos libres en la variedad Tintilla.....	90
Fig 58. Evolución de los compuestos aromáticos glicosilados en la variedad Tintilla.	90
Fig 59. Evolución del factor F1 para todas las variedades en las distintas tomas de muestra. ..	97
Fig 60. Evolución del factor F2 para todas las variedades en las distintas tomas de muestra. ..	97
Fig 61. Evolución del factor F3 para todas las variedades en las distintas tomas de muestra....	98
Fig 62. Ajuste de los contenidos polifenólicos y los datos de color obtenidos en los vinos con respecto a los determinados en los mostos, para la variedad Tempranillo.	100
Fig 63. Ajuste de los contenidos polifenólicos y los datos de color obtenidos en los vinos con respecto a los determinados en los mostos, para la variedad Syrah.	101
Fig 64. Ajuste de los compuestos aromáticos analizados en los vinos con respecto a los determinados en los mostos, para la variedad Tempranillo.	102
Fig 65. Ajuste de los compuestos aromáticos analizados en los vinos con respecto a los determinados en los mostos, para la variedad Syrah.....	103
Fig 66. Análisis sensorial de los vinos de la variedad Tempranillo elaborados con uvas vendimiadas a diferentes estados de madurez.....	106
Fig 67. Análisis sensorial de los vinos de la variedad Syrah elaborados con uvas vendimiadas a diferentes estados de madurez.....	107

Fig 68. Resolución OENO 12/2005. Maceración prefermentativa en frío para la elaboración de los vinos tintos.....	110
Fig 69. Equipo ViniTest para la determinación de azúcares y ácido málico.....	118
Fig 70. Espacio colorimétrico CIELab.....	122
Fig 71. Extracción de polifenoles totales durante la etapa de maceración en frío (MF) y maceración convencional (MC).....	127
Fig 72. Extracción de taninos durante la etapa de maceración en frío (MF) y maceración convencional (MC).....	128
Fig 73. Extracción de antocianos durante la etapa de maceración en frío (MF) y maceración convencional (MC).....	128
Fig 74. Desplazamiento de las coordenadas a^* y b^* en el plano color a consecuencia de la maceración prefermentativa en frío (MF).....	131
Fig 75. Tonos aproximados correspondientes a los distintos valores de $h_{a,b}^*$	131
Fig 76. Perfil aromático de los vinos de la variedad Tempranillo (MF).....	134
Fig 77. Perfil aromático de los vinos de la variedad Merlot (MF).....	135
Fig 78. Perfil aromático de los vinos de la variedad Syrah (MF).....	135
Fig 79. Análisis sensorial de los vinos de la variedad Tempranillo (MF).....	138
Fig 80. Análisis sensorial de los vinos de la variedad Merlot (MF).....	139
Fig 81. Análisis sensorial de los vinos de la variedad Syrah (MF).....	139
Fig 82. Resolución OENO 6/76: Tratamiento con intercambiadores de iones.....	143
Fig 83. Reglamento OENO 1/93: Estabilización tartárica por tratamiento con intercambiador de cationes.....	144
Fig 84. Detalle del dispositivo experimental empleado en los ensayos de intercambio iónico.....	154
Fig 85. Depósitos empleados en la clarificación de los vinos.....	157
Fig 86. Curvas de elución de pH en vino tinto para tres ciclos consecutivos.....	162
Fig 87. Curvas de elución del IPT en vino tinto para tres ciclos consecutivos.....	163
Fig 88. Curvas de elución de Antocianos en vino tinto para tres ciclos consecutivos.....	164
Fig 89. Curvas de elución de Taninos en vino tinto para tres ciclos consecutivos.....	164

Fig 90. Curvas de elución del Tinte en vino tinto para tres ciclos consecutivos.....	166
Fig 91. Curvas de elución de la Intensidad Colorante en vino tinto para tres ciclos consecutivos.	166
Fig 92. Curvas de elución de pH en mosto tinto para tres ciclos consecutivos.....	170
Fig 93. Curvas de elución del IPT en mosto tinto para tres ciclos consecutivos.....	172
Fig 94. Curvas de elución de Antocianos en mosto tinto para tres ciclos consecutivos.....	172
Fig 95. Curvas de elución de Taninos en mosto tinto para tres ciclos consecutivos.	173
Fig 96. Evolución de la Intensidad colorante de los mostos a distintos pH, durante el encubado (E), la fermentación alcohólica (FA), y la fermentación maloláctica (FML).	175
Fig 97. Evolución del Tinte de los mostos a distintos pH, durante el encubado (E), la fermentación alcohólica (FA), y la fermentación maloláctica (FML).	175
Fig 98. Desplazamiento en el plano color a causa del tratamiento por intercambio iónico (I.I.) y de la adición de ácido tartárico (TH2).	178
Fig 99. Análisis sensorial de los vinos elaborados mediante intercambio iónico prefermentativo.....	181
Fig 100. Análisis sensorial de los vinos elaborados mediante intercambio iónico postfermentativo.....	182
Fig 101. Análisis sensorial de los vinos elaborados mediante adición de ácido tartárico.	182
Fig 102. Desplazamiento de las coordenadas a* y b* en el plano color a consecuencia de la adición de enzimas.....	196
Fig 103. Perfil aromático de los vinos de la variedad Tempranillo (Enzimas)	198
Fig 104. Perfil aromático de los vinos de la variedad Merlot (Enzimas)	198
Fig 105. Perfil aromático de los vinos de la variedad Syrah (Enzimas).	199
Fig 106. Análisis sensorial de los vinos de la variedad Tempranillo (Enzimas).....	201
Fig 107. Análisis sensorial de los vinos de la variedad Merlot (Enzimas).	201
Fig 108. Análisis sensorial de los vinos de la variedad Syrah (Enzimas).	202
Fig 109. Evolución del IPT de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella. ..	211
Fig 110. Evolución del contenido en Taninos de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.	212

Fig 111. Evolución del contenido en Antocianos de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.	212
Fig 112. Evolución del Tinte de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.	214
Fig 113. Evolución de la Intensidad Colorante de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.	214
Fig 114. Evolución del parámetro “L” de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.	215
Fig 115. Evolución del parámetro “a [*] ” de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.	215
Fig 116. Evolución del parámetro “b [*] ” de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.	216
Fig 117. Evolución de los alcoholes C6 de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.	221
Fig 118. Evolución del alcohol de feniletilo de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.	221
Fig 119. Evolución del alcohol bencílico de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.	222
Fig 120. Evolución de los fenoles volátiles de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.	222
Fig 121. Evolución del acetaldehído de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.	223
Fig 122. Evolución del benzaldehído de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.	223
Fig 123. Evolución del grupo de terpenos denominado como “Terpenos A” durante los 12 meses de permanencia en botella.	224
Fig 124. Evolución del grupo de terpenos denominado como “Terpenos B” durante los 12 meses de permanencia en botella.	224
Fig 125. Evolución del grupo de norisoprenoides denominado como “Norisoprenoides A” durante los 12 meses de permanencia en botella.	225

Fig 126. Evolución del grupo de norisoprenoides denominado como “Norisoprenoides B” durante los 12 meses de permanencia en botella.	225
Fig 127. Evolución del grupo de ésteres denominado como “Ésteres A” durante los 12 meses de permanencia en botella.	226
Fig 128. Evolución del grupo de ésteres denominado como “Ésteres B” durante los 12 meses de permanencia en botella.	226
Fig 129. Evolución del succinato de dietilo durante los 12 meses de permanencia en botella.	227
Fig 130. Análisis sensorial de los distintos vinos tras el embotellado.	229
Fig 131. Análisis sensorial de los distintos vinos tras 3 meses de permanencia en botella.	230
Fig 132. Análisis sensorial de los distintos vinos tras 6 meses de permanencia en botella.	230

I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El vino es uno de los productos gastronómicos más antiguos, admirados y celebrados de la cultura mediterránea. Hoy en día, está recogido como uno de los alimentos opcionales dentro de pirámide de la alimentación que propone la Guía de la Alimentación Saludable de la Sociedad Española de Nutrición Comunitaria (SENC, 2004), ya que no sólo forma parte de la dieta mediterránea, sino que, además, estudios científicos avalan que su consumo moderado puede tener efectos beneficiosos para la salud. Así, es una de las bebidas alcohólicas de mayor producción y consumo del mundo, alcanzando una producción total de alrededor de 270 millones de hectolitros (OIV, 2008).

La vitivinicultura de la Unión Europea (UE) lidera el mercado mundial del vino en sus diferentes aspectos. Según datos de la comisión europea, los viñedos de la UE representan un 45% de las superficies vitícolas mundiales, elaborándose alrededor del 65% del total de la producción mundial del vino, y acaparando en torno al 60% del total del consumo mundial de vino. Asimismo, la UE lidera también los intercambios comerciales, siendo a la vez el primer exportador mundial (alrededor del 75% del total) y el principal mercado de importación (en torno al 65% del total). España es un país de fuerte tradición en la elaboración y consumo de vino, liderando junto con Francia e Italia la actividad sectorial a escala internacional, contando con la mayor superficie de viñedos para vinificación del mundo, y situándose como tercer productor por detrás de Francia e Italia, debido a que el rendimiento medio por hectárea del viñedo español es sensiblemente inferior al francés o italiano.

A lo largo de los últimos años el sector vitivinícola español ha experimentado importantes cambios, especialmente a partir de su incorporación al mercado común europeo. El exceso de producción frente a una tendencia a la disminución del consumo y la aparición de un nuevo mercado, caracterizado por la exigencia de una mayor calidad por parte del consumidor, han

ido conduciendo al sector a un proceso de ajustes en la línea de tratar de lograr un mejor equilibrio entre oferta y demanda y una orientación a una producción cada vez de mayor calidad, tradicionalmente con menores problemas de excedentes que el vino de mesa. Así, en los últimos años se está realizando un apreciable esfuerzo inversor e innovador en aras de mejorar la producción y calidad de los vinos, lo que se ha reflejado en un incremento apreciable de sus ventas, especialmente en los mercados exteriores.

Según los datos del Fondo Español de Garantía Agraria (FEGA), la producción de vino y mosto en España se cifró para la campaña 2007/2008 a 44,36 millones de hectolitros, de los que más de 39 corresponden a vino y 5 millones corresponden a mostos. De los 39 millones de vino, 13,3 millones corresponden a vinos de calidad amparados por alguna denominación de origen, lo que representa un 30 % de la producción vinícola total, con un incremento de un 8 % sobre los elaborados en la campaña 2006/2007. Los vinos de mesa con indicación geográfica y Vinos de la Tierra representan 4,09 millones de hectolitros que supone un incremento de un 60 % respecto a las cifras anteriores y 21,7 millones de hectolitros son vinos de mesa sin indicación geográfica, que han aumentado solamente un 1,4 %.

Según datos de la Federación Española del Vino (FEV, 2008), en los últimos años se ha producido un descenso progresivo en el consumo per cápita de vino en España (Fig. 1) debido, fundamentalmente a la pérdida de consumo en el canal extradoméstico, tanto en vinos de calidad como de mesa, y en menor medida al descenso del consumo de vinos de mesa en el hogar. El único dato positivo en este sentido se registra en el aumento del consumo de vinos de calidad en los hogares (Fig. 2).

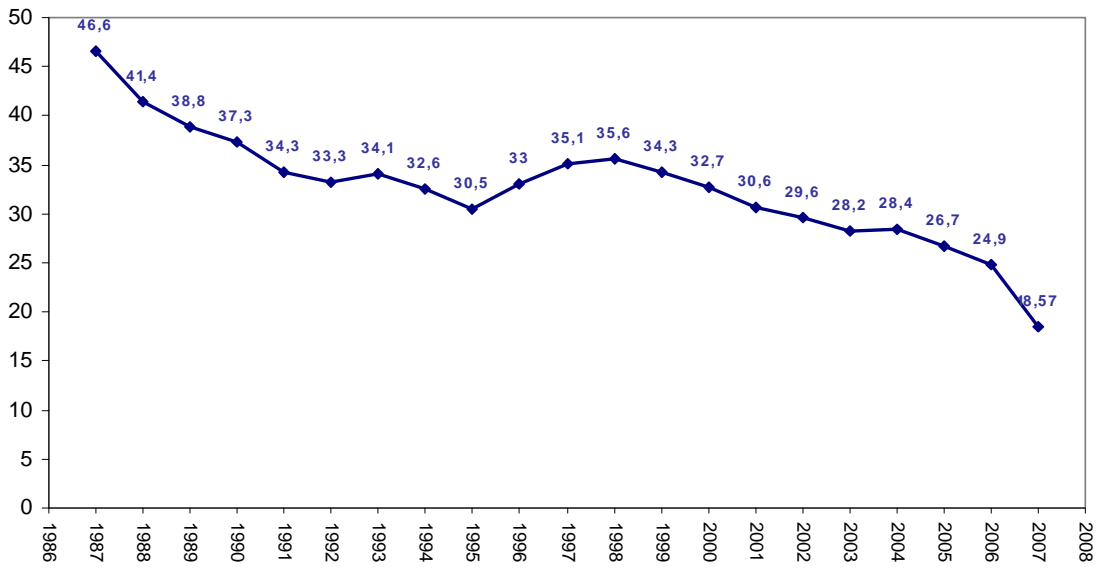


Fig 1. Consumo per cápita de vino en España (L/persona y año) en los últimos 20 años.

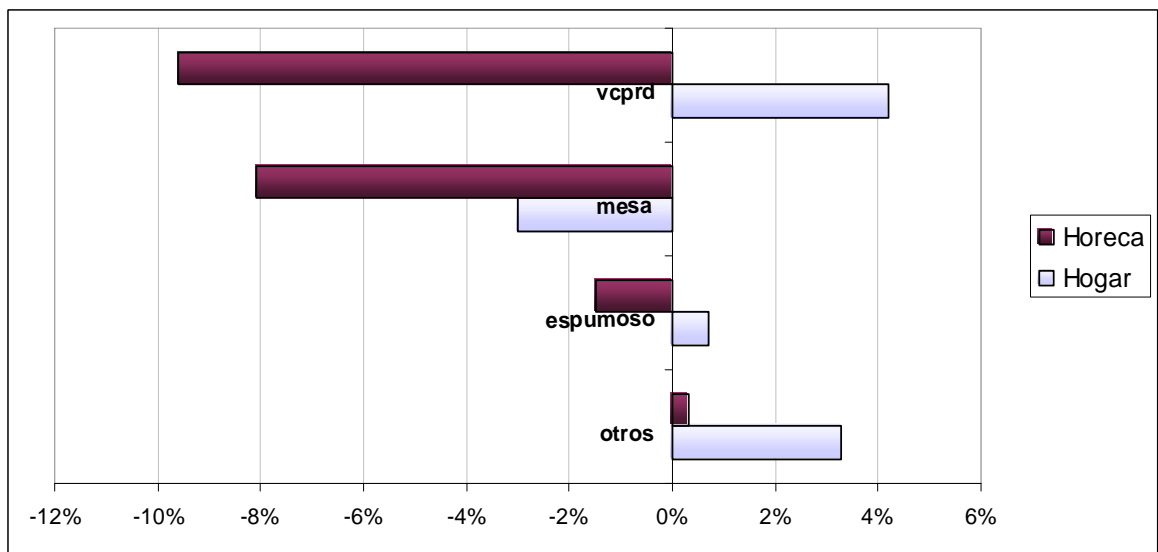


Fig 2. Variación en el consumo por tipos de vino en los últimos diez años.
Horeca: hostelería, restauración y catering.

En lo que se refiere al año 2007, en los hogares españoles, hasta el mes de noviembre el consumo cayó de nuevo un 4,2 %. Esto es debido al continuado descenso en el consumo de vino de mesa (-11,2%), que no llega a compensarse por el aumento, de nuevo significativo en el consumo de “vinos de calidad producidos en regiones determinadas” (vcprd) (10,6%) y un pequeño aumento en el sector de los espumosos, con un 2,6%. A pesar de este descenso, el gasto aumentó ligeramente debido precisamente a este aumento en el consumo de vinos de calidad.

En lo que a exportaciones se refiere (Fig. 3), España lleva ya dos años en los que las cifras del Ministerio de Agricultura muestran que se exporta más de lo que se consume interiormente. Tras el fuerte empuje que para las exportaciones, principalmente de granel, supusieron las cortas cosechas francesa e italiana en 2002 y 2003, España ha conseguido mantener el volumen total exportado por encima de los 15 millones de hectolitros. Que tales exportaciones no hayan caído al recuperarse las producciones de nuestros vecinos se ha debido al fuerte crecimiento de ventas de granel a mercados como Rusia y Angola. Y si al mantenimiento del granel en niveles superiores a los que pudieran haberse esperado, se suma la buena marcha de los vinos envasados, conseguimos no sólo mantener el volumen en niveles razonables, sino también mejorar el valor medio de las exportaciones y crecer con fuerza en la facturación exterior total. En términos de valor —pasando ya a los datos de Aduanas— alcanzamos en 2008 los 1.837 millones de euros, con un crecimiento del 12,6% con respecto a 2006, con una subida del 9,4 % en volumen, tras el ligero descenso que había sufrido en los dos años anteriores.

Si analizamos los datos en los últimos diez años, el volumen total de vino exportado ha aumentado en un 100%, y su precio en un 87 %. Sin embargo, la evolución no ha sido igual para las distintas categorías. En la Fig. 4 podemos observar el incremento en tantos por ciento del volumen exportado y su valor por tipos de vino en los últimos diez años.

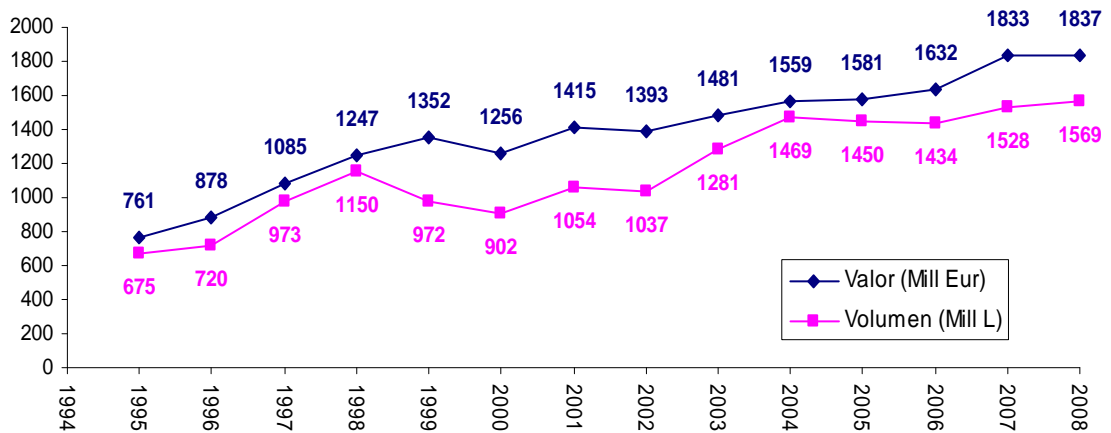


Fig 3. Exportaciones españolas de vino, en términos de valor y volumen, en los últimos años.

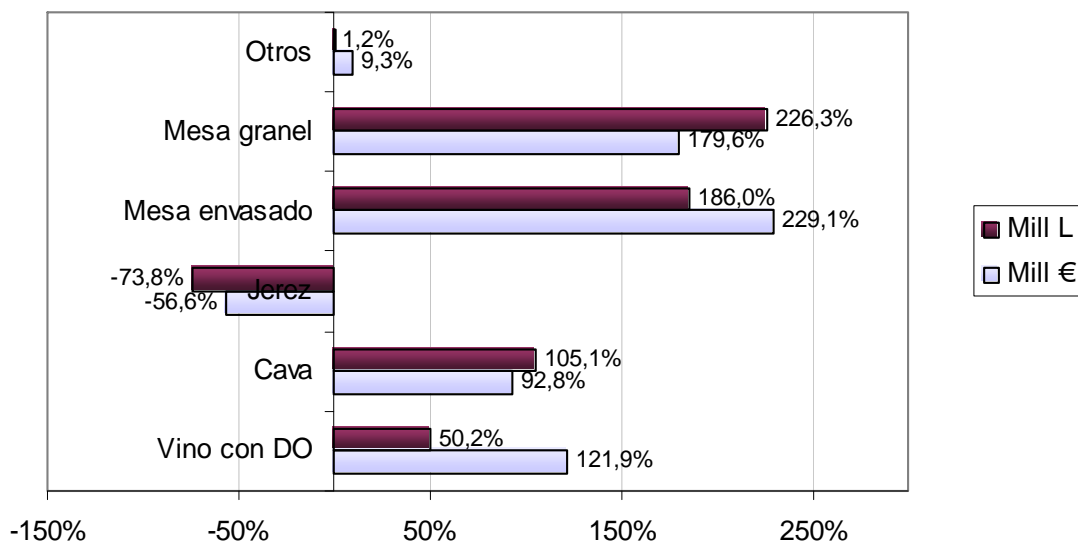


Fig 4. Variación en el volumen de vino exportado en los últimos diez años, por tipos (Datos de la FEV).

Es significativo el descenso en la exportación de vinos de Jerez, que ha sido constante en los últimos años (Fig. 5). Es un descenso que se produce a nivel internacional desde los años 80, pasando las preferencias actuales del consumidor por vinos de mayor juventud y menor graduación alcohólica.

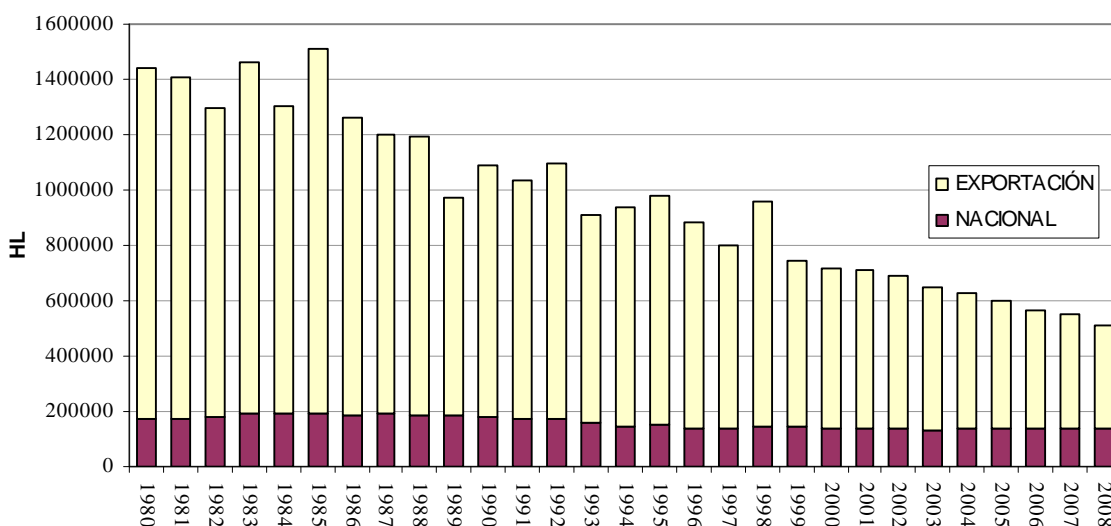


Fig 5. Evolución en las ventas del vino de Jerez, tanto nacional como exportación (Datos del Consejo Regulador).

El resto de tipos de vino, en general, ha experimentado un incremento positivo tanto en el volumen como en el valor económico de la exportación. Así, nos encontramos un aumento significativo de alrededor del 100 % en ambos parámetros en el cava, y también importante en los vinos con denominación de origen, con especial atención al valor económico de los mismos, cuyo aumento ha superado con creces al del volumen, lo que quiere decir que se ha revalorizado significativamente el valor medio de exportación, en casi un 50 %.

Sin embargo, han sido sin duda los vinos de mesa los que han sufrido el aumento más espectacular en los últimos años. En el caso del granel, se ha triplicado su volumen y su valor ha sido de casi tres veces más. No obstante, esta tendencia parece haber cambiado, ya que en

los dos últimos años las cifras han resultado ser negativas (-10 y -4% respectivamente en volumen de exportación). En el caso del envasado, el volumen apenas ha sido el triple, pero el precio ha aumentado más de tres veces, siendo el producto que mejor ha evolucionado en términos económico en el período de tiempo estudiado. Dentro de este grupo, se encuentran los denominados “Vinos de la Tierra”, que actualmente suponen un 10 % de la producción total de vino en España (datos referidos a la campaña 2007), cifra que va en aumento y que supone un 60% más que en cifras de la campaña anterior.

Los “Vinos de la Tierra” están reconocidos por los Consejos Reguladores dado su carácter, su valor e importancia en volúmenes de producción y calidad. Están sometidos a normas más flexibles en cuestiones tales como variedades de uva, producción máxima o rendimiento, por lo que los productores trabajan con mayor libertad, resaltando su originalidad y sus precios altamente competitivos. Además, se pueden incluir etiquetas y contraetiquetas con datos referentes la añada, variedad de uva, elaboración y envejecimiento, con lo que se proyecta al consumidor una imagen de alta calidad, similar a la de los vinos elaborados bajo denominación de origen. Así, un gran número de pequeños productores están orientando su producción hacia estos vinos, que pueden expresar su propia personalidad, diversificando el mercado y permitiendo al consumidor escoger dentro de una amplia gama de sabores y sensaciones.

El marco geográfico de la zona de producción de Jerez se encuentra enclavado en el cuadrante noroccidental de la provincia de Cádiz, ocupando también algunos terrenos colindantes de la provincia de Sevilla. La zona de producción está compuesta por terrenos ubicados en un conjunto de términos municipales alrededor del triángulo Jerez de la Frontera-Sanlúcar de Barrameda-El Puerto de Santa María. El río Guadalquivir limita la zona Noroeste y el Guadalete la atraviesa. El Marco de Jerez se caracteriza por la producción de vinos generosos de elevada graduación alcohólica elaborados a partir de una sola variedad de uva, la Palomino Fino, por lo que esta variedad alcanza más del 95 % de la superficie total del

viñedo¹. La baja latitud de la zona donde se enclava determina que su clima sea cálido y con veranos secos. La pluviometría alcanza de media unos 600 mm que caen en su mayor parte entre los meses de octubre a mayo. El tipo de suelo característico de esta zona es el denominado "albariza", que son unas margas blandas de color blanco, que afloran en colinas con un 10-15% de pendiente, conformando un paisaje característico. Todas estas características hacen que esta variedad esté perfectamente adaptada a la zona.

No obstante, esto no ha sido siempre así. De hecho, las referencias de autores como Boutelou o Rojas Clemente definen a la zona con una gran capacidad para la producción de los más variados y cualificados vinos: desde los “corpulentos y densos tintos a los blancos pálidos y aromáticos de manzanilla”. Los viñedos estaban constituidos por un gran número de variedades de vid, como así había sido desde los inicios de la viticultura de la zona. Sin embargo, a partir del siglo XVII, debido a ciertos cambios técnicos y socioeconómicos, se produce un cambio en la zona de Sanlúcar de Barrameda, con la implantación de la variedad de uva blanca Listán, que se expande al viñedo jerezano como Palomino, lo que va estableciendo un cambio estructural en todo el marco durante el siglo XIX.

El descenso en el consumo y la venta experimentado en el Marco de Jerez ha llevado en los últimos años a una reducción importante de la superficie plantada en busca de alcanzar un equilibrio entre producción y ventas, pasando de una superficie total de entorno a las 23.000 Ha a mediados de los 70 a una superficie actual de entorno 10.500 Ha.

Todo esto hace pensar en la búsqueda de alternativas de producción en la zona que satisfagan las demandas actuales del mercado y alivien las dificultades de comercialización. Así, una tierra tradicionalmente de vinos generosos, ha visto cómo en la última década han irrumpido con fuerza los vinos blancos jóvenes. Sin embargo no es hasta 2003 que los “Vinos de la Tierra de Cádiz” se encuentran entre los Vinos de la Tierra reconocidos en Andalucía

¹ García de Luján, A (1997). La Viticultura del Jerez. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid, España.

(Real Decreto 1126/2003 de 5 de septiembre por el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación; BOE nº228, de 23 de septiembre de 2003).

Así, en la página web de la Consejería de Agricultura y Pesca de la Junta de Andalucía, se puede acceder al pliego de condiciones aprobado en 2005 (Orden del Consejero de Agricultura y Pesca de 29 abril de 2005). En dicho pliego se recogen tanto las características como los requisitos de producción, elaboración y comercialización que deben cumplir estos vinos para estar protegidos con la mención de “Vinos de la Tierra de Cádiz”.

Dicha mención comprende los términos municipales de Arcos de la Frontera, Chiclana de la Frontera, Chipiona, El Puerto de Santa María, Jerez de la Frontera, Prado del Rey, Puerto Real, Rota, Sanlúcar de Barrameda, Trebujena, Olvera, Setenil, Villamartín, Bornos, y San José del Valle, y establece como variedades de uva autorizadas las blancas Garrido, Palomino, Chardonnay, Moscatel, Mantúa, Perruno, Macabeo, Sauvignon Blanc y Pedro Ximénez, y las tintas Tempranillo, Syrah, Cabernet Sauvignon, Garnacha Tinta, Monastrell, Merlot, Tintilla de Rota, Petit Verdot y Cabernet franc.

Aunque es bastante difícil estimar el volumen de Vinos de la Tierra de Cádiz producidos en la zona en los últimos años, debido al gran número de bodegas y cooperativas que elaboran este tipo de productos y que se encuentran fuera del Marco, según datos del Consejo Regulador, basados en las bodegas inscritas que destinan parte de su producción a dicha actividad, aproximadamente desde el año 2002 hasta 2006 el volumen de vinos de la Tierra de Cádiz se había incrementado en un 132%, frente al descenso del 4% que había sufrido la producción de vinos de Jerez en la misma fecha. A pesar de ser un dato importante, la producción de dichos vinos sólo supone un 9% de la producción total frente al 67% de la producción de vinos de Jerez. Sin embargo, dicho volumen, junto con el aumento de la producción de vinagre, está proporcionando una buena salida a la producción de la zona. Y, aunque todavía queda mucho camino por recorrer, sobre todo en lo que a la calidad de los

“Vinos de la Tierra de Cádiz” se refiere, algunos de estos vinos han alcanzado gran fama en España y empiezan a atraer la curiosidad de otros consumidores fuera de nuestras fronteras.

Por otra parte, Andalucía es una de las zonas que en los últimos años está sufriendo una reconversión de su viñedo, sustituyendo ciertas variedades por otras tintas de alta calidad adecuadas a la climatología de la zona, con el objetivo de adaptarse las nuevas tendencias del mercado. A pesar de la poca tradición en el cultivo de variedades tintas, en los últimos 5 años la superficie de cultivo de variedades tintas se ha multiplicado casi por 20 (Consejería de Agricultura y Pesca, 2006). En concreto, Cádiz y Córdoba son las provincias andaluzas que más ayudas han recibido para reconvertir los viñedos y apostar por variedades menos excedentarias (Consejería de Agricultura y Pesca, 2008).

En la provincia de Cádiz existe actualmente un viñedo incipiente de variedades tintas que cuenta de momento con unas 500 Ha, distribuidas como se recoge en la Fig. 6. Como no hay antecedentes significativos en la zona, se están estudiando las variedades y técnicas de cultivo más adecuadas para la obtención de productos de elevada aceptación y calidad.

Debido a los hábitos actuales de consumo dentro de nuestro país así como en el ámbito internacional, existe un aumento en la comercialización de vinos tintos, con una creciente demanda de vinos tintos de mayor intensidad aromática y un carácter varietal más acentuado. Así, se valoran los vinos equilibrados, de variedades características y con colores de juventud.

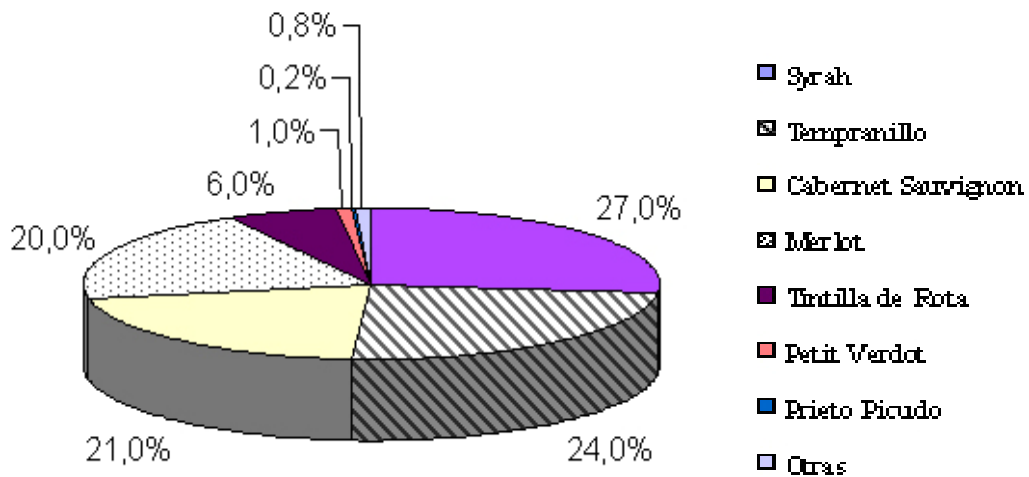


Fig 6. Distribución de la superficie plantada de uva tinta en la provincia de Cádiz.

Tradicionalmente ha existido la idea de la dificultad de producir vinos tintos de calidad en zonas de clima cálido, debido entre otros factores a las consecuencias que pueden tener en la producción de uva tinta las condiciones climáticas, con una maduración más acusada y más rápida que en otras zonas, así como los problemas que puedan plantearse en diversas etapas de elaboración de vinos, y en la obtención de la adecuada estabilidad de los productos. Sin embargo, es este un hándicap que se está superando en muchas zonas, seleccionando los terrenos y las variedades de uva más adecuadas en cada caso y llevando a cabo las técnicas de cultivo y el proceso de vinificación que proporcione el producto deseado. Cualquier valor añadido que se le pueda conferir al vino tinto andaluz, facilitará su entrada en el amplio y complicado mercado de este tipo de vinos.

El objetivo principal de las tecnologías empleadas durante la vinificación se centra en extraer de forma efectiva los compuestos fenólicos responsables del color y la estructura de los vinos tintos, así como los compuestos responsables de su aroma. El primer factor determinante es la calidad de la materia prima. El estado de madurez de la uva es el que va a

determinar el contenido potencial en estas sustancias. Después, diversos factores van a controlar su extracción. En medio acuoso van a difundir fácilmente los compuestos responsables del aroma y los antocianos. Sin embargo, los taninos requieren presencia de etanol en el medio para facilitar su extracción. A su vez, el pH y la temperatura del medio también influirán en el contenido total y la estabilidad de los compuestos solubilizados. Una vez obtenido el vino, es muy importante conservar estos compuestos tras la clarificación y durante su posible permanencia en botella.

Por tanto, el objetivo de la presente tesis doctoral consiste en estudiar las diferentes etapas fundamentales dentro del proceso de elaboración de vinos tintos que puedan conducir en nuestra zona a la obtención de un producto de calidad y competitivo en el mercado actual, adaptando el proceso a las condiciones especiales de la materia prima de partida. En concreto, se ha estudiado desde el momento óptimo de vendimia hasta la aplicación de distintas alternativas tecnológicas dentro del proceso de vinificación, con el objeto de incrementar y mejorar la fracción fenólica y la calidad aromática de los vinos tintos obtenidos, buscando los colores vivos y las notas varietales tan apreciadas por el consumidor actual.

II. CONTROL DE MADURACIÓN EN UVA TINTA

II.1. ANTECEDENTES

II.1.1. Estructura y composición de la baya

El racimo de uva se compone de dos partes bien diferenciadas: el raspón, o parte leñosa, y las bayas o granos. Estos se unen al racimo mediante el pedicelo, a través del cual se nutren mediante un sistema vascular compuesto de elementos del xilema y el floema de la planta. Las bayas, a su vez, están formadas por una película exterior, denominada hollejo o piel, una masa que rellena interiormente la baya y de la que se extrae el mosto, conocida como pulpa y, en el centro de la misma, una número variable de semillas o pepitas² (Fig. 7).

Cada una de las partes que integran la baya contribuye de manera diferente a la composición del mosto (y, por tanto, del vino), debido a su diferente naturaleza y composición química. Finalmente, el sistema de prensado y cualquier operación dentro de la etapa prefermentativa van a determinar la fracción de compuestos del hollejo y las pepitas que pasan al mosto y que le confieren sus características definitivas. Así, la mayoría de los antocianos responsables del color, y los aromas y precursores aromáticos de la uva se encuentran en el hollejo, la mayor parte de los azúcares y ácidos están en la pulpa, mientras que en las semillas se encuentran, entre otros, gran parte los taninos responsables de la astringencia de los vinos. Por ello, es muy importante conocer la composición de cada una de ellas y adaptar nuestro sistema de vinificación al tipo de producto deseado³.

² José Hidalgo Togores (2003). Tratado de enología. Vol. I. Ed Mundi-prensa. Madrid.

³ Claude Flanzy (2000). Enología: fundamentos científicos y tecnológicos. AMV Ediciones.

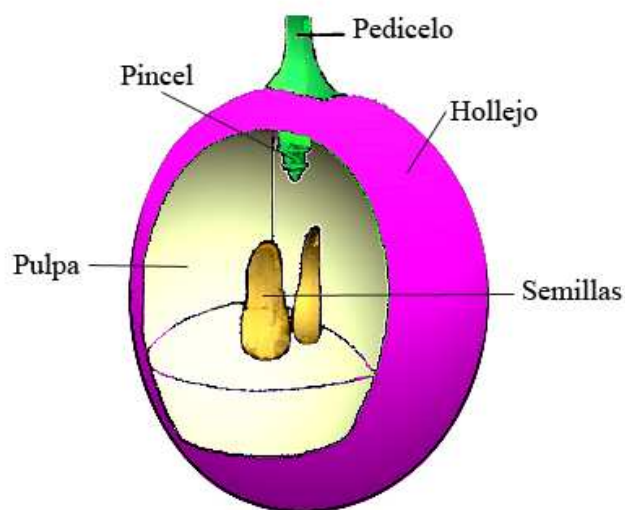


Fig 7. Estructura de la baya.

El hollejo tiene por misión encerrar los tejidos vegetales que contienen las sustancias de reserva que acumula el fruto, proteger las semillas y defender estas estructuras de las agresiones externas. Está formado por 6 a 10 capas de células, sin un límite claro hacia su interior en una zona de transición hacia la pulpa. Respecto al grano de uva, representa una fracción variable que puede variar del 8 al 20 %². Las paredes celulares del hollejo son muy anchas, con más del 3 % de su peso fresco. Entre las paredes celulares de variedades blancas y tintas no existen diferencias significativas en cuanto a estructura y composición, salvo la presencia de antocianos en el caso de las variedades tintas.

La zona más externa se denomina cutícula, con un espesor de 1,5 a 4 micras. Está compuesta de pequeñas células de forma aplastada y en posición tangencial respecto al grano de uva y con paredes celulares muy gruesas y recubierta de una capa cerosa denominada pruina, cuya misión es proteger los granos de uva de las inclemencias meteorológicas, regular la evaporación y ejercer de barrera frente a los microorganismos. Entre sus componentes se encuentra el ácido oleánico, que actúa como factor de crecimiento para las levaduras y puede

pasar al mosto sobre todo en el caso de maceraciones peliculares y en el caso de la etapa de maceración en la elaboración en tinto.

Tras la cutícula, y hacia el interior del grano, el hollejo presenta una segunda zona denominada epidermis, compuesta por dos capas de células alargadas y en posición tangencial, y una tercera zona o hipodermis, de 6 a 8 capas de células, gradualmente de mayor tamaño y cuyas capas más internas se confunden con la pulpa (Fig. 8).

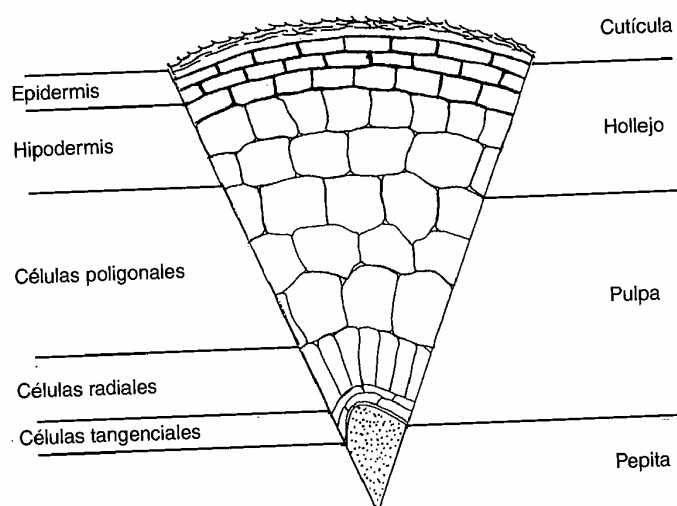


Fig 8. Estructura del hollejo.

Los antocianos se sitúan en las vacuolas o en estructuras especializadas de las células del hollejo (antocianoplastos), siendo las más ricas las que se sitúan en la hipodermis, en las 3 ó 4 primeras capas más cercanas a la epidermis. Los taninos se encuentran en las mismas capas, pudiendo encontrarse libres, combinados con polisacáridos, o inmovilizados dentro de la pared celulosopéptica de las células. La riqueza en polifenoles del hollejo es muy variable, dependiendo de la variedad de uva y el grado de maduración, y puede ir de 12 al 61 % de los polifenoles totales de la uva. Los compuestos aromáticos varietales (terpenos,

norisoprenoides, pirazinas, etc.), se sitúan también normalmente en la hipodermis del hollejo, esta vez en las capas de células situadas más próximas a la pulpa.

Así, en la enología moderna, el hollejo está considerado como la fracción de la uva que contiene los elementos que realmente caracterizan a un vino, a pesar de que estos se encuentran en pequeñas cantidades. Por este motivo, además de su riqueza y calidad, es muy importante el estudio del estado de madurez óptimo para maximizar su concentración, y de las técnicas enológicas que faciliten su extracción dentro del proceso de elaboración.

II.1.2. Evolución de los parámetros generales durante la maduración

La maduración de la uva comprende un gran número de fenómenos fisiológicos y bioquímicos que afectan a múltiples parámetros. Todos estos cambios no ocurren de forma simultánea y están influenciados, además de por la variedad empleada, por factores climáticos y culturales. Tradicionalmente, se ha determinado la fecha de vendimia en base a una serie de parámetros como el peso de la baya y su contenido en azúcares. Es lo que llamamos madurez industrial. Sin embargo, en los últimos años, ha tomado gran importancia el estudio de otro tipo de parámetros, como el contenido en compuestos aromáticos o el material polifenólico que, en definitiva, van a condicionar la calidad de la uva y el tipo de producto a elaborar.

La denominada maduración de la uva puede dividirse en cuatro períodos: el período herbáceo, el envero, la maduración y, en determinados casos, la sobremaduración^{2,3}.

El período herbáceo se encuentra comprendido entre el cuajado o formación del grano hasta el envero. La uva presenta un color verde debido a la clorofila y un tacto consistente. Puede contener entre 15 y 20 g de azúcar por kilo y una cantidad similar de ácidos. Se denomina envero al período en que se produce el cambio en la coloración de la uva (Fig. 9), pasando de verde a amarillo en las variedades blancas y a rojo en las tintas. Puede prolongarse

durante unos quince días hasta que todos los granos han cambiado de color. La uva comienza a engordar y acumular azúcares y materia colorante, fundamentalmente.

La maduración comprende, pues, desde el envero hasta el denominado estado de madurez. Si, una vez alcanzada la madurez del fruto, este permanece durante algún tiempo aún en la cepa, se alimenta de sus reservas, pierde agua y el mosto se concentra. Este período se conoce como sobremaduración.



Fig 9. Detalle del período de envero. Variedad Syrah.

Los fenómenos generales que se producen durante la maduración son los siguientes ^{1,2} (Fig. 10):

- Un engrosamiento del grano, que aumenta progresivamente de peso y volumen hasta unos días antes de la madurez, momento en el que puede comenzar a disminuir hasta la recolección. Esto dependerá fundamentalmente de las condiciones climáticas.

- Una acumulación de azúcares, fundamentalmente en forma de glucosa y fructosa. Estos provienen tanto del acumulo producido en las partes leñosas, como del desarrollo de la fotosíntesis. Además, la planta dispone de diversas vías de formación de azúcares, como la transformación del ácido málico en glucosa. Esta acumulación no es regular ni en los distintos granos, ni dentro de cada uno de ellos, localizándose la zona más azucarada de la pulpa en la periferia.
- Una disminución de la acidez total del mosto, tras haber alcanzado su máximo al llegar al envero. Esta se debe principalmente a la formación de sales, a su combustión durante la respiración, y a la dilución en el grano de uva a medida que este aumenta de volumen. De entre los ácidos presentes en la uva destacamos, por su contenido, el ácido tartárico y el ácido málico, cuya disminución no transcurre de forma paralela, siendo en este último mucho más pronunciada.

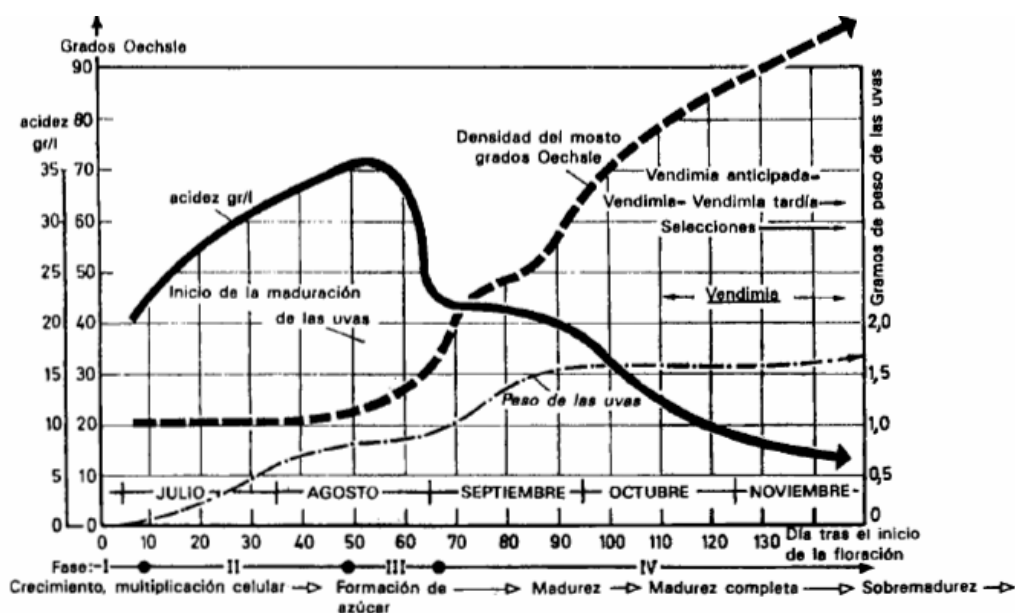


Fig 10. Evolución del peso, azúcar y acidez durante la maduración (G.Troost).

Existen una serie de relaciones que determinan el punto teórico de madurez óptima, denominados índices de maduración, consistentes en ciertas fórmulas que se proponen para estimar desde el punto de vista tecnológico, la madurez industrial de la uva y poder fijar en consecuencia el momento más óptimo para recogerla.

Los denominados índices de maduración externos se basan en el análisis organoléptico del grano de uva. Los índices de maduración físicos determinan cuantitativamente una característica propia de la maduración de la uva, como el color del grano, o el peso del racimo. Los índices de maduración fisiológicos se basan en la determinación de productos formados o desprendidos durante el proceso de maduración, como la desaparición de la clorofila o el análisis de etileno.

Los índices de maduración químicos se basan en la determinación analítica de los compuestos más característicos que aumentan o disminuyen durante el proceso de maduración de la uva, siendo entre ellos los más significativos y fáciles de medir, la riqueza en azúcares y la concentración de ácidos. Generalmente, estos contenidos forman parte de fórmulas empíricas, que calculadas de forma periódica durante la última fase de la maduración, determinan la evolución del índice correspondiente y pueden llegar a definir el estado óptimo de maduración industrial de la vendimia. Son los más empleados. Algunos de ellos son los que siguen:

- Índice de maduración de De Cillis y Odifredi:

$$\frac{\text{Azúcares (g/100 cc mosto)}}{\text{Acidez total (g/L en ácido tartárico)}}$$

- Índice de Baragiola y Scuppli:

$$\frac{\text{Acidez tartárica (g/L ácido tartárico)}}{\text{Acidez total /g/L en ácido tartárico}}$$

- Índice de maduración de Goded:

$$\frac{\text{Densidad del mosto}}{\text{Acidez total (g/L en ácido tartárico)}}$$

No obstante, los criterios tradicionales a la hora de decidir el momento óptimo de vendimia son, fundamentalmente, el peso medio del grano, el contenido en azúcar del mosto y el pH.

Dentro de estos criterios no se tienen, pues, en cuenta dos de los parámetros fundamentales a la hora de evaluar el potencial de la uva: el contenido en sustancias aromáticas, fundamental en la elaboración de vinos, en especial en los jóvenes, y el contenido en polifenoles, sobre todo antocianos y taninos, muy importante en el caso de variedades tintas. Hoy en día está cobrando gran importancia el estudio del contenido polifenólico en el caso de elaboraciones en tinto, y existen determinadas metodologías para llevarlo a cabo. En el caso de los aromas, es algo más complicado, debido a la exhaustiva metodología a seguir en el análisis de dichos compuestos y a que muchos de ellos aparecen en forma de precursores, algo más complicados de analizar. Por ello, vamos a estudiar de forma separada, y algo más detallada la evolución de estos compuestos a lo largo del proceso de maduración.

II.1.3. Los polifenoles de la uva. Evolución durante la maduración

Los compuestos fenólicos están presentes en la vid al igual que en el resto de los vegetales. En la naturaleza, están representados por centenares de compuestos de diversa estructura química, pero que tienen en común un núcleo bencénico que lleva asociados uno o varios grupos hidroxilo.

Es bien sabido que son el origen del color y de gran parte del sabor de los vinos tintos. Además son los que hacen aptos a ciertos vinos para el envejecimiento. Así, los compuestos fenólicos de la uva juegan un papel fundamental en enología debido a la influencia que tienen en la calidad de los vinos. Por tanto, es necesario que el enólogo tenga un amplio conocimiento su naturaleza y composición para poder adaptar su sistema de vinificación para sacar el máximo partido a la uva de que dispone.

De las numerosas clasificaciones posibles, la más general se basa en la distinción entre los compuestos flavonoides y no flavonoides, siendo estos últimos los que poseen un esqueleto de 15 átomos de carbono ($C_6-C_3-C_6$). En la Fig. 11 podemos observar una clasificación más detallada.

Bajo la denominación de **no flavanoides** se incluyen los ácidos fenoles, divididos en benzoicos (C_6-C_1) y cinámicos (C_6-C_3), y otros derivados fenólicos como los estilbenos.

Los **ácidos fenoles** (Fig. 12) son moléculas derivadas del ácido benzoico o cinámico respectivamente, que pueden aparecer en el vino en forma libre o esterificada, especialmente con el ácido tartárico (ésteres hidroxicinámicos). Los ácidos fenoles son incoloros, inodoros e insípidos, aunque pueden oxidarse con el tiempo, tornándose de color amarillo y participando en el pardeamiento de los vinos, especialmente en el caso de los blancos. Además, pueden

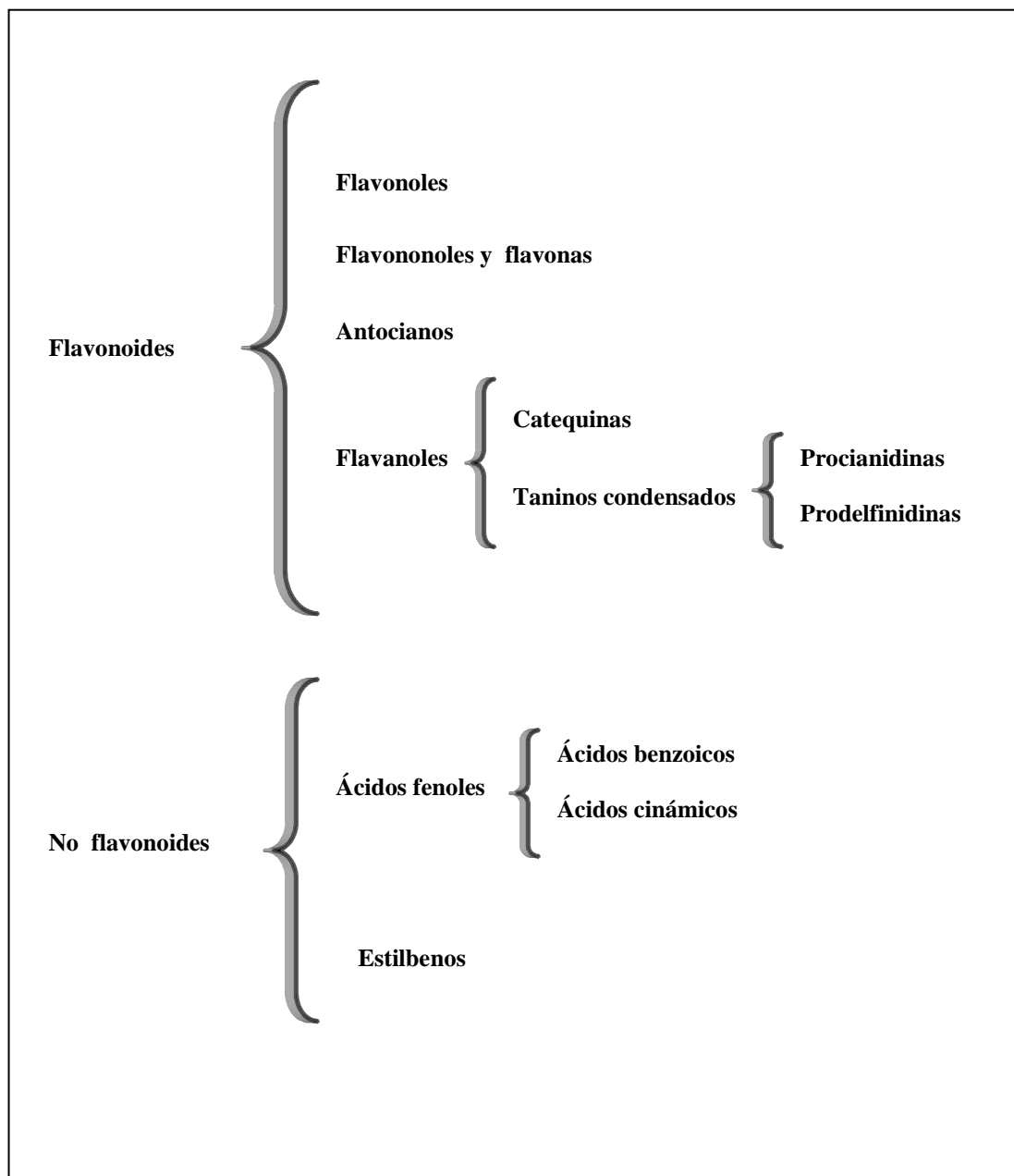


Fig 11. Clasificación de los compuestos fenólicos ⁴.

⁴ Cheynier, v., Moutounet, M., Sarni-Manchado, P. (2000). Los compuestos fenólicos. En : “Enología : Fundamentos científicos y tecnológicos” Ed C. Flanco, AMV Ediciones, Madrid, pp.114-136.

tener cierto papel como copigmentos.⁵ Se encuentran localizados principalmente en las vacuolas del hollejo y de la pulpa. Bajo la acción de algunos microorganismos pueden transformarse en fenoles volátiles, que presentan olores muy característicos y a veces defectuosos, como el etil/vinil-4-fenol y el etil/vinil-4-guayacol.

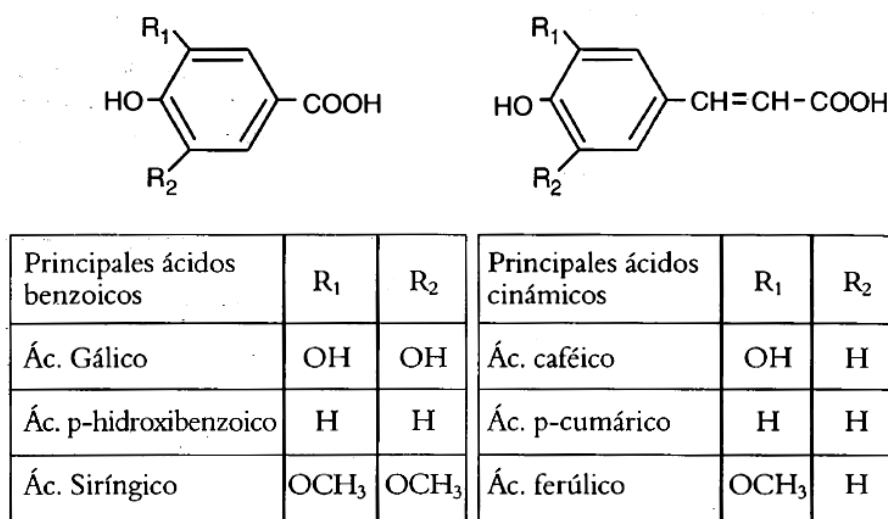
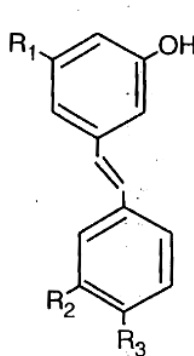


Fig 12. Estructura química de los ácidos fenoles.

Los **estilbenos** (Fig. 13) forman un grupo de compuestos relacionados con mecanismos de defensa de la baya que no presentan importancia desde el punto de vista del color de los vinos. Se localizan en el hollejo. Entre ello destaca el resveratrol.

Los compuestos **flavonoides** se caracterizan por un esqueleto base de 15 átomos de carbono (C₆-C₃-C₆). Los flavonoides en sentido estricto, basados en la 2-fenil benzopirona, están principalmente representados en la uva por los flavonoles, y en menor medida por los flavanonoles y las flavonas. En un sentido amplio comprenden además los antocianos y los 3-flavonoles, que algunos autores prefieren clasificar aparte.

⁵ Darias-Martin, J., Carrillo, M., Diaz, E. y Boulton, R.B. (2001). Enhancement of red wine colour by pre-fermentation addition of copigments. Food. Chem., 73: 217-220.

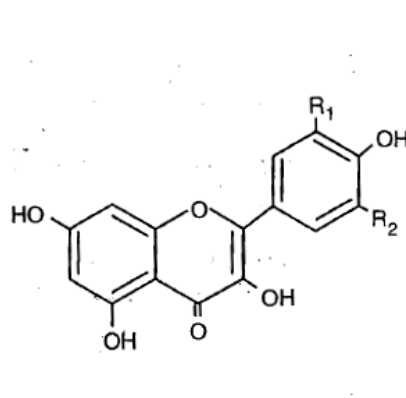


Principales estilbenos	R ₁	R ₂	R ₃
Resveratrol	OH	H	OH
Piceida	OGlc	H	OH
Astringina	OGlc	OH	OH
Resveratrolósido	OH	H	OGlc
Picetanol	OH	OH	OH

Glc: Glucosa

Fig 13. Estructura química de los estilbenos.

Los **flavonoles** (Fig. 14) pueden encontrarse en forma libre o como heterósidos, mucho más abundantes. Son los compuestos responsables del color amarillo de la piel de las uvas blancas y, por tanto de una parte del color de los vinos blancos. En los tintos contribuyen a una pequeña parte de la componente amarilla del color. Se encuentran localizados en el hollejo.



Principales flavonoles	R ₁	R ₂
Kaempferol	H	H
Quercitina	OH	H
Miricetina	OH	OH
Isoramnetina	OCH ₃	H

Fig 14. Estructura química de los flavonoles.

Los **flavononoles y las flavonas** (Fig. 15) presentan una estructura muy parecida a la de los Flavonoles. Se encuentran en el hollejo de uva blanca, representando una proporción muy pequeña.

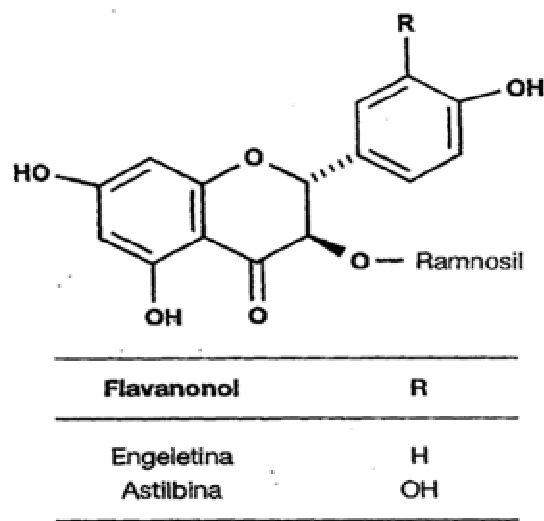


Fig 15. Estructura química de los flavononoles.

Los **antocianos** (Fig. 16) son los compuestos responsables del color rojo azulado de la piel de las uvas tintas, recibiendo su nombre del griego antos (flor) y kyanos (azul). Así, son los principales responsables de las componentes roja y azul del color de los vinos tintos. Se encuentran fundamentalmente localizados en el hollejo, especialmente dentro de las vacuolas de las 3 ó 4 primeras capas de la epidermis, y en la pulpa solamente en las variedades tintoreras. Esta localización conlleva que una variedad de bayas pequeñas, en las mismas condiciones, dará un mosto más rico en antocianos y otros compuestos fenólicos que una variedad de bayas grandes, debido a la proporción de hollejos respecto al volumen de mosto.

Estos antocianos, pueden encontrarse en forma glicosilada, recibiendo el nombre de antocianinas, o en forma aglicona, las antocianidinas, siendo más estables las primeras. La glucosa puede a su vez ligarse a un ácido orgánico (cumárico, cafeico, acético) para formar las denominadas antocianinas aciladas. En el género *Vitis vinífera* se han identificado cinco

moléculas de antocianidinas: cianidina, peonidina, delfinidina, petunidina y malvidina, pero su contenido y composición en la uva dependen enormemente de la especie y de la variedad.

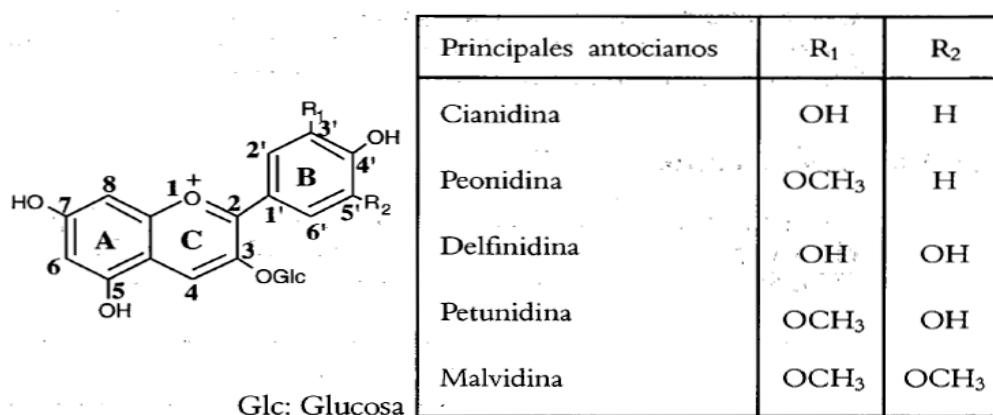


Fig 16. Estructura química de los antocianos.

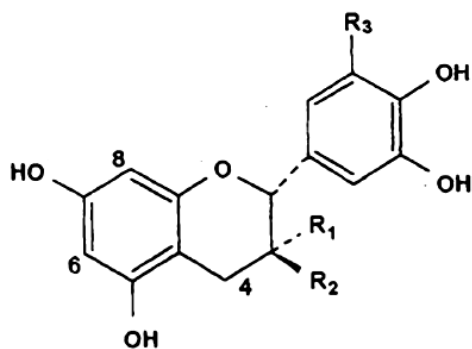
Los **flavanoles** (Fig. 17) están presentes en la uva en forma de monómeros (catequinas) y en forma más o menos polimerizadas (taninos condensados). Se localizan principalmente en las semillas, aunque se han detectado trazas de monómeros y dímeros en la pulpa⁶.

Las **catequinas** son los monómeros de flavanol, representando sólo una pequeña parte de estos, ya que la mayor parte se encuentra en forma de polímeros. Los que se encuentran en mayor proporción son la (+)-catequina, la (-)-epicatequina y el 3-galato de epicatequina.

Se denominan **taninos condensados** (Fig. 18) los flavanoles polímeros, cadenas de distinto número de monómeros surgidas de enlaces C₄-C₆ o C₄-C₈. La denominación procianidina o prodelfinidina viene determinada según den lugar, mediante hidrólisis, a cianidina o delfinidina respectivamente en medio fuertemente ácido. Son los principales

⁶ Bourzeix, M., Weyland, D., Heredia, N. (1986). Étude des catéchines et des procyanidols de la grappe de raisin, du vin et d'autres dérivés de la vigne. Bull OIV, 669670 : 1171-1253.

responsables de la componente amarilla del color de los vinos tintos, además del sabor amargo y la astringencia de los mismos.



Monómeros	R1	R2	R3
catequina	H	OH	H
galocatequina	H	OH	OH
epicatequina	OH	H	H
epigalocatequina	OH	H	OH

Fig 17. Estructura química de los monómeros de flavanol.

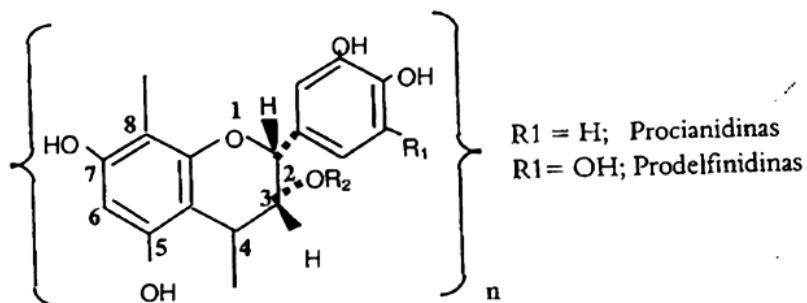


Fig 18. Estructura química de los polímeros flavanoles o taninos.

En los racimos, los taninos están presentes en todas las partes sólidas: raspón, pepitas y hollejos. En las bayas, los contenidos en taninos y su grado de polimerización son muy variables en función de las variedades, y dentro de una misma variedad según las condiciones climáticas y culturales. En las pepitas, los taninos están esencialmente localizados en las cubiertas externas e internas y están relativamente poco polimerizados, por lo que presentan una elevada astringencia. En los hollejos, son menos abundantes con respecto a las pepitas y están mucho más polimerizados, se presentan en forma granular o agrupados en las vacuolas de las células, aunque también se encuentran ligados a las paredes celulares y las membranas vacuolares.

En cuanto al origen de los compuestos fenólicos, son productos secundarios del catabolismo de los azúcares. Se forman en todos los órganos de la vid, y desde el comienzo de su desarrollo. Son sintetizados en el citoplasma y a continuación migran, en gran parte hacia las vacuolas, como en el caso de los antocianos, y hacia el apoplasto donde se edifican las ligninas. Sólo una pequeña cantidad permanece en el citoplasma.

Un enzima, la fenilalanina aminolasa, parece ser la responsable del acumulo de compuestos fenólicos en la uva. Se localiza en las células epidérmicas de la baya y las pepitas. En estas últimas presenta un máximo de actividad durante el período herbáceo, para debilitarse después del envero y durante la maduración. En el hollejo, presenta una importante actividad durante el inicio del desarrollo, para disminuir progresivamente en el envero. Sin embargo, en variedades tintas el comienzo del envero marca un nuevo aumento de la actividad enzimática, ligada al comienzo de la coloración de las bayas.

La fenilalanina aminolasa, responsable de la orientación del metabolismo hacia la síntesis de compuestos fenólicos, está en constante competencia con la formación de proteínas, celulosa y, en definitiva de todos los compuestos indispensables para el crecimiento de los órganos de la vid, por lo que su actividad es máxima cuando las condiciones son desfavorables al crecimiento.

Todos los compuestos fenólicos presentes en la uva, tanto en el hollejo, como en la pulpa y las semillas, evolucionan durante la maduración, si bien no todos lo hacen de la misma manera. Distinguiremos, por su importancia, el grupo de los antocianos, debido a que son los pigmentos responsables del color de mostos y vinos, y el grupo de los taninos, debido a su incidencia en la aspereza y amargor de los vinos tintos.

Los compuestos responsables de las características cromáticas de los mostos y vinos se localizan en la piel, siendo los antocianos el grupo mayoritario de los flavonoides presentes en el hollejo de la uva tinta. Los antocianos son sintetizados por la planta y acumulados en el hollejo a partir del envero. Su evolución durante el período de maduración está influenciada por determinados parámetros como la temperatura⁷ las precipitaciones o el grado de insolación de los frutos⁸. También pueden influir en su contenido otros factores como el riego⁹, la poda o la fertilización¹⁰.

En general, el contenido en antocianos de los granos de uva aumenta durante la maduración, observándose, normalmente, una primera fase de aumento moderado, seguida por un rápido incremento, y una última fase de estabilización^{11,12} e incluso un ligero descenso al final de la maduración^{13,14}. Es necesario volver a resaltar la incidencia de un gran número de factores sobre la maduración de la uva en general, y en concreto sobre el contenido en

⁷ Butrosse, M.S., Hale, C. R., Kliever, W. M. (1971). Effect of temperature on the composition of Cabernet Sauvignon berries. *Am. J. Enol. Vitic.* 22, 71-75.

⁸ Crispen, D. D., Morrison, J. C. (1986). The effects of sun exposure on the phenolic content of Cabernet Sauvignon berries during development. *Am. J. Enol. Vitic.* 37, 243-247.

⁹ Esteban, M. A., Villanueva, M. J., Lissarrague, J. R. (2001). Effect of irrigation on changes in the anthocyanin composition of the skin of cv Tempranillo grape berries during ripening. *J. Sci. Food Agric.* 81, 409-420.

¹⁰ Delgado, R., Martín, P., Alamo, M., Gonzalez, M. (2004). Changes in the phenolic composition of grape berries during ripening in relation to vineyard nitrogen and potassium fertilisation rates. *J. Sci. Food Agri.* 84, 623-630.

¹¹ Somers, T. C. (1976). Pigment development during ripening of the grape. *Vitis* 14, 269-277.

¹² Ribereau-Gayon, P. (1982). The anthocyanins of grapes and wines. In: *Anthocyanins as food colours*, 209. P. Markais (Ed.). Academic press, New York.

¹³ Pirie, A., Mullins, M. G. (1980). Concentration of phenolics in the skin of grape berries during fruit development and ripening. *Amer. J. Enol. Viticult.* 31, 34-36.

¹⁴ Jordao, A. M., Da Silva, R., Laureano, O. (1998). Evolution of anthocyanins during grape maturation of two varieties, Catelao Frances and Touriga Francesa. *Vitis* 37 (2), 93-94.

antocianos. A modo de resumen, hemos querido recoger en un esquema algunos de los principales factores culturales y climáticos, y su influencia positiva o negativa sobre el acumulo de antocianos (Fig. 19).

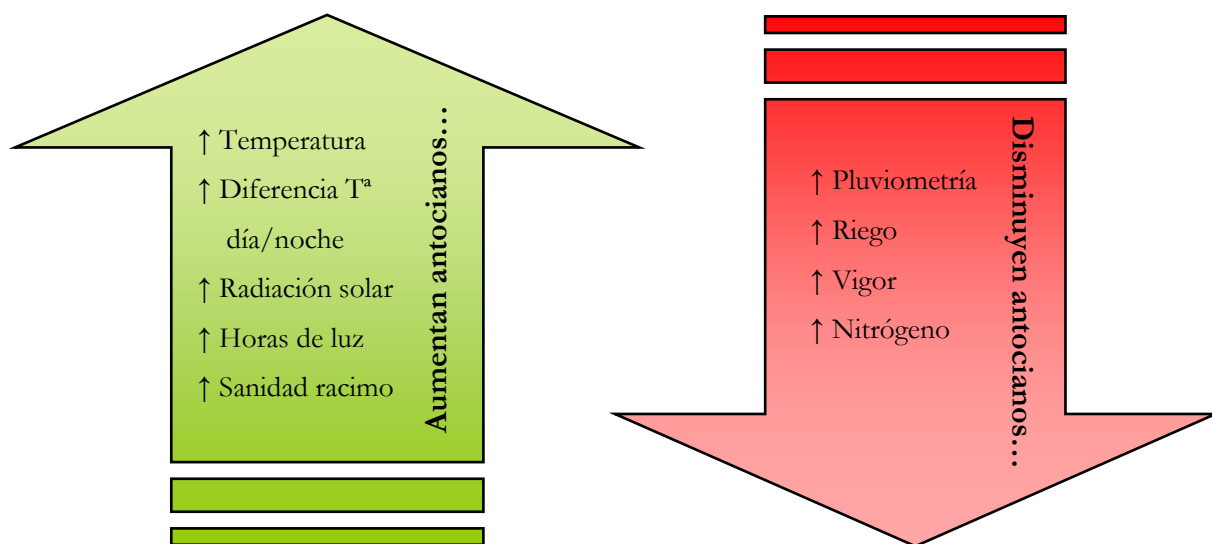


Fig 19. Factores que influyen en la acumulación de antocianos en el grano de uva.

En cuanto al contenido en taninos, debemos distinguir los presentes en el hollejo y los presentes en las pepitas. En general, los taninos del hollejo se incrementan durante la maduración, aunque su acumulación es más lenta que la de los antocianos, y su máximo se alcanza algunos días después, por lo que el máximo de ambos puede no coincidir¹⁵. Así, dependiendo de la variedad empleada y de las condiciones, este aumento puede observarse hasta la madurez¹⁶ o hasta aproximadamente una semana antes de la misma, punto en el que pueden comenzar a decrecer¹⁷.

¹⁵ Hidalgo Togores, J. Tratado de enología. Ed: Mundi prensa. Madrid, España.

¹⁶ Ribereau-Gayon, P. (1972). Evolution des composés phénoliques au cours de la maturation du raisin. II. Discussion des résultats obtenus en 1969,1970 et 1971. *Conn. Vigne Vin* 6, 161-175.

¹⁷ Dumazert, G., Margulis, H., Montreal, F. R. (1973). Evolution des composés phénoliques au cours de la maturation. D'un *Vitis Vinifera* balanc : le Mauzac. *Ann. Technol. Agric.* 22, 137-151.

En las pepitas, sin embargo, el contenido en taninos alcanza su máximo antes del envero para disminuir después hasta la madurez fisiológica de la baya¹⁸. Después, los niveles se mantienen prácticamente estables.

Con todo esto, la evolución del contenido total en taninos es difícil de predecir, siendo susceptibles de sufrir diversas modificaciones, pudiendo incluso observarse períodos alternos de crecimiento y disminución durante el transcurso de la maduración. El período de máxima acumulación de compuestos fenólicos en general, y de antocianos y taninos en particular, es lo que denominamos madurez fenólica, y no tiene por qué coincidir en el tiempo con la denominada madurez industrial.

II.1.4. Los aromas de la uva. Evolución durante la maduración

Los compuestos aromáticos presentes en la uva son los responsables del aroma primario o varietal de los vinos. Estos compuestos pueden encontrarse en forma libre, percibiéndose por el olfato tal y como se encuentran en la uva, o en forma combinada (precursores del aroma), normalmente en mayor proporción pero inodoros, pudiendo transformarse en aromas libres durante la elaboración de los vinos por simple ruptura de un enlace químico, proporcionándole sus aromas característicos^{19,20}. A partir de éstos surgirá el denominado aroma prefermentativo, resultado de las modificaciones que sufre la uva a lo largo de los tratamientos prefementativos (estrujado, prensado, macerado), y por reacciones en el mosto.

Más adelante, durante la etapa fermentativa surgirá el denominado aroma secundario por acción de levaduras y bacterias, y después el aroma terciario durante la crianza de los vinos, tanto en barrica como en botella.

¹⁸ Kennedy, J., Matthews, M., Waterhouse, A. (2000). Changes in grape seed polyphenols during fruit ripening. *Phytochemistry* 55, 77-85.

¹⁹ Ferreira, V. (2001). Los aromas del vino. Curso: Temas actuales de interés enológico. Universitat Rovira I Virgili, Tarragona.

²⁰ Hidalgo, J. (2006). La calidad del vino desde el viñedo. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid.

Existen cuatro familias que son básicamente las responsables del aroma varietal de las uvas: los alcoholes y aldehídos de 6 átomos de carbono, comúnmente denominados C₆²¹, los derivados fenólicos, los terpenos y derivados²², y los C₁₃ norisoprenoides²³.

Los alcoholes y aldehídos C₆ se forman a partir de los ácidos linoleico y linolénico cuando las uvas entran en contacto con el aire, y su formación es catalizada por las enzimas lipoxigenasa, peroxidasa y alcohol deshidrogenada, así, cuando se realiza el molturado o prensado de la uva, estos compuestos aumentan considerablemente. Como los niveles de ácidos grasos poliinsaturados decrecen a lo largo de la maduración²⁴, es razonable pensar que también irá descendiendo la cantidad de compuestos C₆ en los mostos obtenidos de uvas más maduras. Así, la mayoría de los autores coinciden en admitir que el máximo de producción de estos compuestos se sitúa antes de la maduración²⁵.

Estos compuestos son en gran parte los responsables de los aromas herbáceos de mostos y vinos, fundamentalmente los aldehídos, aunque durante la fermentación casi todos son transformados en los alcoholes correspondientes, que son menos aromáticos²⁶.

Las pirazinas son un grupo de compuestos asociados a los aromas herbáceos y vegetales e incluso a matices terrosos de ciertas variedades. Sin embargo, suelen encontrarse en muy bajas concentraciones, destacando la 3-butil e isobutil-2-metoxipirazina, y la 3 isopropil-2-metoxipirazina. Estos compuestos tienen su origen en determinados aminoácidos como la

²¹ Watkins, P., wijesundera, C. Application of zNose™ for the analisis of selected grape aroma compounds. *Talanta* 70, 595-601.

²² Mateo, J.J., Jiménez, M. (2000). Monoterpenes in grape juices and wines. *Journal of chromatography A* 881, 557-567.

²³ Strauss, C. R., Wilson, B., Anderson, R., Williams, P. J. (1987). Development of precursors of C13 norisoprenoid flavorants in riesling grapes. *American journal of enology and viticulture*, 38, 23-27.

²⁴ Rouflet, M., Bayonove, C., Cordonnier, R. (1987). Étude de la composition lipidique du raisin, *Vitis vinifera* L.: Evolution au tours de la maturation et localisation dans la baie. *Vitis* 26, 85-87.

²⁵ Bayonove, C., Baumes, R., Crouzet, J., Gunata, Z. (2000). Aromas. En: *Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos*. Eds. AMV y Mundi prensa. Madrid, España.

²⁶ Ramey, D., Bertrand, A. et al. (1986). Effects of skin contact temperature on Chardonnay musts and wine composition. *American journal of Enology and Viticulture* 37, 99-106.

leucina, isoleucina y valina²⁷, y suele descender a lo largo de la maduración^{28,29}, encontrándose con más frecuencia en zonas de condiciones climáticas más suaves durante la maduración, es decir, temperaturas más frescas y baja insolación. Al ser sensibles a la luz, operaciones como el deshojado repercuten en una disminución de este tipo de compuestos³⁰.

Los derivados fenólicos son ciertos aldehídos y alcoholes que tienen origen en la transformación de determinados ácidos fenólicos presentes en la uva, como el benzaldehído, la vainillina, el alcohol bencílico y el 2-feniletanol. Este último, aunque se encuentra en la uva en pequeñas cantidades, se forma en gran cantidad a partir de la 2-fenilalanina durante la etapa de fermentación³¹. Estos compuestos se asocian a descriptores aromáticos agradables, como el aroma a cereza y caramelo del benzaldehído, el floral asociado a los alcoholes bencílico y feniletilo o el especiado de la vainillina.

Los terpenos (monoterpenos (C10) y sesquiterpenos (C15)) se encuentran en forma de aldehídos, ácidos, ésteres, hidrocarburos simples y alcoholes, siendo éstos últimos los más odorantes²⁰. Son los principales responsables de los aromas florales y frutales característicos de ciertas variedades de uva, como Moscatel o Traminer³², aunque están presentes en casi todas las variedades en mayor o menor medida. Su concentración varía según la variedad de uva, sin embargo, en muchos casos se encuentran en su mayor parte como precursores en forma de glicósidos en proporciones combinado/libre que pueden oscilar de 2/1 a 24/1²⁰. Estos

²⁷ Murria, K. E., Whitfield, F. B. (1975). The occurrence of 3-alkyl-2-methoxypyrazines in new vegetables. *J. Sci. Food Agric.* 26, 973-986.

²⁸ Lacey M. Allen, M., Harris, R., Vance Brown, W. (1991). Methoxypyrazines in Sauvignon blanc Grapes and Wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 42:2:103-108

²⁹ Roujou-de-Boubee, D.; Leeuwen, C. Van; Dubordieu, D. (2000). Organoleptic Impact of 2-Methoxy-3-isobutylpyrazine on Red Bordeaux and Loire Wines. Effect of Environmental Conditions on Concentrations in Grapes during Ripening. *J. Agric. Food Chem* 48, 4830-4834.

³⁰ Roujou de Boubée, D., Cumsille, A., Pons, m., Dubourdiou, D. (2002). Location of 2-Methoxy-3-isobutylpyrazine in Cabernet Sauvignon grape bunches and its extractability during vinification. *Amer. Jour. Enology & Viticulture.* 53 (1): 1-5.

³¹ Lamikanra, O., Grimm, C.C., Rodin, J.B., Inyang, I. D. (1996). *J. Agric. Food Chem.* 44, 1111-1115.

³² Wilson, B., Strauss, C.R. and Williams, P.J. (1986). The distribution of free and glycosidally-bound monoterpenes among skin, juice and pulp fractions of some white grape varieties. *American journal of enology and viticulture* 37, 107-111.

compuestos se localizan en las últimas capas de células del hollejo, muy cerca de la pulpa, aunque en variedades muy aromáticas pueden encontrarse también en la pulpa.

La síntesis de los compuestos aromáticos en la uva aún no es del todo conocida. En el caso de los compuestos terpénicos, se presupone una síntesis igual o parecida a la que se da por parte de las levaduras y ciertas plantas aromáticas. Esta ruta parte de la glucosa para llegar al isopentenil-pirofosfato, base isoprénica a partir del cual se forman todos los terpenoides por condensación³³. Durante el desarrollo de la baya, en general, se produce un aumento de los terpenos libres que componen el aroma varietal de la uva³⁴. Antes del envero, estos sólo existen en pequeñas cantidades o ni siquiera están aún presentes. Durante la maduración, aumentan hasta que, en algún momento cerca de la madurez del fruto, se estabilizan o comienzan a disminuir, aunque esto puede estar influenciado por la temperatura y la cantidad de agua disponible durante la maduración³⁵. También el grado de exposición al sol puede favorecer la acumulación de este tipo de compuestos³⁶.

No ocurre lo mismo sin embargo con la fracción conjugada o precursores aromáticos, que, tras experimentar un acusado aumento después del envero, parece mantenerse constante incluso una vez alcanzada la madurez³⁷. Esta fracción, además, puede suponer una concentración bastante más importante que la libre, por lo que debe ser tenida en cuenta a la hora de evaluar el potencial aromático de cada variedad.

³³ Hidalgo, J. (2003). Tratado de enología. Tomo I. Ed. Mundi-Prensa. Madrid.

³⁴ Bayonove, C. (1993). Les composés terpeniques. In: B. Doneche (Ed.), Les acquisitions récentes en chromatographie du vin. Applications à l'analyse sensorielle des vins, 99-119. Paris, France.

³⁵ Ribereau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., Dubourdieu, D. (2000). Varietal aroma. Handbook of enology. Chichester, UK: Jon Wiley and Sons. Ltd.

³⁶ Schneider, R., Razungles, A., Charrier, F., Baumes, R. (2002). Effect du site, de la maturité et de l'éclaircissement des grappes sur la composition aromatique des baies de *Vitis Vinifera* L. cv Melon B. dans le vignoble du Mucadet. Bulletin de l'OIV, 855-856, 270-282.

³⁷ Hidalgo, J. (1989). Los aromas de los vinos blancos o rosados jóvenes. Componentes y técnicas de elaboración. La semana vitivinícola, nº 2241-42, pp. 3193-3227.

En cuanto a los derivados norisoprenoides presentes en la uva, existen moléculas de 9, 10, 11 y 13 átomos de carbono, siendo estos últimos los más aromáticos, como la β -damascenona, β -ionona, ionol y vitispirano, presentando olores característicos y muy apreciados en ciertos vinos. Al igual que los monoterpenos, también pueden encontrarse en forma de glicósidos inodoros. Su origen está ligado a la existencia y degradación de ciertos carotenoides, como β -caroteno, luteína, neoxantina o violaxantina^{38,39} (Fig. 20). En concreto, estudios recientes han demostrado que la β -damascenona puede ser formada directamente desde la 9-cis-neoxantina⁴⁰.

La concentración de carotenoides y, por tanto, de compuestos norisoprenoides, aumenta durante la fase de crecimiento de la baya y disminuye después de la pinta hasta la madurez⁴¹. Este aumento, además, está fuertemente ligado a la intensidad lumínica recibida por las bayas⁴², ya que así se favorece la degradación de sus precursores.

³⁸ Razungles, A., Günata, Z., Pinatel, S., Baumes, R., Bayonove, C. (1993). Étude quantitative de composés terpéniques, norisoprénoides et de leurs précurseurs dans diverses variétés de raisins. *Sci. des aliments* 13, 59-72.

³⁹ Kanasawud, P., Crouzet, J.C. (1990). Mechanism of formation of volatile compounds by thermal degradation of β -carotene in aqueous medium. β -carotene degradation. *Journal of Agricultural Food chemistry*, 38, 237-243.

⁴⁰ Bezman, Y., Winterhalter, P., Fleishmann, P., Rouseff, R., Baldermann, S. et al. (2005). Thermal oxidation of 9'-cis neoxanthin in a model system containing peroxyacetic acids leads to the potent odorant β -damascenone. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 53, 9199-9206.

⁴¹ Razungles, a., Babic, I., Sapis, J. and Bayonove, C. (1996). Particular behaviour of epoxy xanthophylls during veraison and maturation of grape. *Journal of Agricultural food Chemistry* 44, 3821-3825.

⁴² Razungles y Bayonove (2000). Les Carotenoides du raisin et leur potentialité aromatique. *J. Inter. Vigne vin. La viticulture a l'aube du IIIeme millenaire*. pp 85-88.

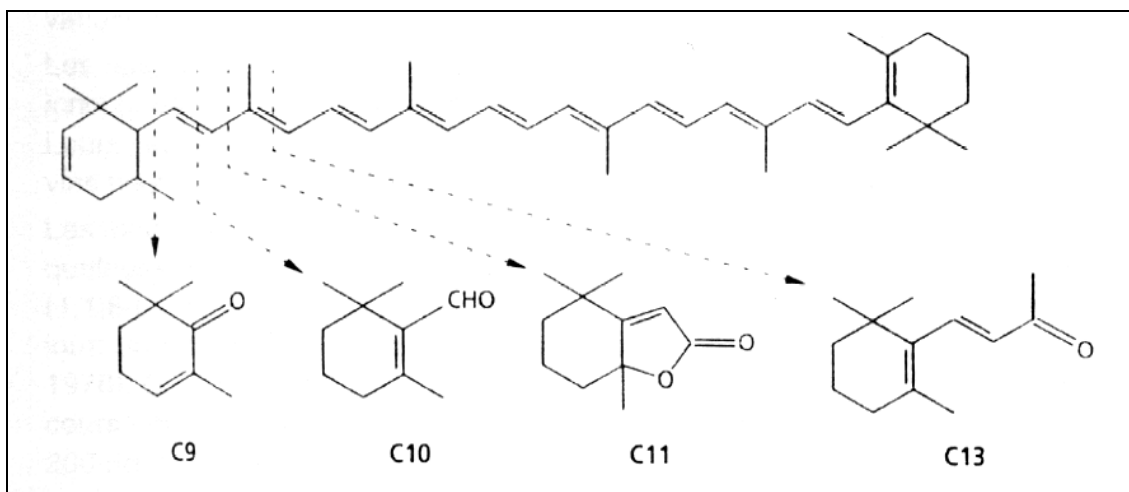


Fig 20. Degradación de carotenoides en la uva, formación de C9, C10, C11 y C13. norisoprenoides⁴³

La mayor parte de los aromas son comunes en casi todas las variedades, solo que se encuentran en distintas proporciones. Esta relación entre concentraciones, así como unas pocas sustancias asociadas a cultivares concretos (como las metoxipirazinas en Cabernet Sauvignon y Cabernet Franc), es lo que distingue el aroma típico de cada variedad de uva.

El momento en el que podemos encontrar la mayor concentración de sustancias odorantes es lo que solemos denominar madurez aromática de la uva, y puede no coincidir en el tiempo con las denominadas madurez industrial y madurez fenólica. En este sentido, en algunos estudios se ha determinado que la primera se produce algunos días antes que la segunda, y en otros, estas coinciden en el tiempo^{44,45}. Tras este punto, el contenido aromático desciende bruscamente en una variedad blanca y se mantiene después de la maduración en el caso de una

⁴³ Enzel, C. (1985). Biodegradation of carotenoids-an important route to aroma compounds. *Pure Appl. Chem* 57(5): 693-700.

⁴⁴ Coelho, E., Rocha, S. M., Delgadillo, I., Coimbra, M. A. (2006). Headspace-SPME applied to varietal volatile components evolution during *Vitis vinifera* L. cv Baga ripening. *Analytica chimica acta* 563, 204-214.

⁴⁵ Coelho, E., Rocha, S. M., Barros, A. S., Delgadillo, I., Coimbra, M. A. (2007). Screening of variety- and prefermentation-related volatile compounds during ripening of white grapes to define their evolution profile. *Analytica chimica acta* 597, 257-264.

variedad tinta. Otros autores muestran, sin embargo, diferentes resultados en la misma variedad de uva según el año, independientemente del contenido en azúcar^{46, 47}. Esto vuelve a poner de manifiesto la gran variabilidad existente y la influencia de determinados factores como la variedad de uva, el tipo de suelo o las condiciones climáticas durante el período de maduración.

Hay que tener además en cuenta que no todos los compuestos aromáticos evolucionan de la misma manera y, sobre todo, que no todos ellos contribuyen finalmente al aroma del vino, ya que no todos superan la llamada concentración umbral. En este sentido, sería necesario buscar un equilibrio entre el máximo contenido y el perfil aromático de dichos compuestos.

Debido a todo lo expuesto anteriormente, es complicado conocer con exactitud el momento óptimo de vendimia en cuanto a la calidad aromática se refiere, pero puede resultar muy útil disponer de herramientas que nos permitan conocer el potencial de nuestros viñedos, y su evolución a lo largo de la maduración.

II.1.5. Técnicas de seguimiento y control de maduración

Uno de los puntos más importantes dentro del control de maduración es la toma de muestra, ya que ésta debe ser lo más representativa posible del total del viñedo o parcela. Nada es más heterogéneo que la madurez de las bayas de un mismo viñedo en un momento dado. Existen muchas diferencias entre variedades, entre parcelas de una misma variedad, cepas de una parcela dada, e incluso entre racimos de una misma cepa y bayas de un mismo racimo. Es muy importante que la muestra que vayamos a analizar sea lo más parecido posible al mosto que obtengamos cuando vendimiemos la parcela testada, ya que de lo contrario podríamos

⁴⁶ Sánchez Palomo, E., Díaz-Maroto, M. C., González Viñas, M. A., Soriano-Pérez, A., Pérez-Coello, M. S. (2007). Aroma profile of wines from Albillo and Muscat grape varieties at different stages of ripening. *Food Control* 18, 398-403.

⁴⁷ Dieguez, S. C., Lois, C. L., Gómez, E. F., De la Peña, M. L. (2003). Aromatic composition of the *Vitis vinifera* grape Albariño. *Lebensmittel wissenschaft und technologie* 36, 585-590.

tomar una decisión equivocada en cuanto a la fecha óptima de vendimia. Así, es necesario aplicar los criterios clásicos del muestreo:

- La muestra recolectada debe proporcionar los mismos resultados analíticos que si la parcela fuese totalmente cosechada en ese mismo momento.
- Las condiciones de muestreo deben ser lo suficientemente simples, claras y definidas para resultar independientes de la persona que lo realiza.
- Su volumen debe ser suficiente para los análisis a realizar y lo bastante pequeño como para resultar manejable.
- El coste del muestreo debe ser aceptable (tiempo de trabajo, cantidad de uva empleada, posibles efectos secundarios...).

En el muestreo específico de la viña, además, es necesario tener en cuenta otra serie de puntos, como dividir la parcela en sub-parcelas si esta es demasiado extensa o si es muy irregular en cuanto a características del suelo u otras condiciones. También hay que alternar la localización de racimos, en cuanto a la orientación al sol o a la sombra, la altura con respecto al suelo y la localización de las bayas dentro del racimo. Así, lo más recomendable es recoger dos bayas de la parte alta del racimo, dos de la parte central y una de la parte baja, alternando la cara externa e interna del mismo.

Hay que considerar además que existe una tendencia natural y subjetiva a seleccionar las bayas y racimos más maduros. Se ha demostrado en ciertos experimentos que esta desviación puede provocar variaciones entre los muestreos y la vendimia de 2 °Brix⁴⁸. Para evitar este sesgo se recomienda una vez seleccionado el viñedo no mirar las bayas muestreadas, sino hacerlo al tacto.

⁴⁸ Kasimatis, A., Vilas, E (1985). Sampling for degrees Brix in vineyard plots. American journal of enology and viticulture 28(2), 96-102.

Una vez recogida la muestra, hay que tener en cuenta que ésta debe ser transportada al laboratorio y analizada rápidamente para evitar posibles fenómenos de evolución, a la vez de proporcionar una respuesta rápida y eficaz en los momentos próximos a la cosecha.

A la hora de procesar la muestra, hay que extraer el mosto de las bayas recolectadas. Este puede ser extraído por diversos procedimientos. Es necesario conocer las posibles ventajas e inconvenientes de cada uno de ellos pero, sobre todo, deben imperar los sistemas “impersonales” y mantenerlos durante toda la campaña y, a ser posible, durante los años sucesivos (por ejemplo con una presión hidráulica conocida, en el caso del prensado).

En el caso del control clásico azúcares/acidez, las prensas tradicionales o adaptadas dan buenos resultados. En el caso de los compuestos fenólicos, es más recomendable el empleo de un sistema de extracción más agresivo (batidora o centrífuga), que libere fuertemente los compuestos fenólicos, seguido del prensado habitual. Este sistema conlleva una fuerte bajada de la acidez total (0,7 a 1,5 g/L) y subida del pH (0,01 a 0,15 unidades), por lo que solo es recomendable para este tipo de controles.

Una vez extraído el mosto, este debe ser clarificado, mediante decantación o centrifugación, y ser analizado rápidamente, a ser posible en menos de 2 horas.

II.2. MATERIAL Y MÉTODOS

II.2.1. Materia prima

II.2.1.1. Situación y características de la parcela

La finca en la que se ha realizado el seguimiento, “Vistahermosa”, se encuentra en la provincia de Cádiz, en el término municipal de Jerez de la Frontera. Está ubicada en la carretera N-IV Jerez – Sanlúcar de Barrameda, Polígono 18, parcela 105 (Latitud 36°42'3.89"N, Longitud 6°11'25.52"W). El terreno es el clásico de la zona de Jerez, albarizo, calizo, arcilloso y con gran poder retención de humedad. La densidad de plantación es de 3.500 cepas/Ha, y el marco de plantación 2,40 x 1,20 m, empleándose las espalderas como sistema de conducción.

Dentro de la finca podemos encontrar 6 variedades de uva tinta, incluyendo algunas de las llamadas “variedades universales”, como la Syrah, la Cabernet Sauvignon y la Merlot, otra menos extendida como la Petit Verdot, la utilizada en la mayoría de los vinos de Rioja (Tempranillo), y una variedad autóctona, la Tintilla de Rota. De cada una de ellas, existe un número variable de cepas:

- 14.000 cepas de Syrah
- 8.200 cepas de Tempranillo
- 7.000 cepas de Merlot
- 3.500 cepas de Cabernet Sauvignon
- 3.500 cepas de Petit Verdot
- 3.500 cepas de Tintilla de Rota

En las Fig. 21 podemos observar un plano general de la finca y un esquema de la situación de cada una de las variedades.

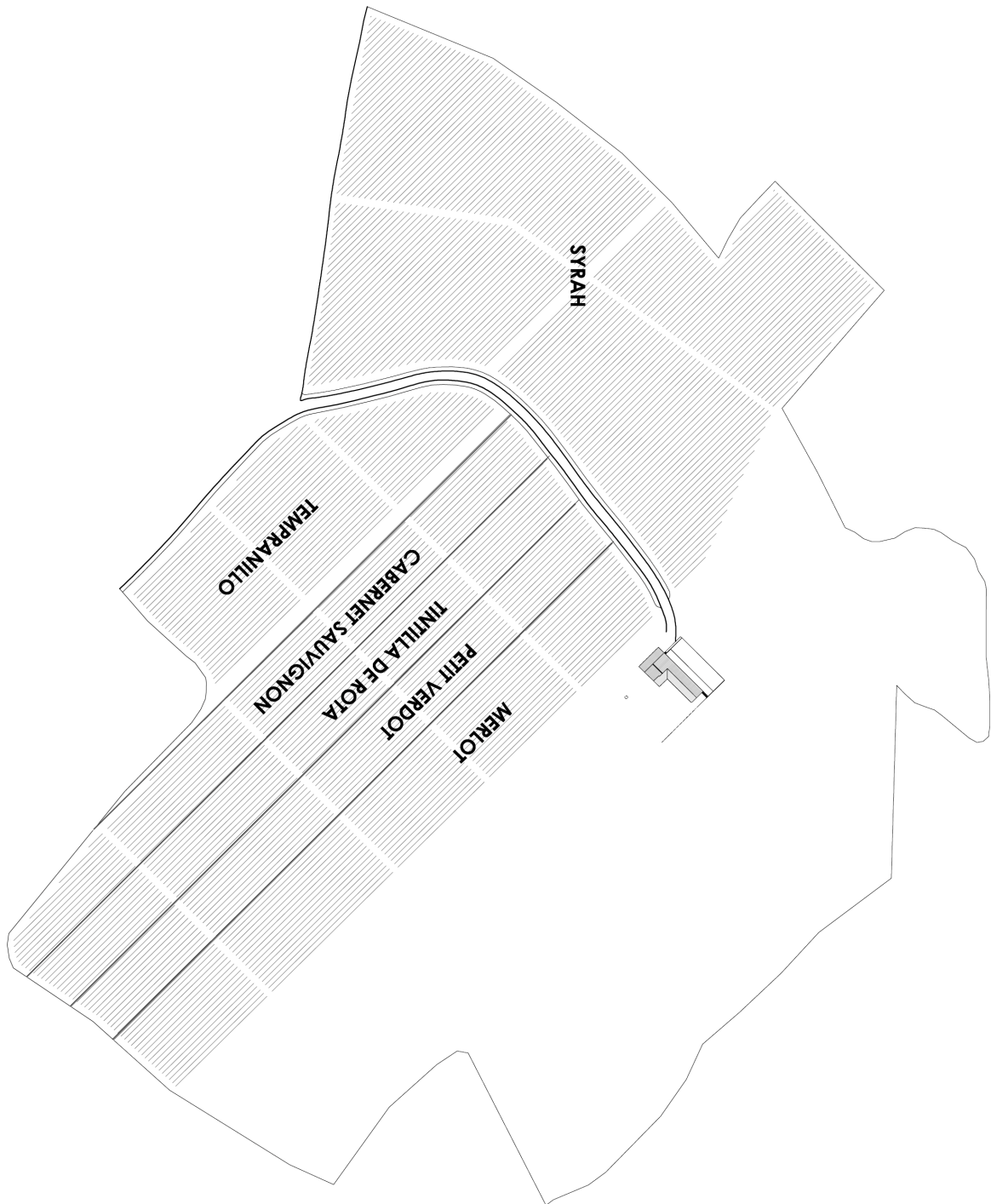


Fig 21. Esquema de la finca donde se realizó el control de maduración.

II.2.1.2. Condiciones climatológicas

En el siguiente gráfico (Fig. 22) podemos observar la evolución de las temperaturas máximas, medias y mínimas registradas en el marco de Jerez durante los meses en que se llevó a cabo el control de maduración (datos facilitados por la Red de Estaciones Agroclimáticas de la Consejería de Agricultura y Pesca de la Junta de Andalucía).

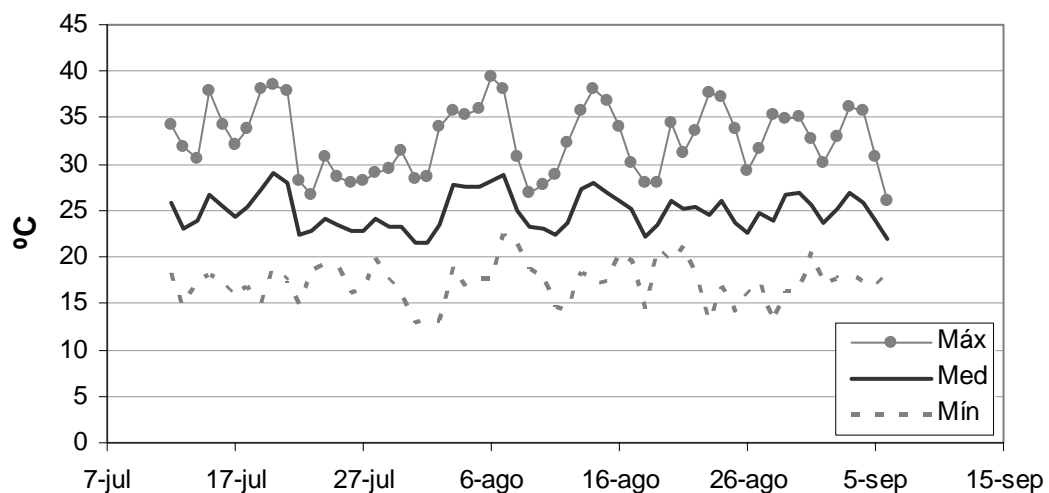


Fig 22. Temperaturas máximas, mínimas y medias registradas en el marco de Jerez en la época de muestreo.

Como se puede observar, las temperaturas medias se mantuvieron alrededor de los 25 °C, y no se alcanzaron datos extremos en cuanto a las temperaturas mínimas o máximas, salvo días puntuales en que las máximas alcanzaron los 38-39 °C. En cuanto a la pluviometría, no se registraron precipitaciones en el período estudiado (julio-septiembre de 2005).

II.2.1.3. Marcaje de cepas

De cada variedad, se tomó un número de cepas a muestrear del orden del 1-5%. Una vez definido este número, se marcaron con cinta las cepas escogidas, distribuidas regularmente por toda la extensión del viñedo, evitando las cercanas a los bordes de cada sección así como aquellas que presentaran un aspecto poco saludable o excesivamente vigoroso. En la Fig. 23 podemos observar el marcaje de algunas variedades mediante el empleo de cintas de diferente color.



Fig 23. Detalle del marcaje de cepas para la toma de muestra.

II.2.1.4. Toma de muestra

La toma de muestra de cada variedad se realizó semanalmente, desde el envero hasta la vendimia. Además, en la variedad Tempranillo se continuó realizando el muestreo hasta tres semanas después en una parcela sin vendimiarse, a fin de controlar la evolución de todos los parámetros estudiados tras la cosecha, es decir, durante el período de sobremaduración.

De cada cepa marcada se tomó, al tacto, una muestra de 5 bayas, de un único racimo por sus dos caras, dos de ellas de la parte alta del racimo, dos de la zona central y una de la punta, evitando las puntas de las alas y las bayas apicales (Fig. 24). Los racimos se tomaron alternativamente de las dos caras de la viña, y a las distintas alturas posibles. Todas estas consideraciones permiten lograr una elevada representatividad del conjunto con una muestra reducida.

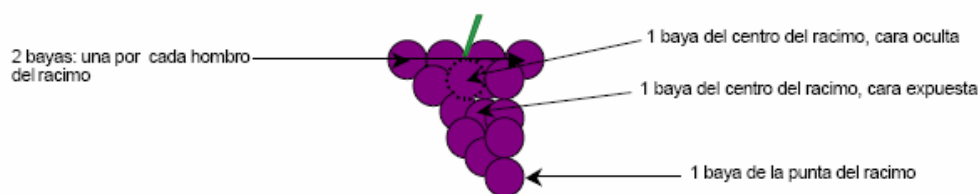


Fig 24. Detalle de cómo realizar el muestreo.

Cada muestra recogida fue identificada con la variedad y un código numérico. Además, se rellenó una hoja de campo para indicar posibles incidencias referidas al estado sanitario de la misma. Una vez en el laboratorio, a cada muestra se le asignó una hoja de análisis numerada (Anexo I), en la que se indicaron la fecha de recepción, variedad, estado sanitario, etc (datos previamente marcados en la bolsa de recogida de muestras). A partir de ahí, de cada muestra se tomaron 500 bayas para el denominado “ensayo de extracción”, detallado más adelante, y otras 500 se destinaron al control de maduración tradicional.

II.2.2. Control de maduración tradicional

II.2.2.1. Peso de la muestra, número de bayas y peso medio de la baya

El peso medio de los granos de uva de cada variedad, se determinó pesando el conjunto de bayas recogidas en un vaso de precipitados previamente tarado en un granatario (HF-2000G, A&D). Así:

$$P_m \text{ (peso medio)} = \text{Peso de la muestra} / n^\circ \text{ de bayas.}$$

II.2.2.2. Prensada de la muestra, volumen del mosto y volumen medio

Las muestras fueron prensadas en una prensa vertical de acero inoxidable y de 5 L de capacidad fabricada por SECOVISA, Jerez, aplicando una presión de 50 N * m en tres prensadas consecutivas, mediante el empleo de una llave dinamométrica. El mosto fué recogido en una probeta graduada para medir su volumen, y el volumen medio calculado como:

$$V_m \text{ (volumen medio)} = \text{Volumen de mosto} / n^\circ \text{ de bayas.}$$

II.2.2.3. Determinaciones analíticas

Al mosto extraído, se le realizaron los siguientes análisis:

Grado Baumé (°Be): Para la determinación del °Bé se utilizaron 250 mL del mosto obtenido tras el prensado, en una probeta termostatzada a 15°C, mediante areometría, con areómetros calibrados Dujardin-Salleron (Laboratoires Dujardin-Salleron, Francia).

pH: El pH se determinó mediante medida directa sobre la muestra, utilizando un pHmetro digital (2001 CRISON, Crison Instruments, S.A., Barcelona, España) provisto de electrodo selectivo (Cat. 52-02, CRISON) y compensador automático de temperatura.

Acidez total: La determinación de acidez total se realizó por volumetría utilizando el método propuesto por García Barceló (1990), empleando 25 mL de muestra, y valorando con NaOH 0,1N, empleando fenolftaleína como indicador.

II.2.3. Control de maduración fenólica

II.2.3.1. Ensayos de extracción

A la otra mitad de la muestra (500 bayas), se le realizó lo que hemos denominado como “ensayo de extracción”. Este consiste en simular el proceso de extracción que se lleva a cabo durante la fermentación de la pasta molturada, en un medio en el que están presentes etanol y anhídrido sulfuroso (SO₂). El objetivo de estos ensayos es, como su propio nombre indica, extraer la materia colorante que teóricamente se extraería durante la fermentación y analizarla, para realizar un seguimiento de la maduración fenólica de la uva. Asimismo, se extraerán también los compuestos y precursores aromáticos presentes en la uva, que serán analizados más adelante.

Para simular la molturación se empleó una batidora a baja velocidad, para asegurarnos de que no se lleva a cabo rotura de las pepitas. Tras varias pruebas, se seleccionaron el modelo, velocidad y tiempo de proceso adecuados (Fig. 25).

Para simular las condiciones del medio fermentativo, se añadió la cantidad necesaria de etanol para ajustar el grado alcohólico al 13% y, cuando el pH del mosto superó el valor de 3,5 unidades, fué corregido hasta alcanzar este valor mediante la adición de ácido tartárico.

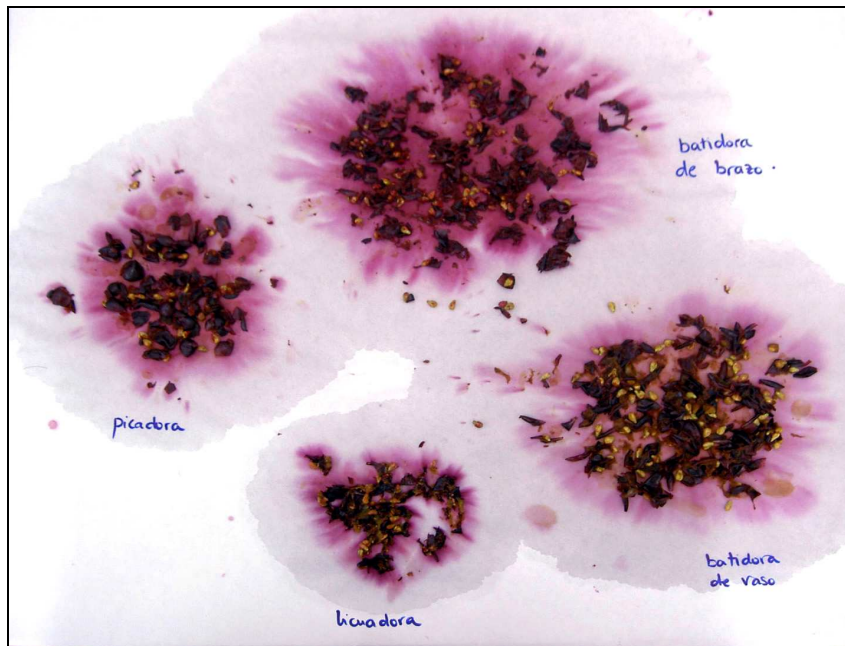


Fig 25. Pruebas de molturación realizadas con distintos instrumentos.

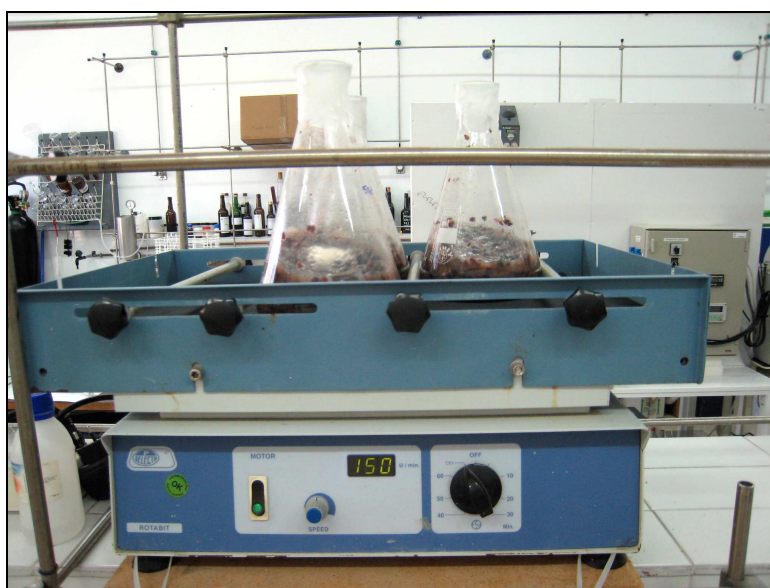


Fig 26. Agitador orbital empleado en los ensayos de extracción.

Además, todas las muestras se ajustaron hasta 50 mg/L de anhídrido sulfuroso total mediante la adición de la cantidad necesaria de una disolución concentrada de metabisulfito potásico. La pasta así corregida se introdujo en un matraz erlenmeyer de vidrio de 1 L y se mantuvo en agitación en un agitador orbital (Rotabit, Selecta) a 150 rpm durante 12 h (Fig. 26), tras lo cual, la muestra se prensa y centrifuga (10.000 rpm, 10 min; Microfriger-BL, Selecta).

II.2.3.2. Determinaciones analíticas

A las muestras obtenidas de los ensayos de extracción, se realizaron las siguientes determinaciones en relación con el contenido en polifenoles y el color de los vinos:

Índice de Polifenoles Totales (IPT), mediante la medida de absorbancia de la muestra a 280 nm en cubeta de cuarzo de 1 cm, aplicando en este caso una dilución de 1:100, según la metodología descrita por Ribereau-Gayon.⁴⁹

Antocianos totales, de acuerdo con la metodología descrita por Ribéreau-Gayon y Stonestreet⁵⁰, basado en la medida de absorbancia a 520nm (A1), en cubeta de 1 cm, de 1 mL de muestra diluida en 1 mL de etanol y 20 mL de ácido clorhídrico al 0,7% (a partir de HCl al 37%, calidad PRS, Panreac, Barcelona), frente a la misma muestra decolorada (A2) con bisulfito al 7% (a partir de bisulfito sódico al 40%, calidad QP, Panreac, Barcelona), de tal manera que:

$$\text{Antocianos totales} = (A1-A2) \times 875$$

⁴⁹ Ribéreau-Gayon, J. (1970). Le dosage des composés phénoliques totaux dans les vins rouges. Chim. Anal. 52, 627-631.

⁵⁰ Ribéreau-Gayon, J., Stonestreet, E. (1965). Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge. Bull. Soc. Chim., 9, 2649-2652.

Taninos totales, empleando la metodología descrita por Ribéreau-Gayon y Stonestreet⁵¹, consistente en la medida de absorbancia en cubeta de 1 cm a 550nm (A1) de la 1 mL de muestra (dilución 1:50), diluida en 1 mL de agua destilada y 6 mL de ácido clorhídrico 12N (HCl al 37%, calidad PRS, Panreac, Barcelona), y calentada al baño maría durante 30 min, frente a un testigo sin calentar (A2), de tal manera que:

$$\text{Taninos totales (g/L)} = (A1-A2) \times 19,33$$

Para caracterizar el color de los mostos, se determinó el valor de las absorbancias a 420, 520 y 620 nm en cubeta de 1 cm en un espectrofotómetro UV-Visible HITACHI modelo U-2001 (PACISA Y GIRALT, SL, Grupo Taper, Madrid, España). Las muestras fueron previamente filtradas a través de filtros de PTFE de 0,45 µm ValuPrep™ (PALL). Con estas medidas, se determinaron los parámetros clásicos Intensidad Colorante (IC) y Tinte (T) (Glories, 1984), según las ecuaciones:

$$IC = A_{420} + A_{520} + A_{620}$$

$$T = (A_{420}/A_{520}) * 100$$

II.2.3.3. Método de Saint-Cricq y Glories

Se han desarrollado numerosos métodos para el control de la madurez fenólica, pero sin duda, el más utilizado es el propuesto por Glories y Agustín⁵² y descrito de nuevo por Saint-Cricq, Vivas y Glories⁵³. A efecto comparativo, se determinó la madurez fenólica siguiendo dicha metodología en dos de las variedades estudiadas.

⁵¹ Ribéreau-Gayon, J., Stonestreet, E. (1966). Dosage des tanins du vin rouge et détermination de leur structure. *Chim. Anal.*, 48, 188-196.

⁵² Glories, Y., Agustín, M. (1993). Actes du Colloque Journée Technique du CIVB, Burdeos, 56-61.

⁵³ Saint-Cricq, N.; Vivas, N. y Glories, Y. (1998). Maturité phénolique: définition et contrôle. *Revue Française d'Œnologie* 173, 22-25

Según estos autores, no basta con la determinación directa de antocianos y taninos a la hora de estudiar la madurez fenólica de cada variedad. Una uva rica en antocianos no tiene porqué conducir a un vino altamente coloreado, ya que su cesión al mosto depende además del grado de maduración de la uva, y su extracción está fuertemente condicionada por la degradación de las paredes celulares del hollejo. En el caso de los taninos, estos son más o menos solubles según su grado de polimerización, que por lo general aumenta durante la maduración, lo que los hace menos extraíbles.

Así, este método consiste en extraer rápidamente los polifenoles que contienen los granos de uva, por una parte, de un modo suave reproduciendo las condiciones industriales de maceración (pH 3,2) y también en condiciones extremas (pH 1). La diferencia entre ambos resultados es un reflejo del grado de fragilidad de la membrana celular y, por tanto, de la madurez fenólica de la uva, la cual influirá en la capacidad de extracción de los polifenoles.

Este método incluye el cálculo del índice de extractabilidad (EA%), que indica la aptitud de la baya para liberar los antocianos, y el índice de madurez de las pepitas (MP%), que indica el porcentaje de aporte de taninos por parte de las semillas. Durante la maduración, en teoría, el índice EA% disminuye debido a que aumenta la cantidad de antocianos de fácil extracción, al igual que ocurre con el índice MP%, principalmente porque disminuye la concentración de taninos concentrados en las pepitas.

Según esta metodología, se pesaron dos fracciones de 25 g del triturado de uva en vasos de precipitado de 250 mL. A una de ellas se le adicionó 25 mL de una disolución a pH 1 (HCl 0,1 N) y a la otra, 25 mL de una disolución a pH 3,2, preparada con 10 g de ácido tartárico, 9 mL de NaOH 32% y H₂O hasta un volumen final de dos litros. Se dejaron macerar a temperatura ambiente durante cuatro horas. Transcurrido este tiempo, ambas fracciones se centrifugaron a 4400 rpm durante 15 min y en el sobrenadante se determinó:

Antocianos a pH 1, que representa el potencial total de antocianos de la uva.

Antocianos a pH 3,2, que representa el potencial de antocianos fácilmente extraíbles de la uva durante el proceso de vinificación.

IPT a pH 3,2, que representa la cantidad de compuestos fenólicos de la uva que pueden ser extraídos fácilmente durante el proceso de vinificación.

A partir de estos parámetros se calcularon el índice de madurez celular (IMC), también llamado extractabilidad de los antocianos (EA%) y el índice de madurez de las pepitas (MP%) mediante las siguientes ecuaciones:

$$EA\% = [(\text{Ant pH1} - \text{Ant pH3,2}) / \text{Ant pH1}] \times 100$$

$$MP\% = [\text{Tan pH3,2} / (\text{Ant pH3,2} \times 40)] \times 100$$

II.2.3.4. Microvinificaciones

A efectos de contrastar la validez de los datos obtenidos mediante los ensayos de extracción, se han realizado microvinificaciones de dos de las variedades estudiadas (Tempranillo y Syrah) una vez ha alcanzado un grado de madurez suficiente, es decir, a partir de 10 °Be. Estas se hicieron siguiendo siempre la misma metodología, para obtener resultados comparables.

Para llevar a cabo las microvinificaciones, se emplearon recipientes de vidrio de aprox. 2 L de capacidad, que se rellenaron con entre 1,5 y 2 Kg de uva despalillada y molturada, dejando siempre un pequeño espacio para realizar los remontados de forma cómoda. Tras realizar la medida del °Be y pH del mosto, este último se corrigió en todas las muestras hasta un valor de

3,5 unidades de pH. A todas ellas se les añadió anhídrido sulfuroso en una cantidad de 50 mg/L, y 10 g/hL de levaduras secas activas comerciales (Fermivin, Gist Brocades). En todos los casos se realizó un encubado corto (4 días), con remontados diarios (agitaciones), tras el cual la pasta fue prensada aplicando siempre la misma presión (50 N · m). Diariamente se determinó la medida de densidad hasta el final de la fermentación y, una vez concluida, a los vinos obtenidos se les realizaron las siguientes determinaciones:

Grado alcohólico, mediante destilación de la muestra y posterior medida de densidad del destilado según los métodos oficiales de análisis de vinos (OIV, 1990).

Acidez volátil, empelado un equipo de destilación García-Tena, siguiendo la metodología descrita por Pérez y Morales (1998), según la cual se destilan 11 mL de vino, desechándose los primeros 5,1 mL del destilado y valorando los 3,2 mL siguientes con NaOH 0,01 N, utilizando fenolftaleína como indicador.

IPT, antocianos, taninos, tinte e intensidad colorante, según la metodología anteriormente descrita.

II.2.4. Control de maduración aromática

II.2.4.1. Preparación de muestras

Para seguir la maduración aromática de la uva, se emplearon las muestras obtenidas de los ensayos de extracción. Para adecuar las muestras al método analítico empleado, y evitar interferencias por parte del etanol, los extractos se diluyeron hasta aproximadamente 2 ó 3 grados alcohólicos. Esto además conlleva una reducción del contenido en azúcares de la muestra y evita una posible obstrucción del cartucho en la etapa de extracción. Así, a 50 mL de cada extracto se le añadió la cantidad de agua destilada necesaria. Posteriormente, a cada muestra se le adicionó el patrón interno (0,4 mL de 1-heptanol a concentración de 156 µg/L).

A continuación, se llevó a cabo una extracción en fase sólida, empleando un colector múltiple (*Visiprep-DL Solid Phase Extraction Vacuum Manifolds*, SUPELCO INC, Bellefonte, PA), capaz de preparar simultáneamente 12 muestras, y cartuchos de tipo DSC-18 de 1 g (6 mL) (SUPELCO, Bellefonte PA, USA), En la Fig. 27 se muestra un esquema del equipo.

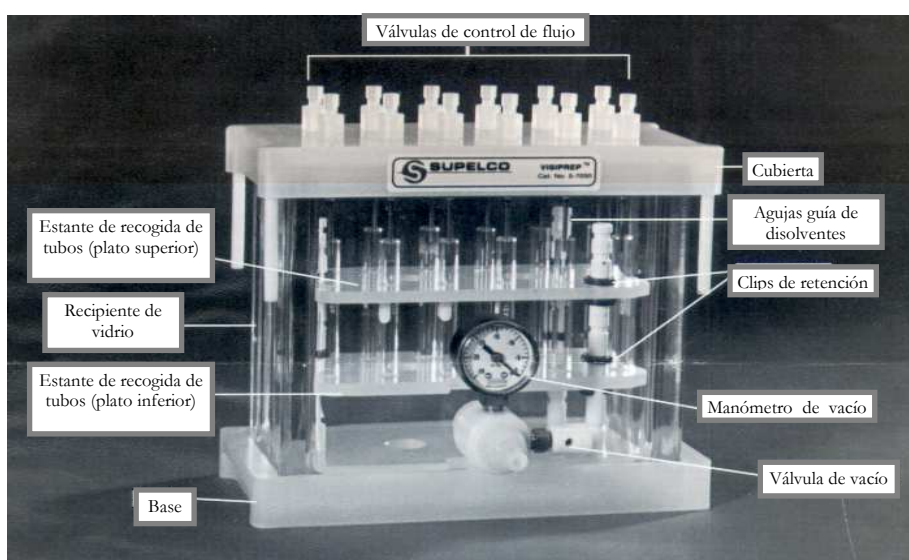


Fig 27. Colector múltiple para la extracción en fase sólida.

En la etapa de extracción, se siguió la metodología propuesta por Di Stefano⁵⁴, con algunas modificaciones. Así, los cartuchos se acondicionaron con 3 mL de metanol (Calidad HPLC, Panreac) y 5 mL de agua destilada. Posteriormente, se pasó la muestra, manteniendo un caudal aproximado de 3 mL/min, necesario para que la extracción pueda llevarse a cabo correctamente. A continuación, el cartucho se lavó con 12 mL de agua destilada para eliminar los compuestos no deseados. Los compuestos volátiles, que quedaron retenidos durante la extracción, se eluyeron con 10 mL de diclorometano (Calidad GC, Panreac). Posteriormente, se secaron con sulfato sódico anhidro para eliminar restos de agua. Tras la eliminación del agua, las muestras eluidas se recogieron en tubos de ensayo en donde se concentraron hasta

⁵⁴ Di Stefano, R. (1991). Proposition d'une méthode de préparation de l'échantillon pour la détermination des terpènes libres et glycosides des raisins et des vins. Bull.OIV, 721-722 : 219-223.

0,2 mL bajo corriente de nitrógeno. Las muestras concentradas se recogieron en viales de 1 mL con insertos de 0,2 mL para su análisis por GC-MM. Así, la concentración resultante realizada a las muestras fue de 250 veces su volumen.

Una vez extraídos los aromas libres, los compuestos glicosilados quedaron retenidos en el cartucho. Para recogerlos, se eluyeron con 5 mL de metanol, a los que se añadieron 25 mL de tampón citrato-fosfato a pH 5, y enzima glucosidasa comercial, para liberar los compuestos aromáticos ligados. (AR 2000, DSM, Holanda) en dosis de 3g/hL. Las muestras se mantuvieron en estufa a 40°C durante 24h, tras lo cual, se les añadió patrón interno, y se les realizó de nuevo el proceso de extracción con diclorometano en cartuchos nuevos.

II.2.4.2. Análisis mediante cromatografía de gases

Las muestras se analizaron en un equipo GC-MS modelo Voyager (Teramoquest, Finnigan, Milán, Italia) perteneciente a la División de Espectrometría de masas del Servicio Central de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz (Fig. 28).

En el análisis se empleó una columna Supelcowax 10 (60 m x 0,32 mm ID; 0,50 μm), con las siguientes condiciones de operación: temperatura de inyector y detector de 250°C; horno inicialmente a 40°C durante 5 min y una rampa de 2°C/min hasta llegar a 200°C, temperatura en la que se mantuvo durante otros 5 min.



Fig 28. Equipo GC-MS Voyager del SCCYT de la Universidad de Cádiz.

Las condiciones empleadas en el espectrómetro de masas fueron: modo de impacto electrónico (EI+) a 70 eV; temperatura de origen y de la interface de 220 y 320°C, respectivamente; índice de barrido de 1 scan/s; adquisición de masas de 45-400 u.m.a. Con estas condiciones, se inyectaron 2 μ L de muestra en modo splitless (40 s), empleando helio como gas portador (1 mL/min).

La identificación de los picos se basó en la comparación de los tiempos de retención y espectros de masa con patrones suministrado por Sigma-Aldrich y Fluka. En los casos en que los patrones no estuvieron disponibles, los picos se identifican por comparación con los espectros disponibles en la base de datos del programa Xcalibur (versión 1.1) y con los datos cromatográficos de la bibliografía. Se realizó un análisis semicuantitativo de estos compuestos asumiendo factores de respuesta igual a 1.

II.2.5. Análisis sensorial de los vinos

La evaluación sensorial de los vinos la realizó un panel de seis catadores expertos en la sala de catas del Centro Andaluz de Investigaciones Vitivinícolas (CAIV, Puerto Real, Cádiz), que cuenta con mesas individuales separadas por paneles y luz regulable (Fig. 29), empleando copas de cata normalizadas 3591 (ISO 3591, 1997) cubiertas con un vidrio de reloj para minimizar la evaporación de compuestos volátiles.



Fig 29. Sala de catas del CAIV (Puerto Real, Cádiz).

A cada catador se le proporcionó una ficha de cata específica (Anexo II) con la que se puntuaron los caracteres visuales, olfativos y gustativos, así como una valoración global. Cada uno de los caracteres se puntuó de según la sensación percibida, de tal manera que la puntuación máxima de cada vino es de 100 puntos. Se anotaron también algunos aspectos de interés sobre las muestras (determinados aromas, defectos, etc.) en el apartado de “Notas de cata”, sobre todo las características sensoriales más destacadas de cada vino y, particularmente, aquellas que distinguían un vino de otro.

II.2.6. Análisis estadístico de resultados. Análisis de componentes principales

Para estudiar en conjunto todos los parámetros determinados durante la maduración, se empleó análisis de factores mediante componentes principales.

El Análisis de Componentes Principales (ACP) es una técnica estadística de síntesis de la información, o reducción de la dimensión (número de variables). Es decir, ante un banco de datos con muchas variables, el objetivo es reducirlas a un menor número perdiendo la menor cantidad de información posible. Los nuevos componentes principales o factores son una combinación lineal de las variables originales, y además son independientes entre sí.

En este caso, para realizar el estudio, se aplicó el paquete estadístico STATISTICA Release 7 (Statsoft, Inc-USA). Los resultados han sido representados mediante una hoja de cálculo de Microsoft Excel.

II.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

II.3.1. Seguimiento visual

Desde comienzos del mes de junio, se realizó un seguimiento visual de las parcelas a estudiar, con el objeto de llevar un control sobre el estado sanitario y la evolución de las mismas. Sin datos relevantes en cuanto al estado sanitario, en la Tabla 1 se recogen las fechas de envero de cada una de las variedades estudiadas:

Variedad	Fecha de envero
Tempranillo	5-julio
Syrah	11-julio
Merlot	16-julio
Cabernet Sauvignon	23-julio
Tintilla de Rota	29-julio

Tabla 1. Fecha de envero para cada variedad estudiada.

Hemos de resaltar la diferencia de tiempo existente entre el envero (comienzo de la maduración) de distintas variedades, lo que permite un muestreo gradual y, probablemente, una vendimia escalada en el tiempo, lo que puede ser una ventaja a la hora de programar los trabajos de recogida de uva y vinificación.

Aproximadamente una semana después del envero de cada variedad, comenzaron a tomarse muestras semanales y a realizarse los análisis pertinentes.

II.3.2. Madurez industrial

Para realizar el seguimiento de la madurez fisiológica de la uva, y determinar la fecha óptima de vendimia desde el punto de vista industrial, se analizaron semanalmente los parámetros tradicionales, como son el peso medio del grano, el pH, la acidez total y el grado Baumé de los mostos en las distintas variedades a lo largo del período de maduración. Además, en la variedad Tempranillo se continuaron realizando los controles una vez pasada la fecha de vendimia para estudiar la evolución de los distintos parámetros durante la sobremaduración. Así, a continuación podemos observar la evolución de cada uno de los parámetros en todas las variedades estudiadas.

Uno de los parámetros más importantes a la hora de decidir la fecha óptima de vendimia desde el punto de vista industrial es sin duda la acumulación de azúcares, definida aquí como el grado baumé (°Be). En la Fig. 30 podemos observar cómo este fenómeno presenta un comportamiento muy similar para todas las variedades estudiadas, con un incremento muy acusado durante las primeras semanas, que casi puede considerarse constante, hasta un punto en el que, aunque sigue aumentando, comienza a hacerlo muy lentamente. Estudiando la evolución tras un período muy prolongado, como en el caso de la variedad Tempranillo, observamos cómo este incremento parece no detenerse en ningún momento, si bien este fenómeno puede ser debido más a una concentración causada por el descenso del peso y volumen del grano que a un aumento de la cantidad de azúcares.

Si estudiamos la evolución de la acidez total del grano, expresada como g/L de ácido tartárico (Fig. 31), observamos un fenómeno contrario al que ocurre con el °Be, es decir, un descenso acusado al principio, que durante las últimas semanas de estudio parece ralentizarse. Este cambio de tendencia parece tener lugar un poco antes que en el caso de la acumulación de azúcares. También observamos en este caso un comportamiento muy similar para todas las variedades estudiadas.

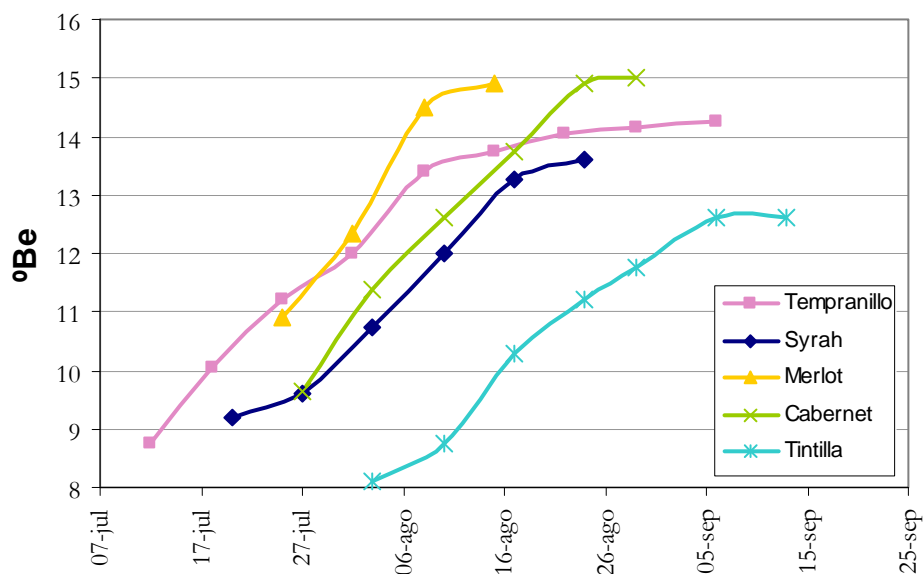


Fig 30. Evolución del °Be durante el período estudiado.

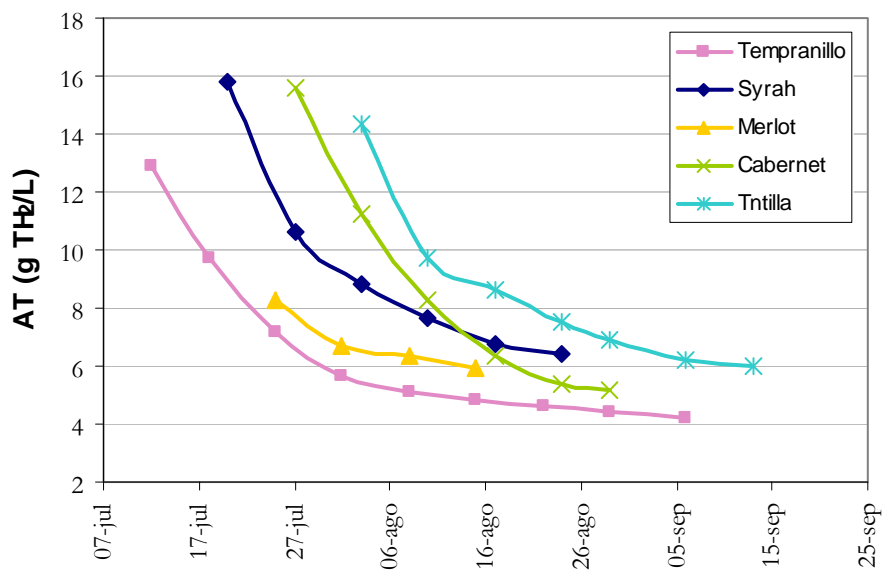


Fig 31. Evolución de la acidez total durante el período estudiado.

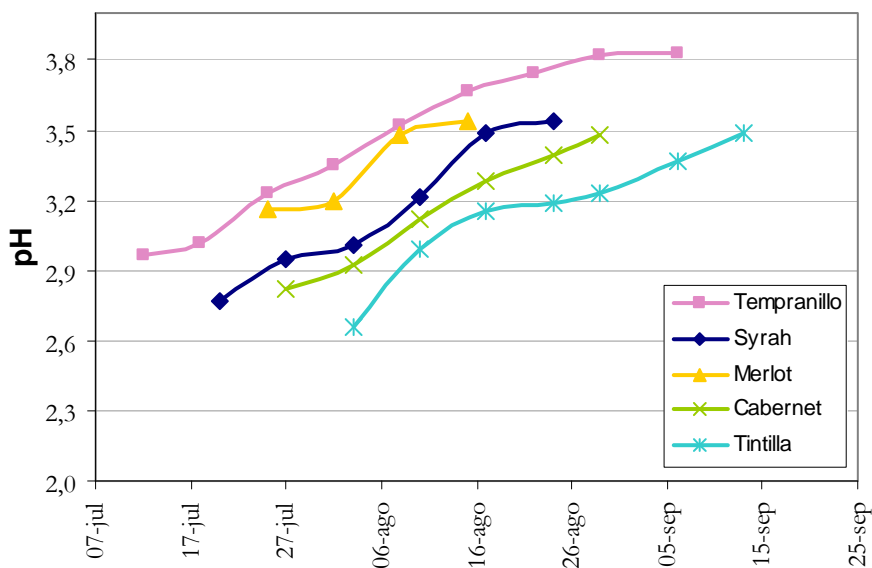


Fig 32. Evolución del pH durante el período estudiado.

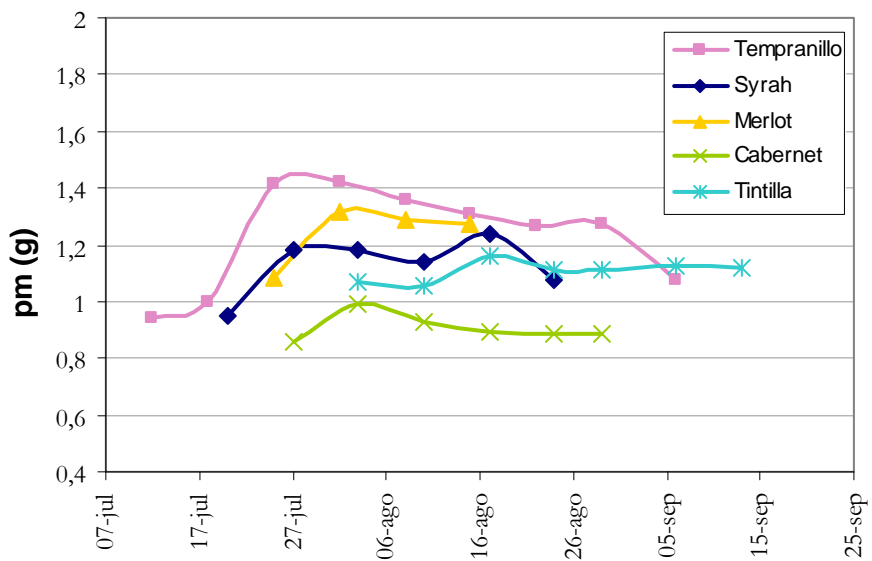


Fig 33. Evolución del peso medio del grano durante el período estudiado.

La bajada de acidez trae como consecuencia una subida progresiva del pH del mosto (Fig. 32), que sólo en alguna de las variedades parece ser un poco menos acusada al final del período estudiado (var. Merlot y Syrah). Ambos fenómenos continúan si retrasamos en momento de vendimia, como puede deducirse del estudio realizado en la variedad Tempranillo.

En cuanto al peso medio del grano (Fig. 33), podemos observar cómo la uva aumenta de peso durante las primeras semanas para luego estabilizarse e incluso descender durante las últimas semanas de estudio. En el caso de la variedad Tempranillo, se observa que este descenso continúa si se alarga el período en estudio.

Conjugando todos estos factores, podríamos establecer un punto más o menos claro en el que deberíamos recoger la uva desde el punto de vista industrial, esto es, cuando la acumulación de azúcares comienza a ser menos evidente, a pesar de que la acidez del mosto continúa bajando y el peso medio del grano comienza también a descender. Así, el riesgo de mantener la uva sin recoger ante posibles inclemencias del tiempo unido a la corrección de acidez que cada vez resulta más cuantiosa seguramente no compensen la escasa ganancia en lo que al grado sacarimétrico se refiere.

Para establecer de manera sistemática la fecha óptima de vendimia, podemos emplear los denominados índices de maduración. Si estudiamos un índice de maduración clásico, como es el que divide el contenido en azúcares entre la acidez total del mosto, obtenemos una curva con una tendencia a subir ilimitadamente, debido al aumento del °Be y la disminución de acidez que se prolongan durante todo el período estudiado. Sin embargo, el aumento de este índice es prácticamente constante hasta un punto en el que se observa que comienza a ser significativamente menos acusado. De hecho, podemos ajustar una parte de los datos en todos los casos a una recta mediante el análisis de regresión lineal, para luego ajustar el resto a una recta de menor pendiente (Fig. 34).

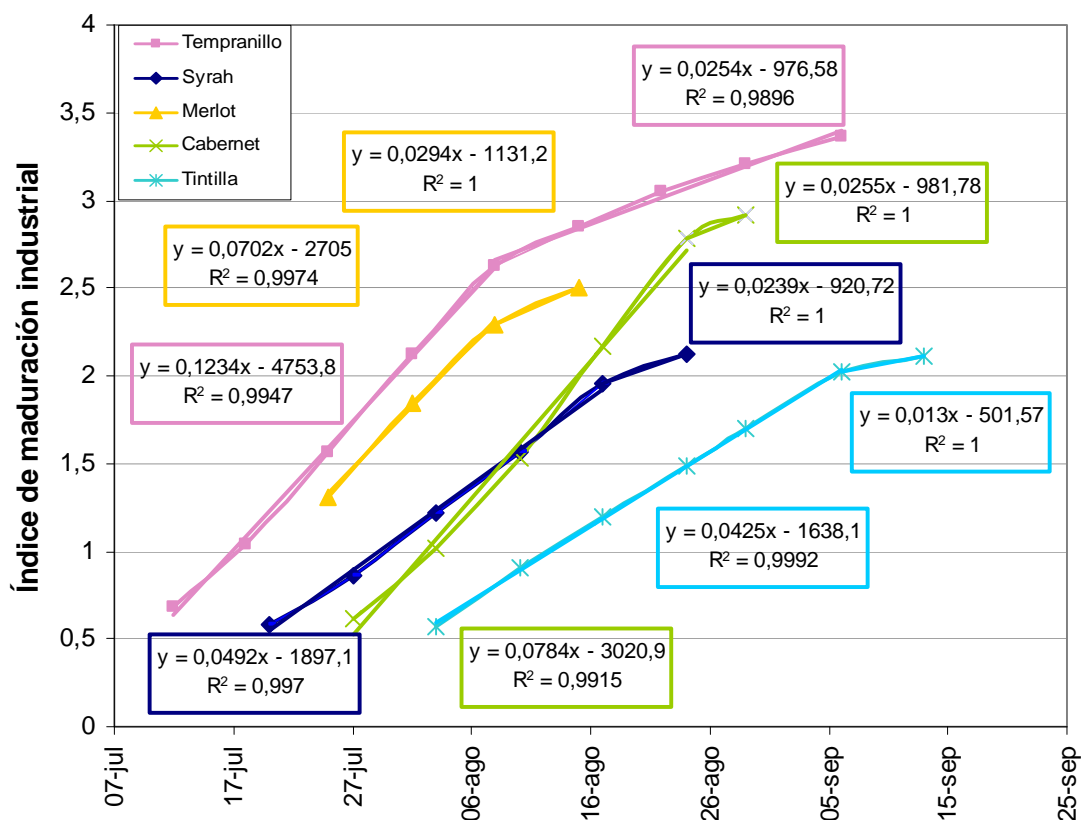


Fig 34. Evolución del índice de maduración industrial durante el período estudiado.

Para estudiar este fenómeno, hemos calculado la pendiente de cada punto en relación al anterior (que hemos multiplicado por cien para hacer los resultados más manejables), obteniéndose datos muy similares en las primeras semanas de muestreo, y siempre por encima de 5, a excepción de la variedad Tintilla, lo que indica una velocidad de maduración algo más lenta que en el resto de variedades. No obstante, en todas ellas llega un momento en que esta pendiente cambia de manera más o menos brusca, situándose en valores siempre por debajo de 4 (Tablas 2).

Control de Maduración. Resultados y Discusión.

Tempranillo	
Fecha	Pendiente
12-jul	-
18-jul	5,92
25-jul	7,51
01-ago	8,06
08-ago	7,19
15-ago	3,22
22-ago	2,79
29-ago	2,30
06-sep	1,96

Syrah	
Fecha	Pendiente
20-jul	-
27-jul	4,00
03-ago	5,12
10-ago	4,89
17-ago	5,60
24-ago	2,39

Merlot	
Fecha	Pendiente
25-jul	-
01-ago	7,63
08-ago	6,40
15-ago	2,94

Cabernet	
Fecha	Pendiente
27-jul	-
03-ago	5,64
10-ago	7,34
17-ago	9,12
24-ago	8,85
29-ago	2,55

Tintilla	
Fecha	Pendiente
03-ago	-
10-ago	4,79
17-ago	4,27
24-ago	4,06
29-ago	4,24
6-sep	4,05
13-sep	1,30

Tablas 2. Valores de la pendiente del índice de maduración industrial para cada toma de muestra y variedad.

Hemos querido resaltar en cada Tabla de datos el punto anterior al que se produce el descenso de pendiente, que podríamos denominar como óptimo, antes de que se produzca un descenso en la velocidad de maduración.

II.3.3. Madurez fenólica

Para estudiar la evolución del material fenólico, y determinar la fecha óptima de vendimia desde este punto de vista, se realizó un análisis semanal del IPT (índice de polifenoles totales), el contenido en antocianos y taninos totales. Además, para completar el estudio se analizaron también el tinte y la intensidad colorante de cada una de las muestras, con el fin de obtener una medida de cómo afecta este contenido a las características cromáticas del mosto y, por consiguiente, del vino.

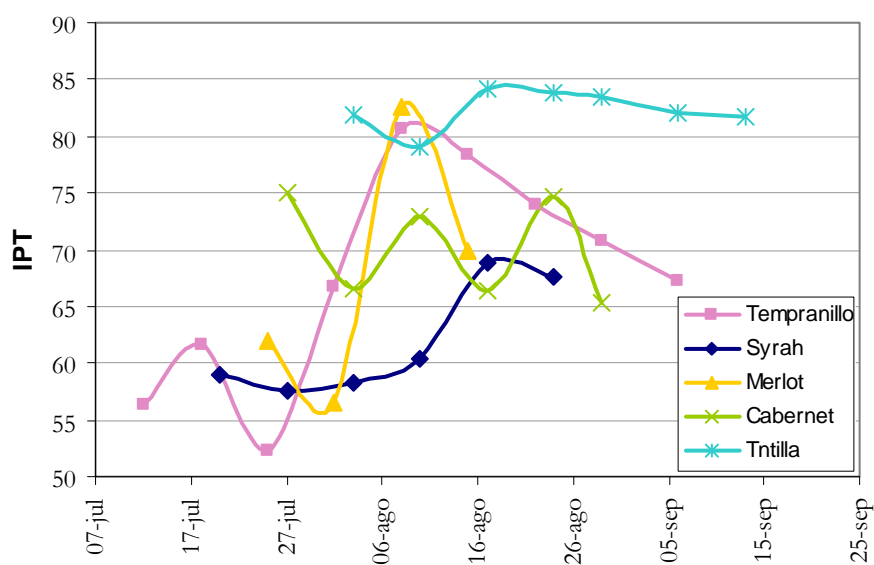


Fig 35. Evolución del IPT durante el período estudiado.

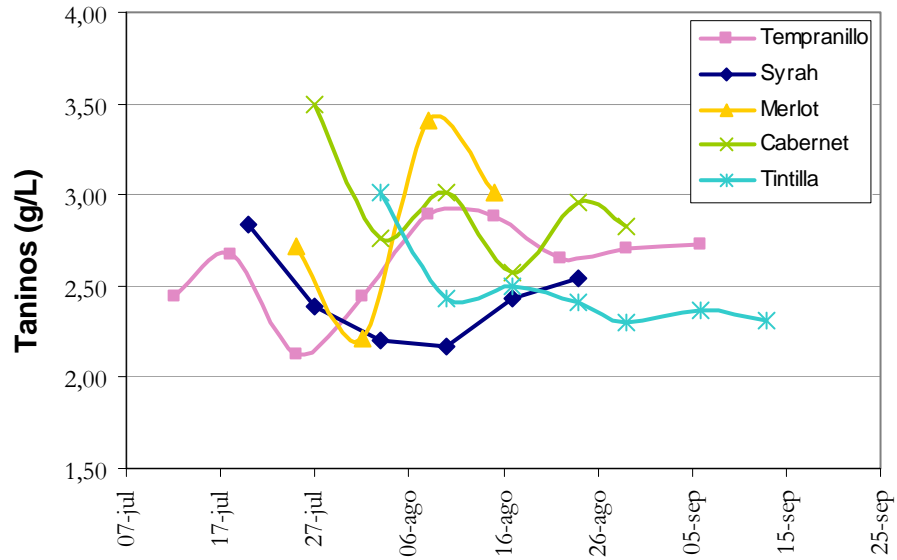


Fig 36. Evolución del contenido en taninos durante el período estudiado.

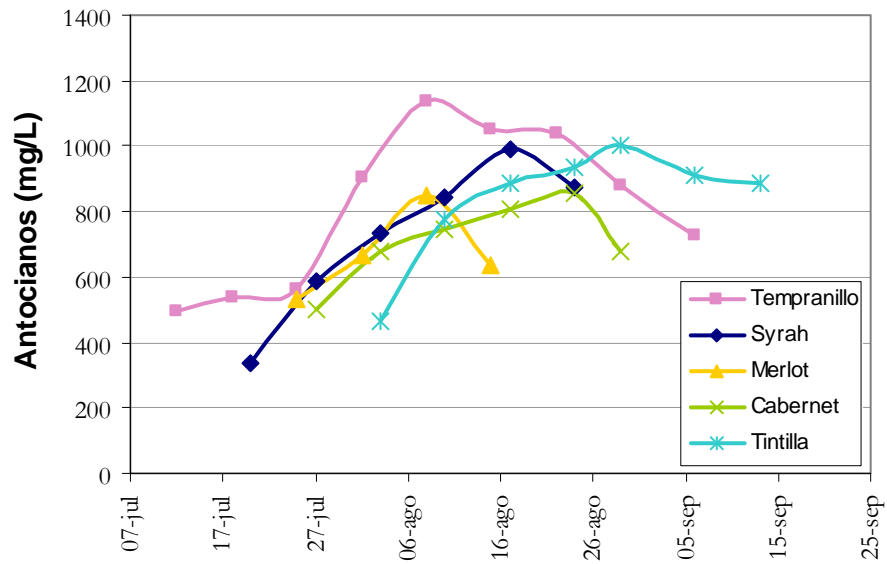


Fig 37. Evolución del contenido en antocianos durante el período estudiado.

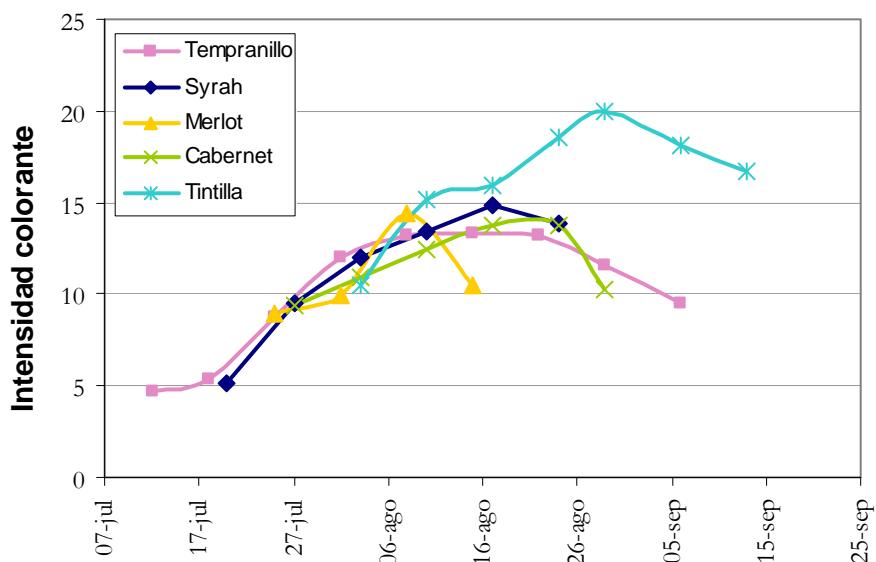


Fig 38. Evolución de la intensidad colorante durante el período estudiado.

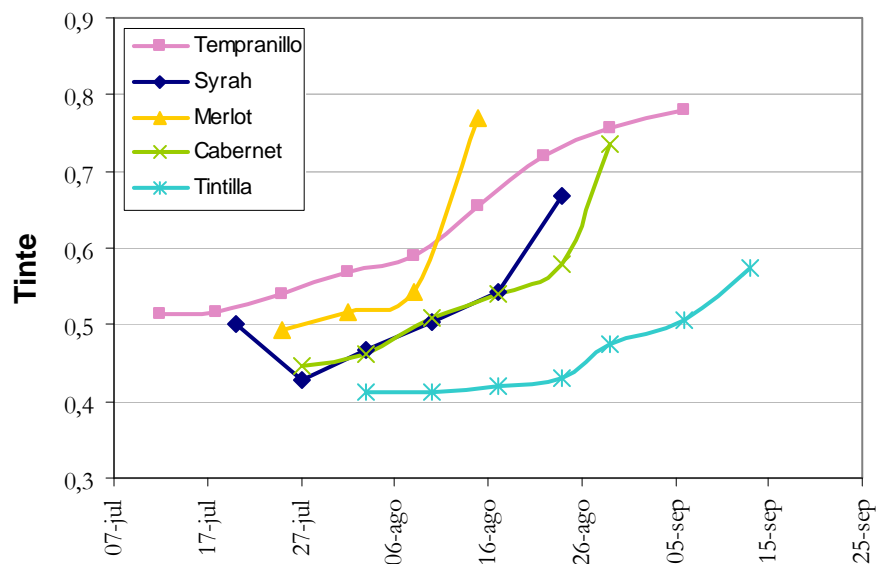


Fig 39. Evolución del tinte durante el período estudiado.

Si queremos evaluar el contenido global en lo que al material fenólico se refiere, el parámetro más directo es el Índice de Polifenoles Totales (IPT). Si observamos su evolución en la Fig. 35, vemos cómo ésta no está bien definida con respecto al tiempo. Sólo en la variedad Syrah puede observarse una acumulación ligera al principio y más acusada al final, y un leve descenso durante la última semana. Sin embargo, en el resto de variedades, existen una serie de altibajos que nos hacen pensar que su valor es variable a lo largo del período de maduración. Al englobar este parámetro un elevado número de compuestos, cada uno de ellos con una evolución distinta, resulta un parámetro complicado de evaluar. Si observamos la variedad Tempranillo, lo que sí parece claro es que este parámetro desciende durante el período de sobremaduración.

Dada la complejidad del análisis del material fenólico a través del valor del IPT, pasamos a analizar el contenido en dos de las familias de compuestos más importantes desde el punto de vista de la calidad del vino, es decir, los antocianos, por su relación directa con el color de los vinos, y los taninos, por su implicación sensorial y el papel que puede desarrollar en la estabilización del color mediante fenómenos de copigmentación. En la Fig. 37 podemos observar cómo los antocianos se acumulan durante el período estudiado en todas las variedades, hasta un momento en el que empiezan a disminuir. Esta disminución, además se prolonga después en el tiempo durante todo el período estudiado para la variedad Tempranillo. La evolución del contenido en taninos no es, sin embargo, tan evidente (Fig. 36), sufriendo una serie de altibajos similares a los observados en el IPT.

Además del contenido en compuestos fenólicos, son muy importantes las características cromáticas que éste aporta al vino. Por ello, se determinó la intensidad colorante y el tinte de todas las muestras estudiadas. En cuanto a la primera, se obtiene una evolución muy parecida a la que obteníamos para los antocianos, con un aumento progresivo hasta un punto en el que comienza a disminuir (Fig. 38). Este paralelismo denota la relación directa existente entre estas dos magnitudes. Si nos fijamos ahora en el tinte, éste sufre un aumento más o menos constante durante el período estudiado, aunque llega un momento en que aumenta de forma

más acusada (Fig. 39). Esto ocurre en todas las variedades, y se traduce en colores más pardos, fenómeno que no es deseable de manera general a la hora de elaborar un vino tinto.

Para evaluar la denominada madurez fenólica según la metodología de Saint-Criq y Glories⁵⁵, se determinaron los parámetros característicos de este método en dos de las variedades estudiadas (Tempranillo y Syrah). En las Fig. 40 y 41, se encuentran representados los antocianos a pH 1, y a pH 3,2, la extractabilidad (EA%), y la madurez de la semilla (MP%) para cada variedad, respectivamente.

Para la variedad Tempranillo, el mayor contenido en antocianos, tanto totales como extraíbles, coincide con el máximo obtenido en los ensayos de extracción, el 8 de agosto. A su vez, podemos observar un descenso en el parámetro EA%, que coincide con el máximo de antocianos, y que luego se mantiene prácticamente constante, a pesar del descenso de éstos. A la madurez de la pepita le ocurre algo similar, produciéndose un descenso acusado una semana antes que en el caso de la extractabilidad, manteniéndose después en valores muy similares.

En cuanto a la variedad Syrah, el mayor contenido en antocianos, tanto totales como extraíbles, de nuevo coincide con el obtenido en los ensayos de extracción, el 17 de agosto. En cuanto al parámetro denominado extractabilidad (EA%), no se observa una tendencia clara, al contrario del descenso a lo largo de todo el período de maduración que en principio cabría esperar. No obstante, podemos encontrar en la bibliografía diversos autores que tampoco encuentran una relación clara entre este índice de madurez fenólica y la madurez tecnológica de la uva^{56,57}. La madurez de la pepita (MP%), si parece que desciende entorno al 3 de agosto, aunque luego se mantiene más o menos estable en el período estudiado.

⁵⁵ Glories, Y Saint-Criq de Gaulejac N, Vivas N and Glories Y, Maturation phenolique des raisins rouges. Relation avec la qualité des vins. Comparaison des cepages Merlot et Tempranillo. Prog Agric Vitic 115: 306-318 (1998).

⁵⁶ Bautista Ortín, A.B., 2005. Técnicas enológicas para la obtención de vinos de Monastrell de alto contenido polifenólico. Tesis doctoral. Universidad de Murcia.

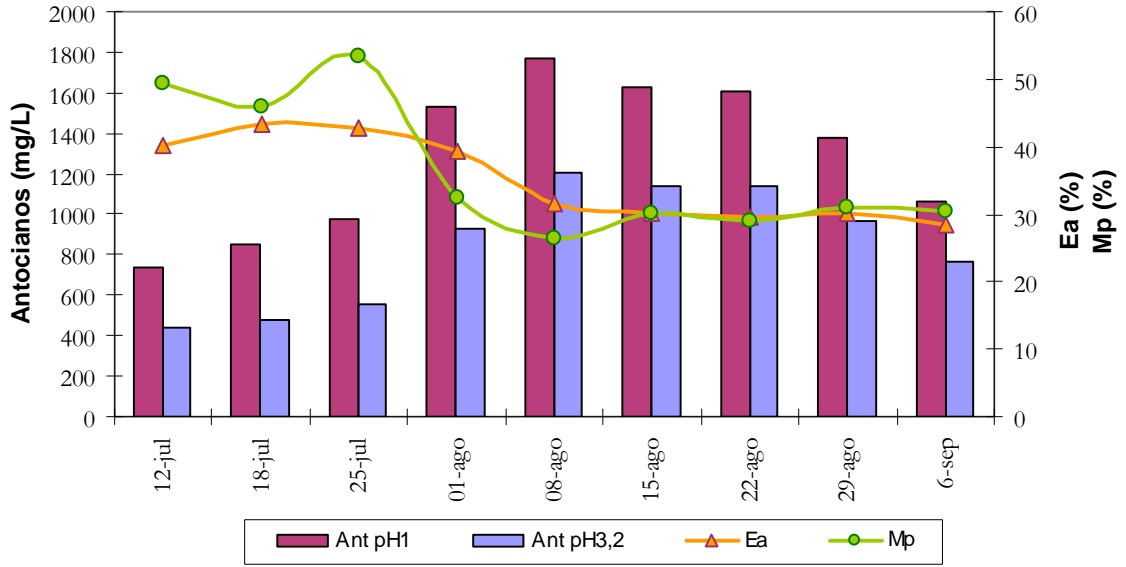


Fig 40. Evolución de los parámetros del método de Saint-Criq y Glories para la variedad Tempranillo en el período estudiado.

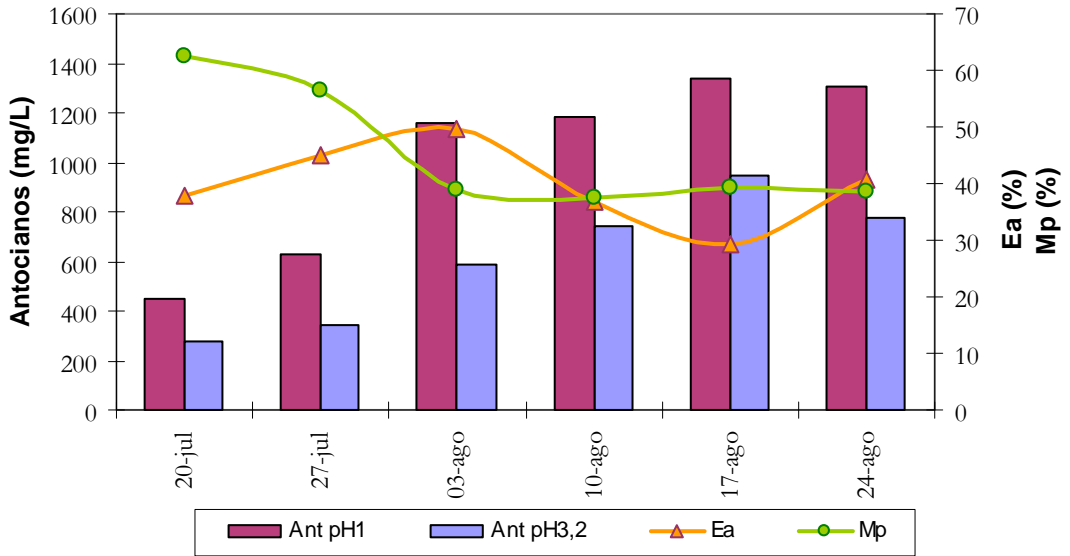


Fig 41. Evolución de los parámetros del método de Saint-Criq y Glories para la variedad Syrah en el período estudiado.

⁵⁷ Gonzalez-Neves, G., Gil, G., Ferrer, M., 2002. Effect of different vineyard treatments on the phenolic contents in Tanta grapes and their respective wines. Food Science and Technology International, 8, 315-321.

En general, debido a que ninguno de los dos índices estudiados mediante la metodología de Saint-Criq y Glories se revela como determinante para marcar la fecha óptima de vendimia, puede resultar más fiable guiarnos por el contenido máximo en antocianos, tanto totales como extraíbles.

Para simplificar el estudio, y debido a que no hemos encontrado resultados concluyentes mediante la metodología existente, proponemos el cálculo de un índice que pueda obtenerse de manera sencilla, al igual que en el caso de la madurez industrial.

El parámetro más evidente a emplear, cuando se trata de la maduración fenólica, es el contenido en antocianos, debido a que tiene una relación directa con el color de los vinos y a que tiene una evolución bastante clara durante la maduración. Sin embargo, hemos visto cómo la intensidad colorante del mosto sigue una evolución muy similar, y resulta un parámetro más sencillo de determinar. Otro parámetro que podemos medir fácilmente, y que también tiene una evolución característica es el tinte. Este parámetro, además, termina de completar la información en cuanto a las características cromáticas, por lo que puede resultar complementario. Así, y tras estudiar varias posibilidades, proponemos un “índice de maduración fenólica” resultante del cociente entre la intensidad colorante y el tinte de los extractos.

En la Fig. 42 podemos observar la evolución de este índice para todas las variedades estudiadas. Como podemos ver, aunque con valores distintos para cada una de ellas, en general es un valor que aumenta durante toda la maduración hasta un momento en el que comienza a disminuir. De hecho, si calculamos las pendientes en forma de incremento entre dos fechas dadas de igual manera que ya hicimos en el caso de la madurez industrial, en esta ocasión, y para todas las variedades estudiadas, llega un momento que estas alcanzan un valor negativo (Tablas 3).

En este caso, podríamos tomar como fecha óptima de vendimia según este criterio, la última antes de que el valor de la pendiente se haga cero o tenga un valor negativo (remarcada en cada caso) . Como se puede observar, ambos índices (de maduración industrial y fenólica) coinciden prácticamente en todos los casos, excepto en dos de las variedades (Cabernet y Tintilla), en la que este último se retrasa ligeramente con respecto al anterior.

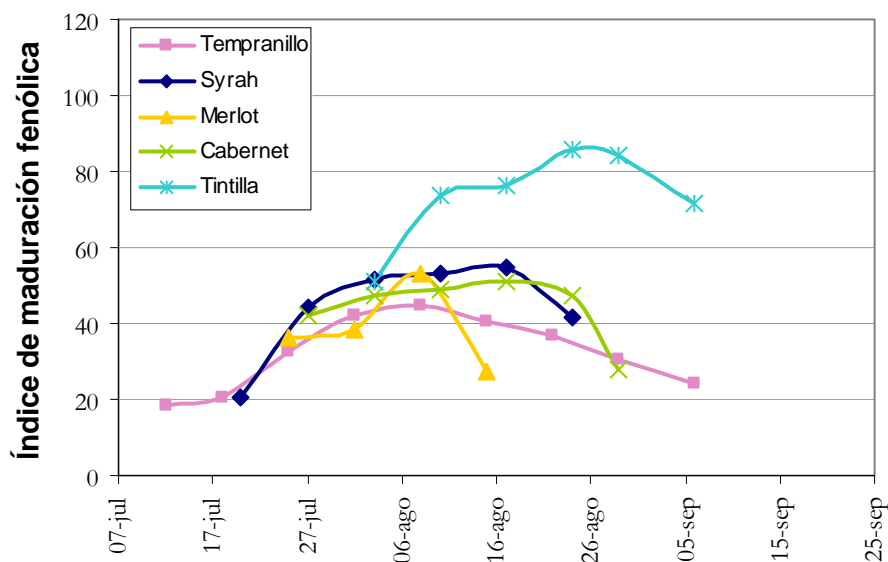


Fig 42. Evolución del índice de maduración fenólica de todas las variedades durante el periodo estudiado.

Tempranillo	
Fecha	Pendiente
12-jul	-
18-jul	0,37
25-jul	1,72
01-ago	1,36
08-ago	0,38
15-ago	-0,61
22-ago	-0,54
29-ago	-0,87
06-sep	-0,77

Syrah	
Fecha	Pendiente
20-jul	-
27-jul	3,37
03-ago	1,03
10-ago	0,24
17-ago	0,22
24-ago	-1,89

Merlot	
Fecha	Pendiente
25-jul	-
01-ago	0,32
08-ago	2,08
15-ago	-3,67

Cabernet	
Fecha	Pendiente
27-jul	-
03-ago	0,71
10-ago	0,25
17-ago	0,29
24-ago	-0,50
29-ago	-3,88

Tintilla	
Fecha	Pendiente
03-ago	-
10-ago	3,25
17-ago	0,33
24-ago	1,41
29-ago	-0,40
6-sep	-1,55
13-sep	-1,88

Tablas 3. Valores de la pendiente del índice de maduración fenólica para cada toma de muestra y variedad.

II.3.4. Madurez aromática

Como último apartado a estudiar dentro de la maduración, se determinó el contenido en aromas libres y precursores aromáticos en todas las muestras recogidas. Entre las cinco variedades estudiadas, se han identificado un total de 31 compuestos (Tabla 4), los cuales hemos agrupado en 4 familias, atendiendo a sus similitudes estructurales y/o aromáticas: alcoholes y aldehídos, entre los cuales están los C6, que son en su mayoría los responsables del aroma herbáceo de mostos y vinos, los derivados fenólicos, entre los que podríamos distinguir los alcoholes aromáticos, con aromas florales, y los fenoles volátiles, con aromas especiados, los terpenos y derivados, responsables de muchos de los aromas florales y frutales, y los norisoprenoides, que pueden aportar aromas más complejos e interesantes, cuyo umbral de detección es además muy bajo. Se encuentran además una serie de compuestos que presentan aromas diversos, y más difíciles de clasificar en cualquiera de las familias anteriores, siendo en su mayoría alcoholes y aldehídos de un número de átomos de carbono diferente a seis.

El estudio de la evolución de los compuestos aromáticos durante la maduración es el más complicado, debido a la complejidad del análisis. Por tanto, es, de los tres tipos de maduración estudiados, el que no se suele realizar en bodega, debido al equipamiento y tiempo necesarios. Sin embargo, y sobre todo en la elaboración de vinos tintos jóvenes con carácter afrutado, es muy importante conocer la composición aromática del viñedo y cómo varía a lo largo de las semanas de maduración, para intentar aprovechar al máximo las posibilidades de cada variedad de uva.

Compuesto	Descriptor aromático	Umbral de percepción (µg/L)
ALCOHOLES Y ALDEHÍDOS		
C-6 Alcoholes y aldehídos		
1-hexanol	Verde, hierba cortada, dulce, resina	1100 ⁽¹⁾
(E) 2-hexen-1-ol	Verde, afrutado	15000 ⁽²⁾
(Z) 3-hexen-1-ol	Hierba recién cortada	400 ⁽²⁾
(E) 3-hexen-1-ol	Fresco, hojas	400 ⁽⁴⁾
Hexanal	Graso, verde, a hierba	4,5 ⁽¹⁴⁾
(E) 2-Hexenal	Herbáceo, manzana verde	47 ⁽¹⁴⁾
Otros Alcoholes y aldehídos		
(E) 2-Heptenal	Almendras amargas, cerveza	3 ⁽¹⁴⁾
Heptanal	Afrutado	6 ⁽¹⁴⁾
1-octanol	Jazmín, limón	800 ⁽¹⁾
Octanal	Nuez moscada	6 ⁽¹⁴⁾
(E) 2-Octenal	Nueces	0,1 a 3 ⁽³⁾
Nonanal	Graso, rancio	1 ⁽¹⁴⁾
(E) 2-nonenal	Almidón, pegamento	0,068 ⁽¹⁴⁾
DERIVADOS FENOLICOS		
Alcohol feniletilo	Rosas, miel, lila	10000 ⁽⁵⁾
Alcohol bencílico	Rosa, floral, dulce	900 ⁽⁴⁾
Eugenol	Especiado, regaliz	6 ⁽⁶⁾
Guaiacol	Fenólico, especiado	9,5 ⁽⁶⁾
Vainillina	Vainilla	60 ⁽⁷⁾
TERPENOS Y DERIVADOS		
Citronelol	Clavo, verde, rosa ajada, fresco	18 ⁽⁸⁾
Geraniol	Floral, como a rosa, geranio	30 ⁽⁵⁾
Limoneno	Limon, cítrico	15 ⁽⁹⁾
α-terpineol (p-ment-1-en-8-ol)	Floral, lila	250 ⁽¹⁴⁾
p-ment-1-en-4-ol	Mentolado	No se ha encontrado
eucaliptol	Eucalipto	1,1 a 3,2 ⁽¹³⁾
(Z),(E)Oxido de linalol	Tierra	6 ⁽⁵⁾

Control de Maduración. Resultados y Discusión.

2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol (Hotrienol)	Jacinto	110 ⁽¹²⁾
Sesquiterpenos		
Farnesol	Anís, miel	20 ⁽³⁾
Nerolidol	Manzana, rosa	100 ⁽¹⁾
NORISOPRENOIDES Y DERIVADOS		
b-Damascenona	Manzana, ciruelas	0,1 ⁽¹⁰⁾
b-ionona	Violeta	0,09 ⁽¹¹⁾
3-oxo- α -ionol	Miel, mermelada de damascos.	No se ha encontrado
<p>(1) Peinado, R., Moreno, J., Bueno, JE., Moreno, JA, Mauricio, JC. (2004). Food Chem, 84, 585-590; (2) Escudero, A., Hernández-Orte, P., Cacho, J., Ferreira, V. (2000). J. Agric. Food. Chem. 48 (9), 4268-4272; (3) Laura Culleré, Juan Cacho, Vicente Ferreira. Analytica Chimica Acta 524 (2004) 201-206; (4) Varcárcel (2006). Tesis doctoral; (5) Selli, S., Cabaroğlu, T., Erten, H., Nurgel, C. (2003). Food Chem. 8, 341-147; (6) Boidron, J. N., Chatonnet, P., & Pons, M. (1988) Connaissance de la Vigne et du Vin, 22(4), 275-294; (7) Laboratorio de análisis del aroma y enología (Universidad de Zaragoza); (8) Ribereau-Gayon, P., Boidron, JN., Terrier, A. (1975). J. Agric Food Chem 23,1042; (9) Zalacain et al. 2007 (10) Guth. J. Agric. Food Chem. 45, 3027-3032. (11) Ferreira, V., López, R., Cacho, J.F. (2000). J. Sci. Food Agric. 80, 1659-1667; (12) Castro-Vázquez, L., Díaz, MC., Pérez, MS. (2007). Food Chem. 103, 601-606; (13) Herve, E., Price, S., Burns, G. VII Symposium Int. Oenologie. Bourdeaux 19-21 Jun 2003; (14) Ferreira, V., Jarauta, I., Ortega, L., Cacho, J. Journal of Chromat. A 1025, 147-156. (14) Ferreira, V., Lopez, R., and Cacho, J. J. . (2000) Sci. Food Agric. 80, 1659.</p>		

Tabla 4. Compuestos aromáticos determinados en los mostos, junto con sus descriptores aromáticos y sus umbrales de percepción.

En el Anexo III se encuentran los valores medios y desviaciones típicas de cada compuesto y variedad para cada toma de muestra. Para simplificar su estudio, hemos agrupado los resultados obtenidos en cada una de las familias aromáticas anteriormente mencionadas, de manera que, a continuación, podemos observar el valor medio total (suma de aromas libres y glicosilados de todos los compuestos que integran cada familia) para cada variedad de uva durante el período estudiado.

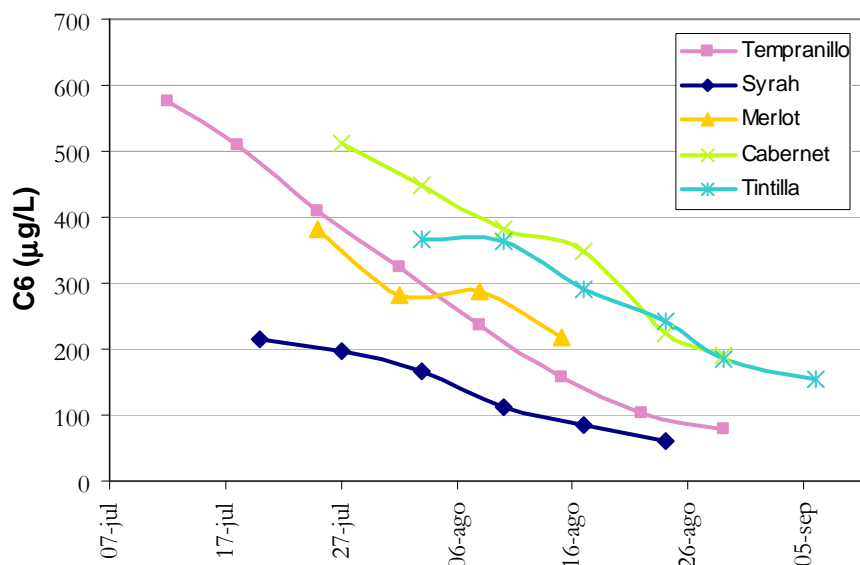


Fig 43. Evolución del contenido en compuestos C6 durante el período estudiado.

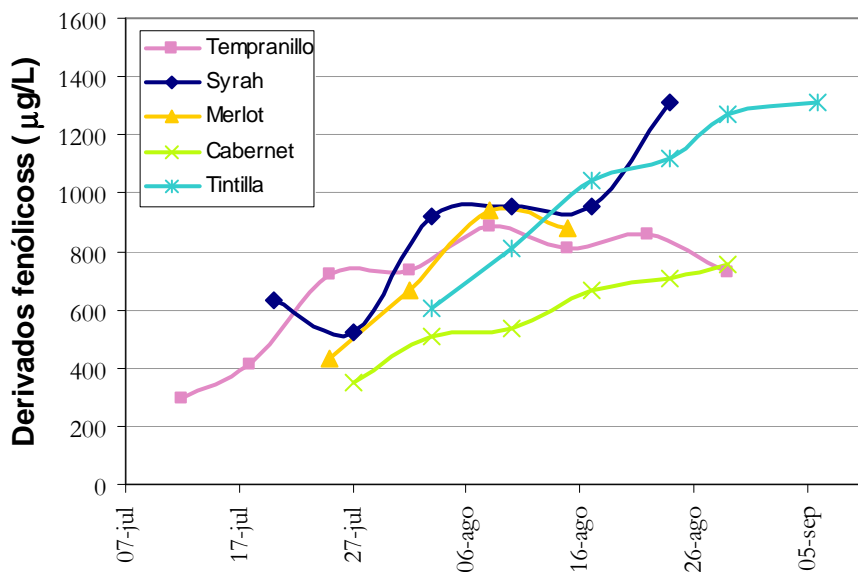


Fig 44. Evolución del contenido en derivados fenólicos durante el período estudiado.

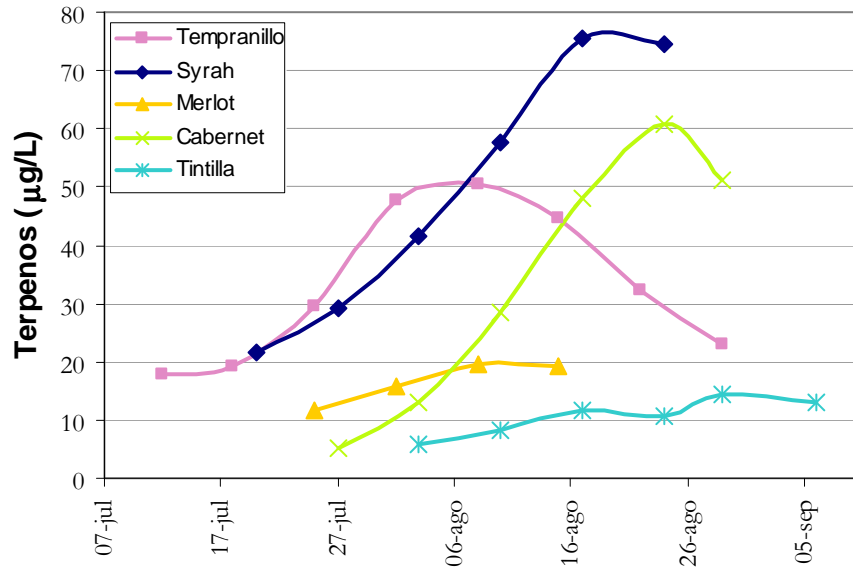


Fig 45. Evolución del contenido en terpenos durante el período estudiado.

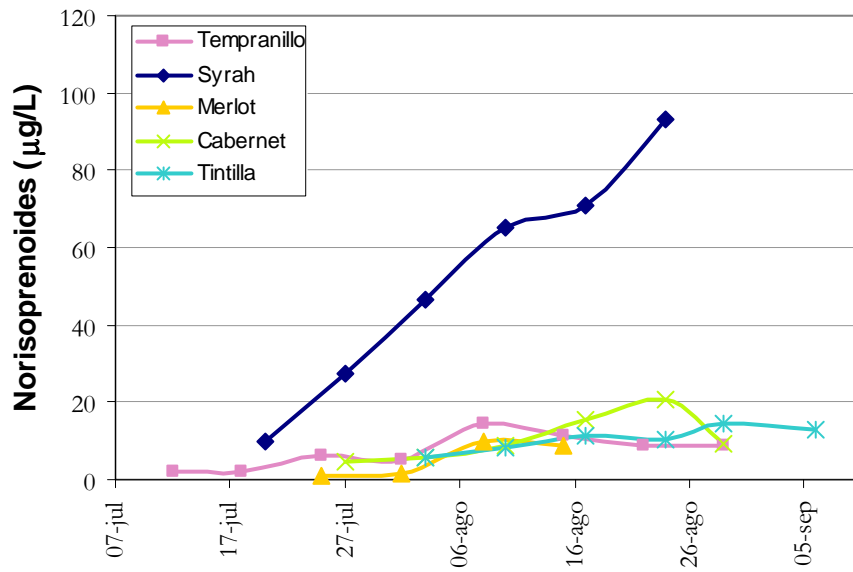


Fig 46. Evolución del contenido en noirsoprenoides durante el período estudiado.

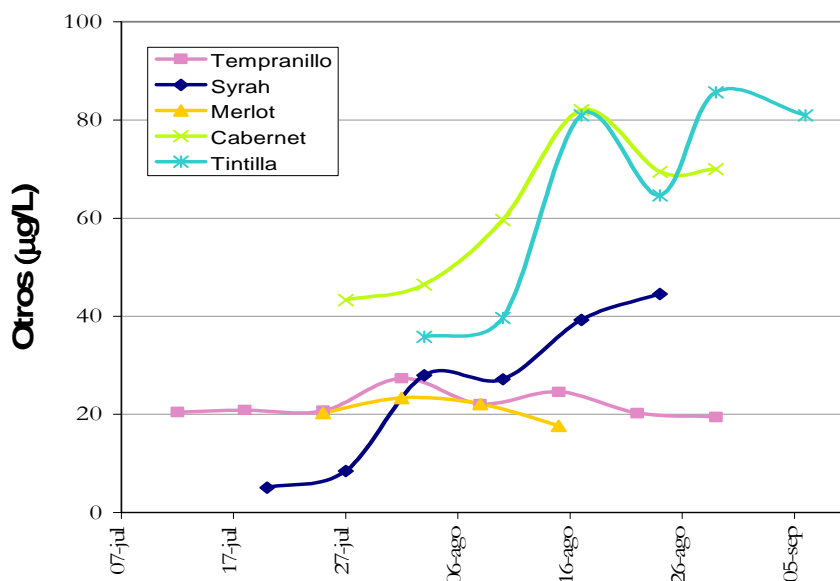


Fig 47. Evolución del contenido en otros compuestos aromáticos durante el período estudiado.

Como se puede apreciar, la suma de los denominados compuestos C6, desciende progresivamente en todas las variedades, aunque en algunas de manera más lenta, como la Syrah o la Tintilla, y en otros casos de manera más acusada, como en la Tempranillo (Fig. 43). Este descenso permite que a lo largo de la maduración vayan desapareciendo los aromas herbáceos de mostos y vinos que si aparecen en cantidades significativas pueden llegar a resultar desagradables.

En cuanto a los derivados fenólicos, se observa en general un aumento durante toda la maduración, con algunos altibajos en determinadas variedades (Fig. 44). Este incremento parece continuar durante todo el período estudiado, salvo en el caso de las variedades Tempranillo y Merlot, en las que aparece un pequeño descenso en los últimos muestreos. No obstante, debido a este comportamiento irregular, no podemos establecer una tendencia general clara.

Si nos fijamos ahora en los terpenos y derivados terpénicos, se observa un aumento más o menos constante durante las primeras semanas, hasta un punto en el que se estabilizan o comienzan a disminuir (Fig. 45). Si observamos la evolución de la variedad Tempranillo en este sentido, este descenso parece también continuo e irreversible durante el denominado período e sobremaduración.

En los compuestos norisoprenoides ocurre un fenómeno similar, salvo en la variedad Syrah, en la que continúan aumentando en la última toma de muestra (Fig. 46). Es de resaltar, además, la cantidad de compuestos de este tipo que se encuentran en la variedad Syrah con respecto al resto de variedades.

Finalmente, el grupo de compuestos denominado “otros alcoholes y aldehídos” presenta un comportamiento distinto para cada variedad, aunque en todos los casos se observan los contenidos más elevados alrededor de la época de vendimia (Fig. 47).

Al ser los terpenos y norisoprenoides las dos familias de compuestos más importantes dentro de los denominados aromas varietales de las variedades de uva tinta, es necesario tener muy en cuenta su evolución a la hora de evaluar el potencial aromático del grano de uva. En este sentido, a la hora de decidir el momento óptimo de vendimia desde el punto de vista aromático, parece evidente considerar el máximo de este tipo de compuestos, junto con un buen contenido en el resto de los compuestos estudiados, excepto en los C6. Por tanto, hemos definido un “índice de maduración aromática” que comprende la suma de derivados fenólicos, terpenos y norisoprenoides, a la que se resta el contenido en compuestos C6. Para darle el peso necesario a cada familia de compuestos, dada sus diferencias en cuanto al orden de magnitud en el que se encuentran, los terpenos y norisoprenoides se han multiplicado por diez, y los C6 se han dividido por el mismo número.

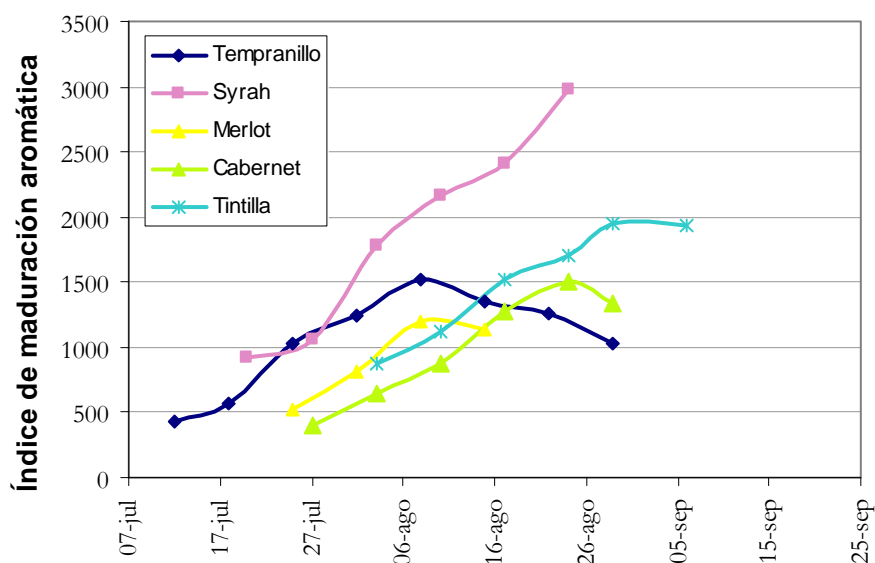


Fig 48. Evolución del índice de maduración aromática de todas las variedades durante el período estudiado.

En la Fig. 48, podemos observar la evolución de este índice con el tiempo para cada una de las variedades. En tres de ellas aparece un máximo tras el cual comienza a bajar. Sólo en la variedad Syrah continúa aumentando en el último muestreo, debido fundamentalmente a la cantidad de compuestos derivados fenólicos y norisoprenoides, que siguen acumulándose en la última toma de muestras.

Si calculamos las pendientes como en los casos anteriores (Tablas 5), ocurre algo parecido al caso de la maduración fenólica. En este caso también podríamos aplicar el criterio con respecto al óptimo de maduración de escoger la fecha anterior a que la pendiente se haga cero o negativa. Hemos remarcado de nuevo la última fecha antes de que ésta se haga negativa, fecha en la que la vendimia, desde el punto de vista aromático, debería realizarse. En la variedad Syrah, no se llega a alcanzar ningún valor negativo, debido a lo explicado con anterioridad. En este caso, si sólo estuviéramos estudiando la madurez aromática, podríamos esperar algo más de tiempo para alcanzar su completa evolución.

Tempranillo	
Fecha	Pendiente
12-jul	-
18-jul	20,1
25-jul	19,6
01-ago	66,3
08-ago	28,91
15-ago	39,81
22-ago	-22,6
29-ago	-13,7
06-sep	-28,22

Syrah	
Fecha	Pendiente
20-jul	-
27-jul	50,70
03-ago	96,76
10-ago	67,61
17-ago	33,50
24-ago	82,49

Merlot	
Fecha	Pendiente
25-jul	-
01-ago	42,69
08-ago	55,27
15-ago	-9,66

Cabernet	
Fecha	Pendiente
27-jul	-
03-ago	36,74
10-ago	31,38
17-ago	57,08
24-ago	33,63
29-ago	-27,20

Tintilla	
Fecha	Pendiente
03-ago	-
10-ago	36,05
17-ago	56,54
24-ago	25,60
29-ago	51,07
6-sep	-2,24
13-sep	-23,12

Tablas 5. Valores de la pendiente del índice de maduración aromática para cada toma de muestra y variedad.

II.3.5. Análisis comparativo

En la Tabla 6 hemos resumido las fechas óptimas de vendimia con respecto a los tres aspectos estudiados para cada una de las variedades. Como podemos observar, en la variedad Merlot estas fechas coinciden, por lo que, en teoría, podríamos vendimiarse la uva sin que ninguno de los aspectos se vieran perjudicados en beneficio de los otros. Esta situación sería la ideal. En las variedades Tempranillo y Syrah, estas fechas coinciden excepto en la madurez aromática, por lo que en este caso tendríamos que decidir cual de los aspectos es más importante a la hora de elegir la fecha de vendimia. Algo parecido ocurre en la variedad Cabernet, aunque en este caso es la madurez fenólica la que parece adelantarse con respecto a las otras dos. Aun así, en estas cuatro variedades podemos encontrar un rango de fechas mas o menos razonables en las que la uva podría vendimiarse teniendo en cuenta todos los factores estudiados. El caso más complicado nos lo encontramos en el estudio de la variedad Tintilla de Rota, en la que cada tipo de madurez parece darse en una semana distinta dentro del período estudiado. Quizás en este caso sería conveniente escoger la semana intermedia para no perjudicar demasiado ninguno de los aspectos considerados, y que además coincide con el óptimo de madurez aromática.

Variedad	Madurez Industrial	Madurez Fenólica	Madurez aromática
Tempranillo	8 agosto	8 agosto	15 agosto
Syrah	17 agosto	17 agosto	24 agosto
Merlot	8 agosto	8 agosto	8 agosto
Cabernet Sauvignon	24 agosto	17 agosto	24 agosto
Tintilla	6 septiembre	24 agosto	29 agosto

Tabla 6. Resumen de las fechas óptimas de vendimia de todas las variedades desde los distintos puntos de vista.

II.3.6. Perfiles aromáticos

Aunque para realizar el estudio general desde el punto de vista aromático hemos empleado los contenidos totales de cada compuesto, es importante también estudiar la fracción de cada uno de ellos que se encuentra en estado libre y la que se encuentra conjugada, ya que estos últimos, en principio, no contribuyen de manera inmediata al aroma del vino. No obstante, tanto en el proceso de extracción del mosto y elaboración del vino como a lo largo de la vida del vino, y sobre todo en su proceso de crianza, tanto en madera como en botella, pueden ir liberándose. Además, podemos emplear determinadas tecnologías para favorecer su liberación, como el empleo de enzimas con actividad β -glucosidasa.

Para ver de manera más gráfica cómo puede afectar al perfil aromático de los vinos el estado de madurez de la cosecha, hemos representado el valor correspondiente a cada familia aromática y en cada estado de madurez. Los valores de cada parámetro se han representado en forma de porcentaje con respecto al valor máximo obtenido entre todas las variedades, de manera que podamos comparar entre ellas. Además, hemos discernido en esta ocasión entre los que se encuentran en forma libre y los que lo hacen en forma glucosilada. De esta manera, podemos intuir el perfil aromático de los vinos si se vendimiara en ese momento, y el que podría llegar a tener, además, si se empleara alguna técnica durante la vinificación que nos permitiera liberar todos los que se encuentran combinados.

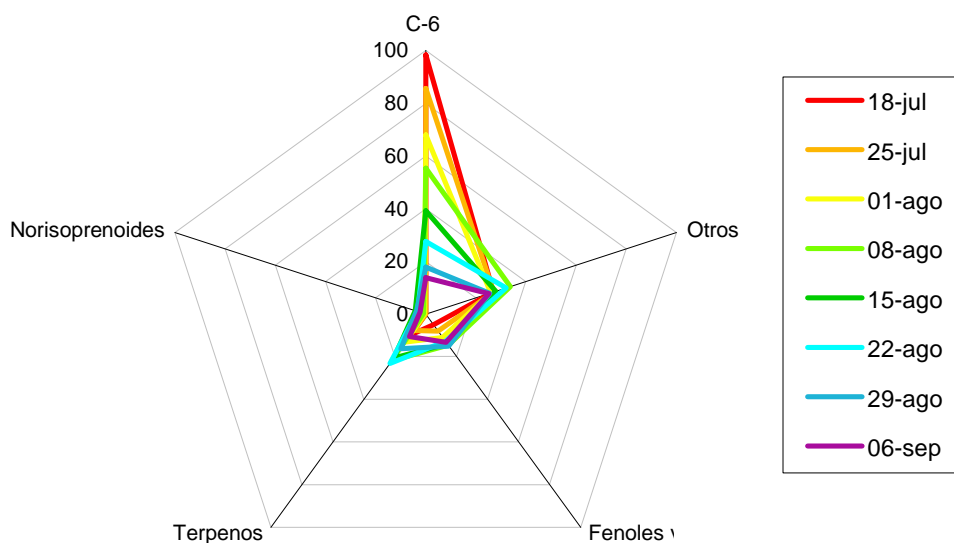


Fig 49. Evolución de los compuestos aromáticos libres en la variedad Tempranillo.

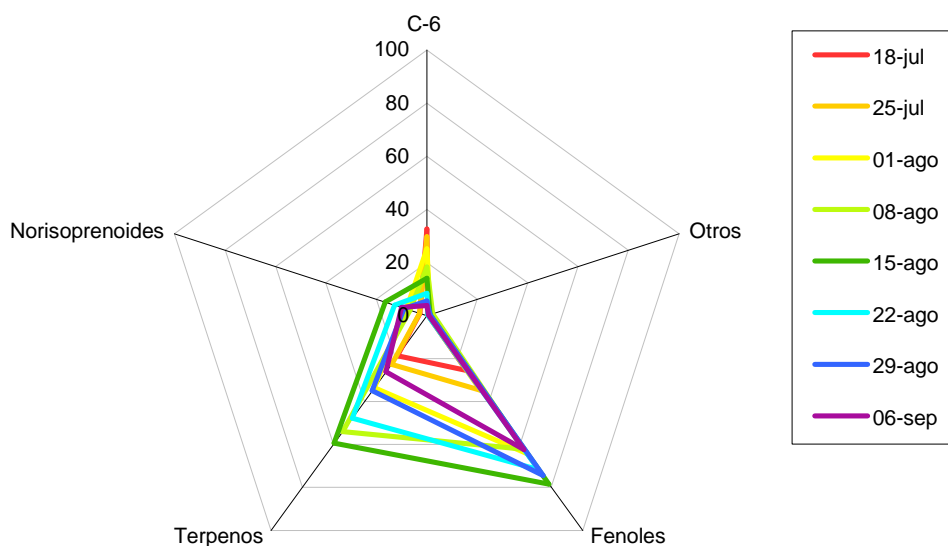


Fig 50. Evolución de los compuestos aromáticos glicosilados en la variedad Tempranillo.

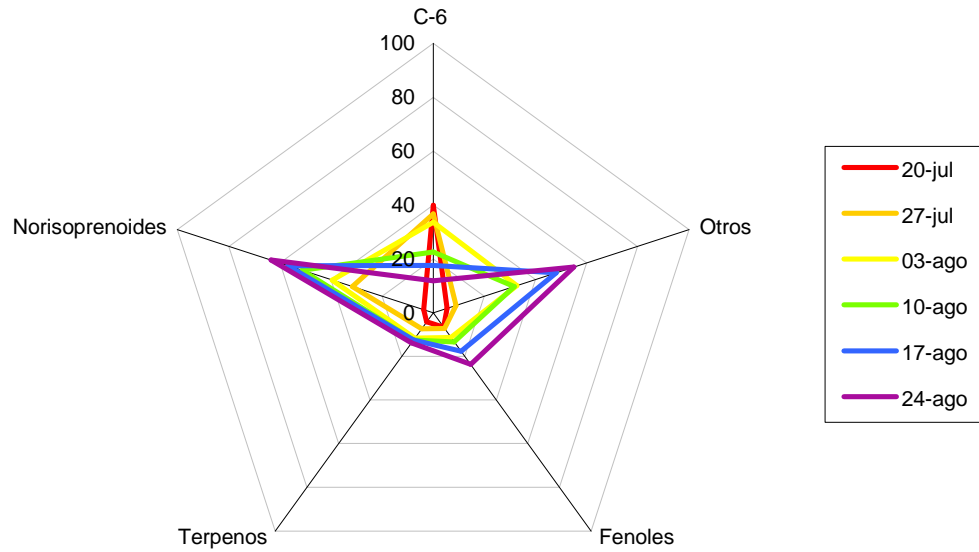


Fig 51. Evolución de los compuestos aromáticos libres en la variedad Syrah.

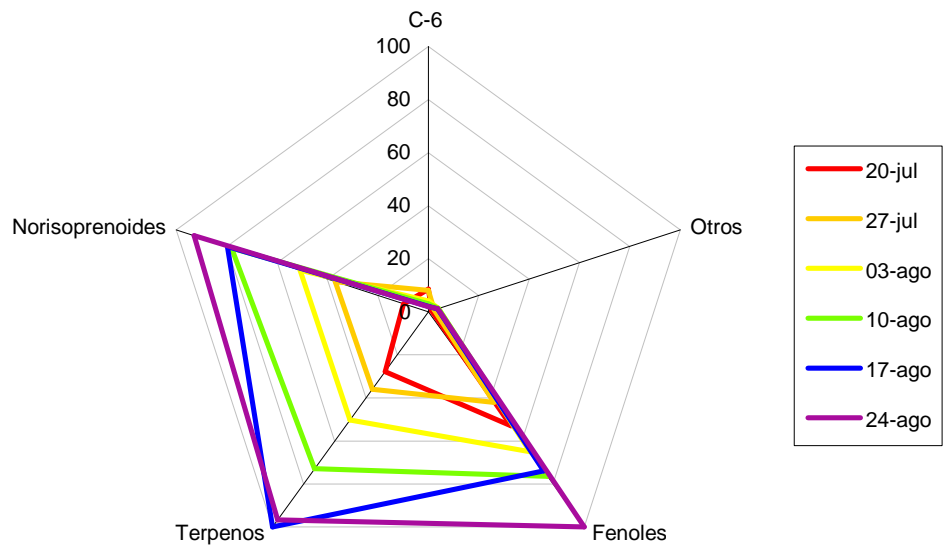


Fig 52. Evolución de los compuestos aromáticos glicosilados en la variedad Syrah.

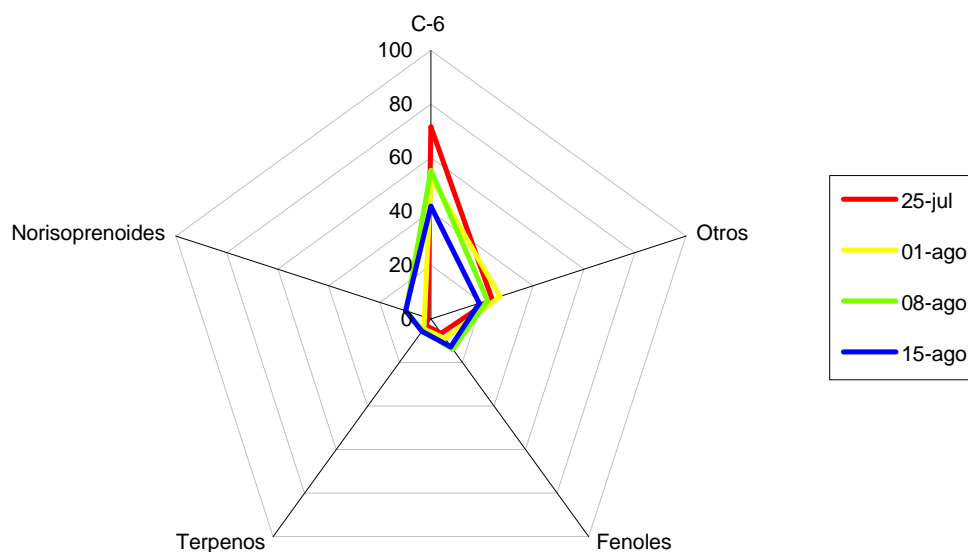


Fig 53. Evolución de los compuestos aromáticos libres en la variedad Merlot.

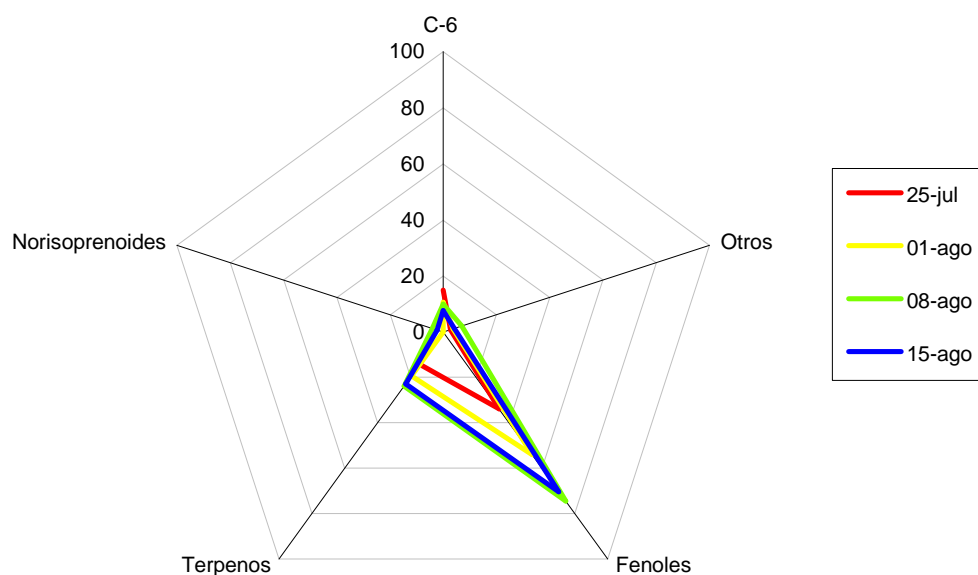


Fig 54. Evolución de los compuestos aromáticos glicosilados en la variedad Merlot.

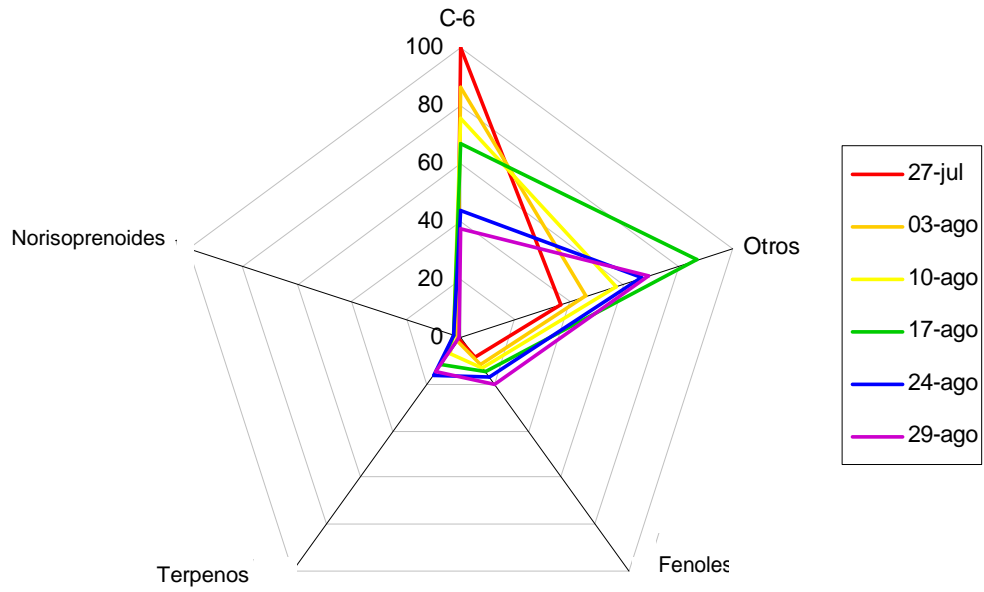


Fig 55. Evolución de los compuestos aromáticos libres en la variedad Cabernet.

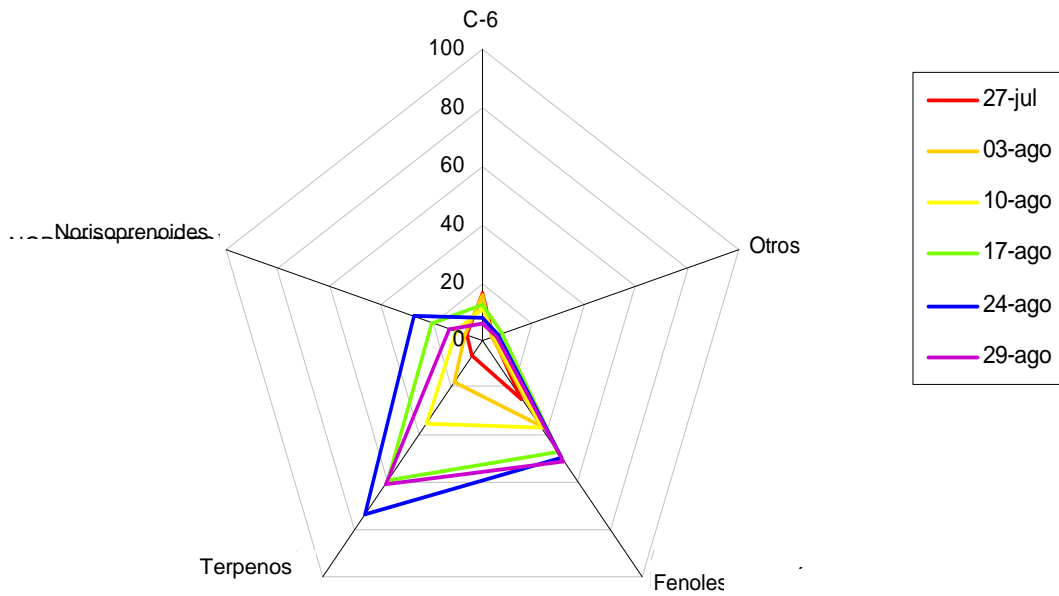


Fig 56. Evolución de los compuestos aromáticos glicosilados en la variedad Cabernet.

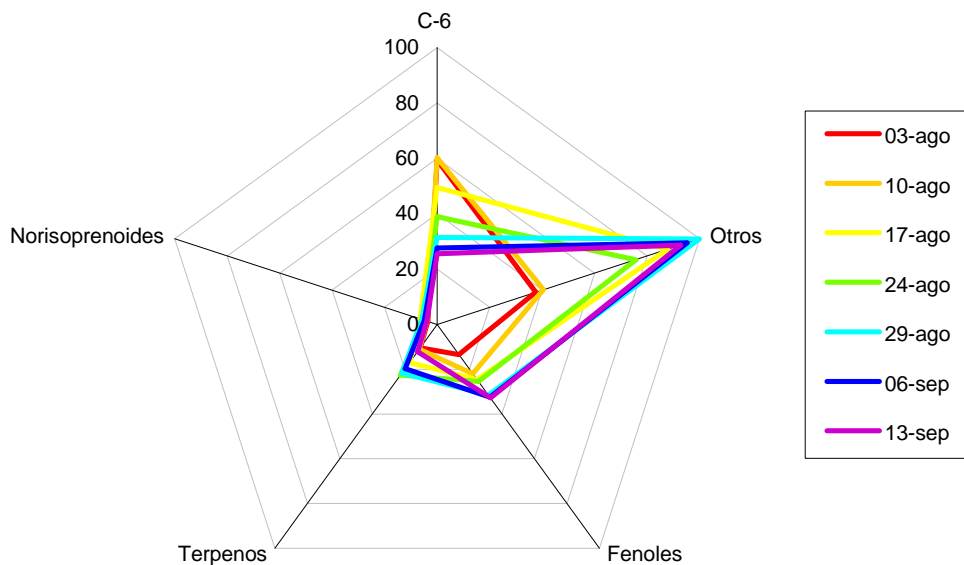


Fig 57. Evolución de los compuestos aromáticos libres en la variedad Tintilla.

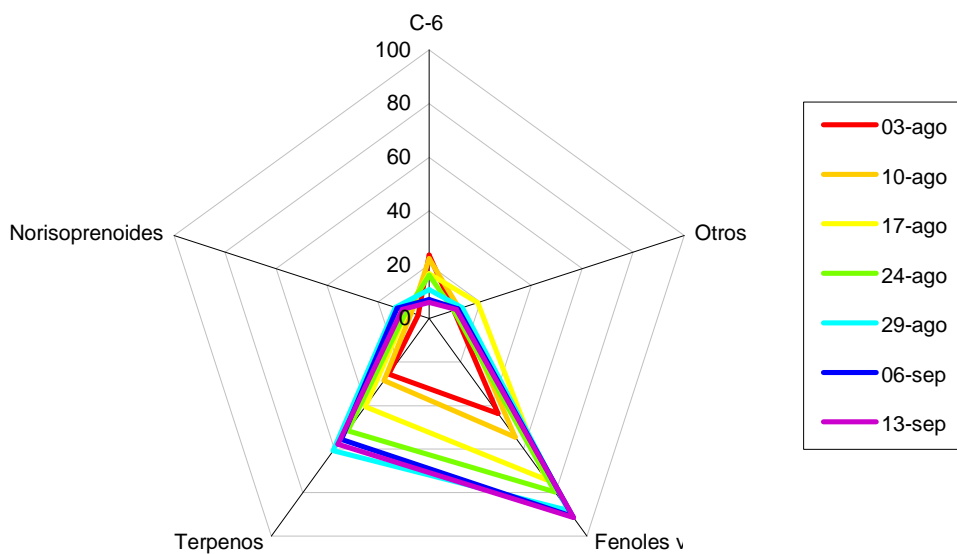


Fig 58. Evolución de los compuestos aromáticos glicosilados en la variedad Tintilla.

Si nos fijamos en la variedad Tempranillo, y en los compuestos aromáticos libres (Fig. 49), podemos ver cómo el polígono formado a medida que avanza la maduración va cambiando de forma, recortando el vértice correspondiente a los compuestos C6, y aumentando, aunque de manera moderada, los demás. A partir de una fecha determinada, el primero continúa disminuyendo, aunque los demás comienzan a retroceder de nuevo.

En cuanto a los compuestos glicosilados (Fig. 50), la mayoría de ellos pertenecen a las familias de los terpenos, norisoprenoides, y otros alcoholes y aldehídos, es decir, compuestos en general deseables desde el punto de vista aromático. Así, liberar estos compuestos puede resultar muy interesante para la elaboración de vinos jóvenes aromáticos y de carácter varietal. Observando su evolución con el tiempo vemos cómo aumentan al principio, pero a partir de un determinado momento comienzan a disminuir, sobre todo terpenos y norisoprenoides, pudiendo reducirse hasta más de la mitad si la uva permanece demasiado tiempo en la cepa antes de realizarse la vendimia.

Si pasamos ahora a la variedad Syrah, vemos cómo presenta un perfil aromático muy diferente al de la Tempranillo, con un contenido mucho menor en compuestos C6 y bastante más elevado en norisoprenoides (Fig. 51). Este perfil, además, se va haciendo más interesante a medida que avanza la maduración, aumentando progresivamente el contenido en estos últimos. Pero además, si observamos la fracción glicosilada (Fig. 52), aparte de encontrarse más de estos compuestos, se encuentra un contenido en compuestos terpénicos y derivados fenólicos que no aparecía de forma libre. Esto quiere decir que liberando los compuestos ligados, en este caso, además de incrementar la intensidad aromática, podemos modificar y enriquecer su perfil, incluyendo notas frutales y florales características de estos compuestos. Su evolución, al igual que en el caso de los libres, es todavía al alza en la última toma de muestra, por lo que podríamos encontrarnos con que este contenido continúa aumentando, si atrasáramos la fecha de vendimia.

La variedad Merlot vuelve a presentar un perfil aromático distinto, presentando en forma libre un contenido limitado en las cuatro familias aromáticamente deseables pero bastante equilibrado, sin que resalte de forma clara ninguna sobre las demás (Fig. 53). En cuanto a su evolución, no aparecen diferencias muy significativas entre los distintos muestreos, salvo en el caso de los compuestos norisoprenoides, que aumentan considerablemente en las dos últimas semanas estudiadas. Sin embargo, en la fracción glicosilada (Fig. 54) vemos cómo existe un contenido interesante en terpenos y, sobre todo, en derivados fenólicos, por lo que en este caso también podríamos modificar el perfil y la intensidad aromática de los vinos obtenidos aplicando las tecnologías adecuadas.

En la variedad Cabernet observamos un perfil menos equilibrado que en otras variedades con respecto a los compuestos presentes de forma libre (Fig. 55). Es de destacar la gran cantidad de sustancias aromáticas englobadas en la familia “otros alcoholes y aldehídos” con respecto a otras variedades, en este caso debido fundamentalmente a un elevado contenido en 1-octanol. Sin embargo, en los compuestos glicosilados (Fig. 56), además de encontrar una gran cantidad de derivados fenólicos, también encontramos una cantidad interesante de norisoprenoides y terpenos que no aparecían de forma libre.

En cuanto a la Tintilla, al igual que en el caso de la Syrah, presenta inicialmente un mayor contenido en sustancias aromáticas en general, aunque a diferencia de ésta, encontramos un bajo contenido en sustancias norisoprenoides (Fig. 57). Al igual que en la Cabernet, en esta variedad aparece una gran cantidad de aromas englobados en “otros alcoholes y aldehídos”, destacando el 1-octanol. En la fracción glicosilada, aparece de nuevo un elevado contenido, sobre todo en compuestos terpénicos y en derivados fenólicos (Fig. 58). Si observamos la evolución de todos estos compuestos a lo largo de la maduración, vemos como el mayor contenido en general se observa durante la penúltima semana de estudio, pero este se conserva bastante bien durante la última semana, por lo que dispondríamos, en principio, de un margen mas o menos amplio en el que podríamos fijar la fecha de vendimia de acuerdo al resto de parámetros estudiados.

II.3.7. Estudio estadístico de resultados

Para determinar la relación existente entre la evolución de los parámetros estudiados en los tres apartados (maduración industrial, fenólica y aromática), se realizó un “Análisis de Factores por Componentes Principales”, empleando como variables el peso medio del grano, pH, acidez total y grado baumé en el aspecto industrial, el IPT, contenido en antocianos y taninos, la intensidad colorante y el tinte de los mostos en el aspecto fenólico, y todos los compuestos volátiles pertenecientes a las 4 familias estudiadas en el aspecto aromático.

Para el conjunto de todos los datos, y para todas las variedades, se han extraído 3 factores, que explican el 71,7% del total de la varianza de los datos (Tabla 7). No todas las variables estudiadas presentan una alta correlación con alguno de ellos (valores iguales o superiores a 0,7). En el aspecto industrial, la variable peso medio del grano es la única que no presenta correlación con ninguno de ellos, por lo que, según este estudio estadístico, no podríamos emplearla como factor determinante para decidir la fecha óptima de vendimia. Lo mismo ocurre con las variables IPT y taninos en el aspecto fenólico. En el aspecto aromático, hay varios compuestos que tampoco pueden correlacionarse con ninguno de los tres factores. Es de destacar que entre estos compuestos se encuentran todos los pertenecientes al grupo de los C6. No obstante, y teniendo en cuenta que pueden considerarse como aromas no deseables en los vinos, es coherente que no se encuentren dentro de los factores que estamos buscando para definir la fecha óptima de vendimia.

El factor 1 explica el 26,6%, y al él contribuyen varios compuestos aromáticos, dos derivados fenólicos, el guayacol y la vainillina, cuatro terpenos, α -terpineol, limoneno, p-ment-1-en-4-ol y óxido de linalool, y los tres norisoprenoides estudiados, la damascenona, la β -ionona, y el ionol. El factor 2 explica el 25,8% de la varianza total, y al él contribuyen fundamentalmente los parámetros relacionados con la madurez industrial, como el pH, acidez total y °Be, los relacionados con la madurez fenólica, como los antocianos, la intensidad

colorante y el tinte, y un compuesto aromático, el alcohol de feniletilo. El factor 3 explica el 19,3% de los datos, y a él contribuyen otra serie de compuestos aromáticos, como varios de los compuestos denominados como “otros alcoholes y aldehídos” (1-octanol, E-2- heptenal y octanal), 2 terpenos, citronelol y eucaliptol, y el alcohol bencílico.

En definitiva, la madurez industrial y la madurez fenólica, según este estudio, se funden en un solo factor. Esto quiere decir que el conjunto de datos estudiados para las variables que componen estos dos tipos de madurez siguen una evolución muy parecida y que, en la práctica, ambos tipos de madurez pueden coincidir en el tiempo o, al menos estar muy cercanos. Para la madurez aromática, sin embargo, es necesario recurrir a dos factores distintos para explicar el conjunto de datos estudiados. Así, ciertos derivados fenólicos, y casi todos los terpenos y norisoprenoides siguen una evolución muy similar. Lo mismo ocurre, por otra parte, con ciertos alcoholes y aldehidos. No obstante, el hecho de que no puedan englobarse en el mismo factor y, por tanto, no sigan la misma evolución, no quiere decir que el punto óptimo no pueda coincidir en el tiempo.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Pm baya	0,125794	0,432594	-0,359459
pH	0,053629	0,928444	-0,016502
AcT	-0,050384	-0,886468	-0,133720
°Be	-0,006182	0,888822	0,096636
IPT	-0,221536	0,602442	0,122556
Antocianos	0,235986	0,775942	0,344813
Taninos	-0,461181	0,074225	-0,133999
IC	0,258271	0,773710	0,321444
Tinte	-0,078728	0,747664	-0,270179
1-hexanol	-0,58622	0,049558	-0,583994
trans-2-hexen-1-ol	-0,40910	-0,445916	-0,353750
cis-3-hexen-1-ol	-0,29526	-0,526099	-0,578469
trans-3-hexen-1-ol	-0,41862	0,139781	-0,599920

Control de Maduración. Resultados y Discusión.

Hexanal	-0,43062	-0,308423	-0,379005
T-2-Hexenal	-0,59309	-0,176754	0,074391
1-octanol	0,054424	0,182503	0,867995
T-2-Heptenal	-0,117325	-0,162941	0,738996
Octanal	0,247331	0,231108	-0,700302
2-Octenal	0,626915	-0,071414	0,094368
Nonanal	0,150078	-0,264307	0,355139
T-2-nonenal	-0,214544	-0,071934	0,143819
Alcohol feniletilo	-0,021511	0,905984	0,104172
Alcohol bencílico	0,400203	-0,022144	0,701629
Eugenol	-0,236644	0,603024	-0,438675
Guaiacol	0,978658	0,009009	-0,059134
Vainillina	0,814892	0,139804	-0,056938
Citronelol	-0,253067	0,225929	0,787726
trans-Geraniol	0,389399	0,612503	-0,367910
a-terpineol	0,946340	-0,099776	-0,201964
Limoneno	0,778094	0,489749	0,155068
p-ment-1-en-4-ol	0,708464	0,004581	0,205272
eucaliptol	-0,298116	0,178535	0,818596
oxido de linalol	0,938397	0,047811	-0,009377
2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol	0,516218	-0,237854	0,641330
nerolidol	-0,247320	0,153392	0,290518
Geránico	0,371540	0,514368	-0,398361
b-Damascenona	0,908885	0,092863	-0,023112
b-ionona	0,974005	-0,069783	-0,025239
ionol	0,955931	0,057438	-0,086154
Expl.Var	9,046225	8,219512	6,574319
Prp.Totl	0,266065	0,258221	0,192774

Tabla 7. Resultado del análisis de factores por componentes principales.

En las Fig. 59, 60 y 61 aparecen representadas las puntuaciones obtenidas para cada uno de los factores para cada variedad, y en todas las fechas estudiadas.

Estudiaremos en primer lugar el factor 2, que se refiere a la madurez industrial y fenólica, fundamentalmente. En todos los casos, se observa un aumento progresivo y casi constante, hasta llegar a un punto en el que disminuye, o aumenta pero de manera mucho más lenta que en las semanas anteriores. Este comportamiento es muy similar al que observábamos en el denominado índice de madurez industrial, lo que refleja que este índice está muy influenciado por este tipo de madurez. De hecho, en casi todas las variedades, coincide el máximo con las fechas determinadas como óptimas desde ambos tipos de madurez. Es curiosa la presencia en este factor de un compuesto aromático, el alcohol de feniletilo. Esto quiere decir que su evolución es paralela al desarrollo fisiológico de la uva. Al estar su origen ligado a la presencia de fenilalanina en el grano de uva, que es de suponer que a partir de ésta se genera el feniletanol paulatinamente, y a la misma velocidad que evolucionan ciertos parámetros como el °Be ó el contenido en antocianos.

Si nos fijamos ahora en los otros dos factores, relacionados con la madurez aromática, para el factor 1, se observa para todas las variedades un aumento hasta un valor máximo, a partir del cual comienza a disminuir. Cabe destacar el elevado valor de este factor para la variedad Syrah. Para el factor 3, aparecen algunos altibajos, pero en general también se observa un máximo para la mayoría de las variedades. En el caso de la variedad Tempranillo, este máximo es menos evidente, observándose, además, que durante el período de sobremaduración, se mantiene en valores muy parecidos a los obtenidos al final de la maduración, lo que quiere decir que los compuestos aromáticos incluidos en este índice mantienen los niveles alcanzados en la uva durante la maduración. Para la variedad Syrah, observamos cómo aún no se ha alcanzado el máximo en el período estudiado, o bien se alcanza en la última toma de muestra. Estos dos factores deben ser considerados como complementarios en lo que a la madurez aromática se refiere.

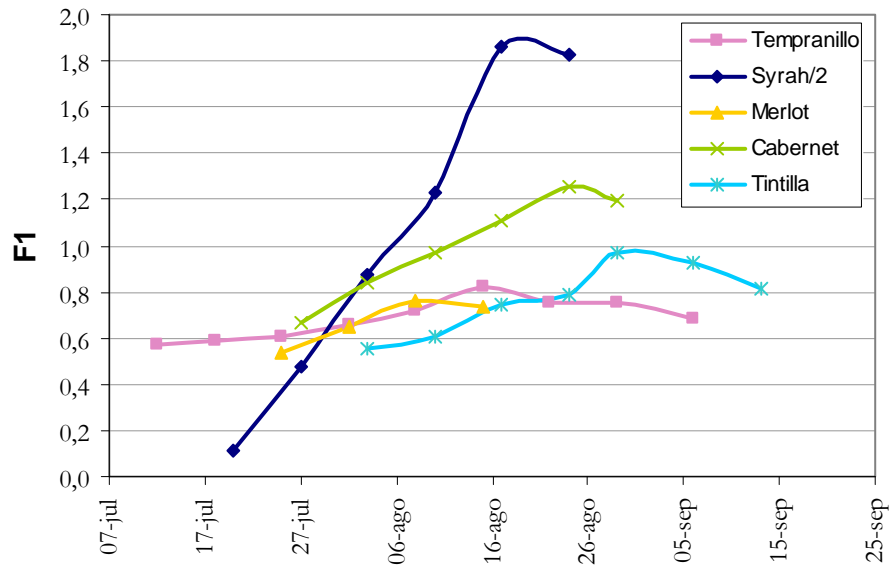


Fig 59. Evolución del factor F1 para todas las variedades en las distintas tomas de muestra.

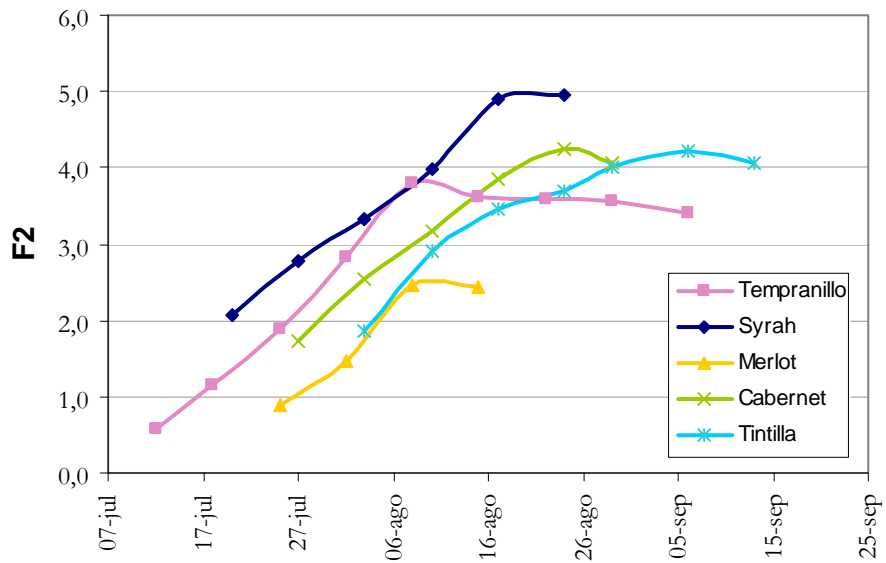


Fig 60. Evolución del factor F2 para todas las variedades en las distintas tomas de muestra.

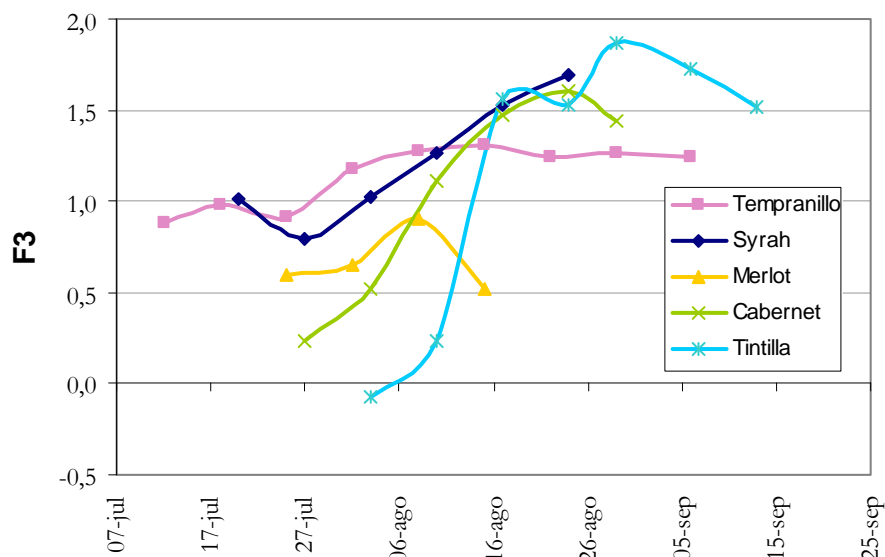


Fig 61. Evolución del factor F3 para todas las variedades en las distintas tomas de muestra.

II.3.8. Microvinificaciones

II.3.9. Parámetros generales

Las muestras recogidas a partir del 25 de julio en la variedad Tempranillo, y del 3 de agosto para la variedad Syrah (momento en que alcanzaron al menos los 10 °Be), se vinificaron para estudiar las diferencias existentes entre los vinos elaborados a partir de uva con diferentes estados de maduración. En las Tablas 8 y 9 podemos observar las características generales de los vinos obtenidos para ambas variedades.

Variedad Tempranillo							
Fecha	25-jul	01-ago	08-ago	15-ago	22-ago	29-ago	06-sep
Grado alcohólico	11,05	11,84	12,89	13,23	13,75	13,82	13,86
Acidez total	7,16	5,93	6,08	7,1	6,86	6,41	6,63
Acidez volátil	0,38	0,40	0,36	0,46	0,52	0,49	0,56

Tabla 8. Parámetros generales de los vinos obtenidos para la variedad Tempranillo.

Variedad Syrah				
Fecha	03-ago	10-ago	17-ago	24-ago
Grado alcohólico	10,45	11,74	12,49	12,98
Acidez total	8,46	7,13	6,88	6,31
Acidez volátil	0,32	0,42	0,36	0,40

Tabla 9. Parámetros generales de los vinos obtenidos para la variedad Syrah.

Como era de esperar, el grado alcohólico aumenta progresivamente en los dos casos, debido al mayor °Be de la uva de partida. En ninguno de los casos, a pesar del elevado contenido en azúcares y el elevado grado de alcohol obtenido en las últimas muestras, se detectaron problemas de fermentación. La acidez total es algo mayor en los vinos que se elaboran a partir de uva menos madura en ambos casos, y a partir de ahí, se mantiene en valores similares, debido a la corrección de pH realizada en estos mostos mediante la adición de ácido tartárico. La acidez volátil se mantiene en valores aceptables en todos los casos. Únicamente en las uvas más sobremaduras (correspondientes a la variedad Tempranillo), se alcanzaron valores de alrededor de 0,5 g/L, aunque estos tampoco pueden considerarse significativamente diferentes a los primeros, ni demasiado elevados.

II.3.9.1. Compuestos fenólicos

En todas las microvinificaciones, se determinó el índice de polifenoles totales (IPT), el contenido en antocianos y taninos, así como el tinte e intensidad colorante de los vinos. Para estudiar la correspondencia de estos datos con respecto a los obtenidos en los ensayos de extracción, en la Fig. 62 se han representado los datos obtenidos en los vinos en todas las fechas de muestreo en con respecto a los obtenidos en los mostos en las mismas fechas, para la variedad Tempranillo. El mismo tipo de representación se ha llevado a cabo en el caso de la variedad Syrah (Fig. 63). En cada caso, se ha realizado el ajuste de los datos mediante un análisis de regresión lineal. El valor obtenido para el coeficiente de regresión (R^2) refleja la

bondad del ajuste, es decir, si los datos obtenidos en los vinos guardan una relación directa con los obtenidos en los mostos, en definitiva, si los parámetros analizados en los mostos siguen la misma evolución que la que obtendríamos en los vinos en caso de ser vinificados. Por otra parte, el valor de la pendiente refleja la proporción en la que esta correspondencia se lleva a cabo. Es decir, si es cercano a uno, la medida que hagamos en el mosto será muy parecida a la que obtengamos en el vino, si es menor que uno, obtendremos en los vinos menor cantidad de la familia de compuestos en cuestión, que en los mostos (aunque sea en la misma proporción), y mayor cantidad si este es mayor que la unidad.

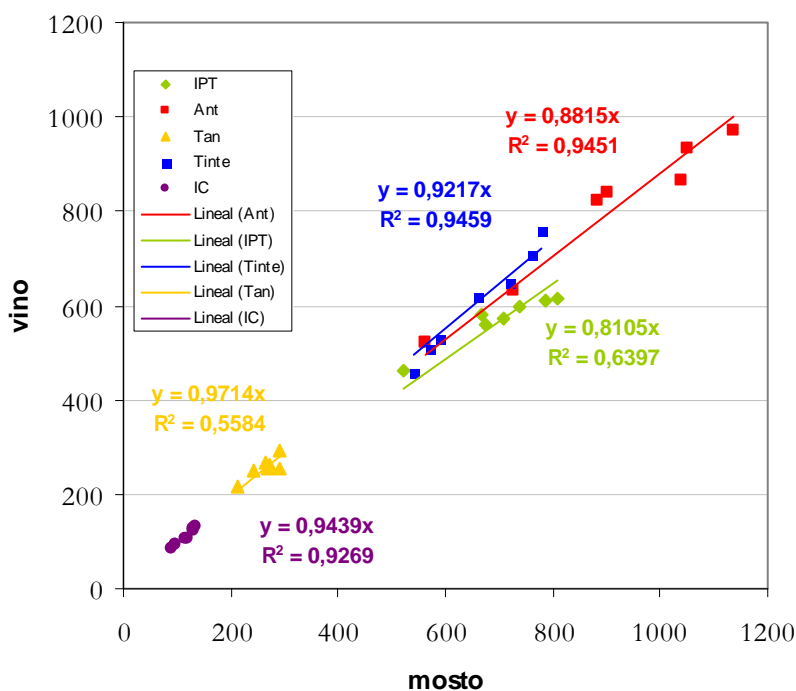


Fig 62. Ajuste de los contenidos polifenólicos y los datos de color obtenidos en los vinos con respecto a los determinados en los mostos, para la variedad Tempranillo.

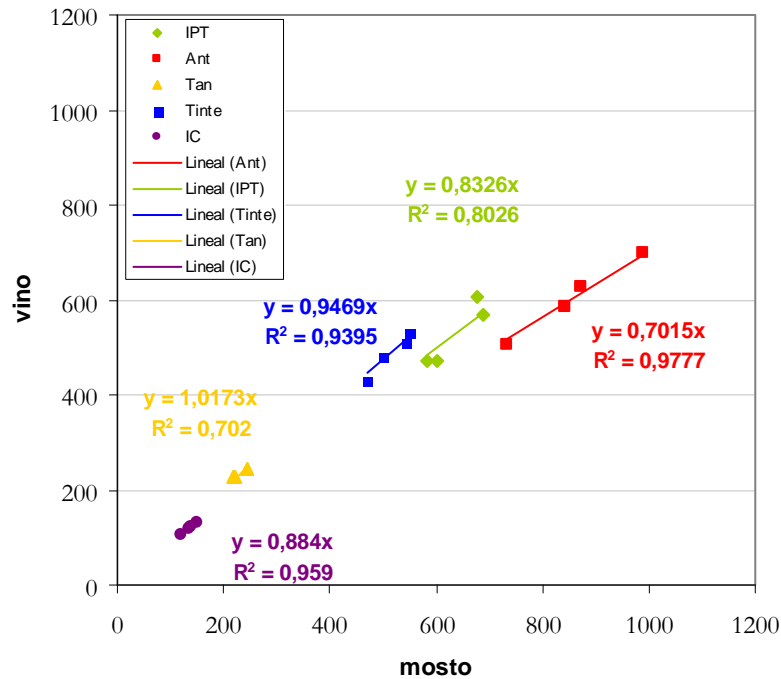


Fig 63. Ajuste de los contenidos polifenólicos y los datos de color obtenidos en los vinos con respecto a los determinados en los mostos, para la variedad Syrah.

Como se puede observar, para ambas variedades, el valor de R^2 más bajo se presenta en el caso de los taninos y el IPT. Esto quiere decir que ambas variables son más difíciles de predecir en los vinos con respecto a la cantidad analizada en los mostos que en el resto de los parámetros estudiados. Este valor ya es más elevado para los antocianos y las características cromáticas, con valores de R^2 siempre cercanos a uno en las dos variedades, por lo que estos parámetros son bastante más predecibles. Si nos fijamos ahora en las pendientes, en todos los casos son menores que la unidad (excepto en los taninos para la variedad Tempranillo), lo que nos indica que el contenido obtenido en los vinos es siempre menor que el analizado mediante los ensayos de extracción, presentando los antocianos y el IPT los valores más bajos.

II.3.9.2. Compuestos aromáticos

Con respecto al contenido de cada vino en compuestos aromáticos libres y totales obtenidos en las microvinificaciones, all igual que en el caso de los polifenoles, en la Fig. 64, podemos observar el ajuste de los datos obtenidos con respecto a los analizados en los mostos, para todas las familias aromáticas, en el caso de la variedad Tempranillo, y en la Fig. 65 para el caso de la variedad Syrah.

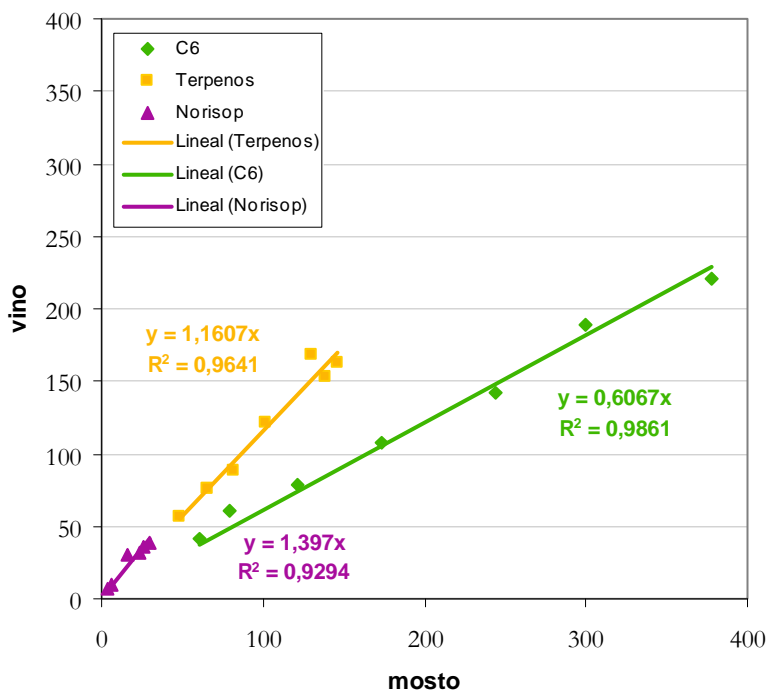


Fig 64. Ajuste de los compuestos aromáticos analizados en los vinos con respecto a los determinados en los mostos, para la variedad Tempranillo.

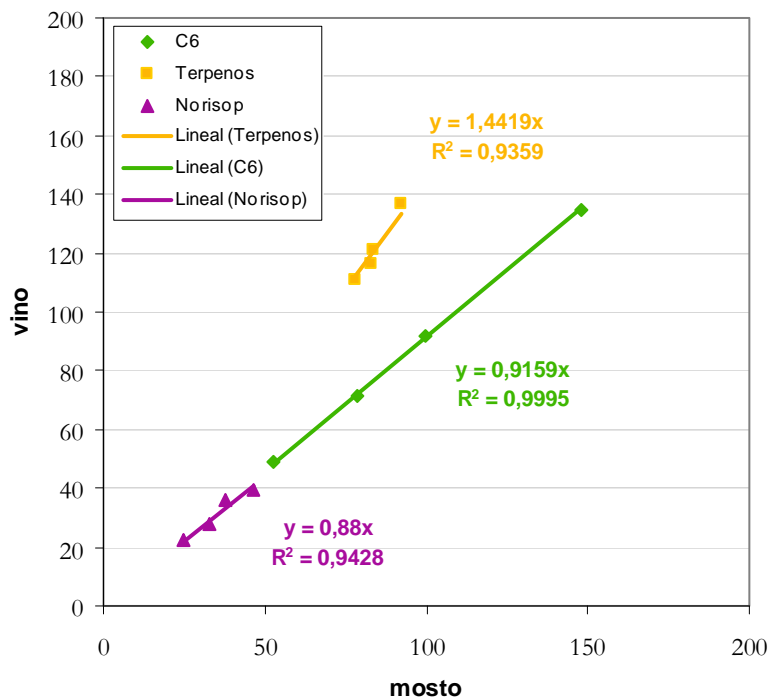


Fig 65. Ajuste de los compuestos aromáticos analizados en los vinos con respecto a los determinados en los mostos, para la variedad Syrah.

Como se puede observar, para los compuestos C6 la correlación es muy alta en el caso de ambas variedades, lo que quiere decir que para este tipo de compuestos se reduce su presencia en los vinos a medida que avanza la maduración, a un ritmo más o menos constante, al igual que ocurría en los mostos. La única diferencia es que, en la variedad Tempranillo, se encuentran en menor proporción en los vinos con respecto a los mostos que en la variedad Syrah.

En cuanto a los terpenos también se da una buena correlación en ambos casos. Sin embargo, en este caso, el contenido en los vinos es siempre mayor que el determinado en los mostos. Esto se debe a la presencia de compuestos glicosilados en los mostos que se van liberando durante el transcurso de la vinificación, por acción de actividades β -glicosidasas

presentes tanto en la propia uva, como en levaduras y bacterias lácticas. Este incremento es mayor en el caso de la variedad Syrah, donde el contenido en terpenos se triplica con respecto al determinado en los mostos.

De igual modo, en el caso de los compuestos norisoprenoides observamos una buena correlación en ambas variedades, obteniéndose también en mayor proporción en los vinos que en los mostos, sobre todo en la variedad Syrah, donde casi se duplica su contenido. Esto podría explicarse, de nuevo, por la presencia de gran cantidad de compuestos glicosilados en los mostos.

Es de resaltar que no se encuentran ahora, o están en cantidades no cuantificables el hexanal y el (E) 2-hexenal, es decir, los aldehídos, y el (E) 2-hexen-1-ol en el caso de la variedad Tempranillo. Así, el grupo que denominábamos “otros alcoholes y aldehídos”, queda en el vino muy reducido, debido a que los aldehídos no se detectan ahora, permaneciendo sólo el 1-octanol en ambos casos. Debido a esto, esta familia de compuestos no se ha incluido en los análisis de regresión realizados.

En lo relativo al grupo de los derivados fenólicos, la cantidad total aumenta considerablemente en los vinos respecto a la obtenida en los mostos, debido fundamentalmente al aumento del alcohol de feniletilo, que se produce en grandes cantidades durante la fermentación. También aumenta la cantidad de alcohol bencílico. Es decir, aumentan considerablemente los denominados alcoholes aromáticos. Por ello, tampoco se han analizado estos datos mediante regresión lineal. Sin embargo, si analizamos el resto de compuestos pertenecientes a este grupo, podemos ver cómo se encuentran en los vinos cantidades similares a las que se determinaron en los mostos.

Así pues, en general, resulta interesante el análisis de los compuestos aromáticos en mostos, debido a que los principales compuestos que confieren el aroma varietal a los vinos (terpenos, norisoprenoides y derivados fenólicos que no se generan durante la fermentación)

se encuentran en proporciones similares en los correspondientes vinos. Además, los compuestos C6, responsables de gustos y aromas herbáceos, también disminuyen al mismo ritmo que ocurre en la uva. La presencia de los alcoholes bencílico y feniletilo puede considerarse relevante sólo en el caso de los vinos, debido a que éstos se generan en grandes cantidades durante la fermentación.

II.3.9.3. Análisis sensorial

Los vinos obtenidos en las sucesivas microvinificaciones, fueron evaluados mediante un panel de cata, para comprobar si los datos analíticos se correspondían con las puntuaciones obtenidas tras el análisis sensorial. En las Fig. 66 y 67 podemos ver representadas las puntuaciones obtenidas en cada uno de los aspectos evaluados para cada variedad y en cada uno de los estados de maduración estudiados.

Como se puede observar, para la variedad Tempranillo, los vinos peor evaluados fueron aquellos en los que el estado de maduración era insuficiente o excesivo, es decir, los más alejados de las denominadas “fechas óptimas de maduración”. Sólo dos de los vinos fueron evaluados de manera bastante más positiva que los demás, que corresponden a los elaborados con uva recogida en los días 8 y 15 de agosto, lo que vendría a confirmar que estas son las más adecuadas para recoger la uva, si queremos elaborar un producto de calidad. Entre ellos, el correspondiente al 15 de agosto es un poco mejor valorado en boca (lo que puede corresponderse con una mayor acidez total y un mayor contenido en taninos), y en cuanto al aroma (que podría corresponderse a una mayor contenido en terpenos, norisoprenoides y derivados fenólicos).

En la variedad Syrah ocurre algo muy parecido, solo que en esta ocasión disponemos de menos semanas en estudio y no hemos estudiado la sobremaduración. En este caso, los vinos mejor evaluados, en todos los aspectos, son los dos últimos, correspondientes a uva recogida el 17 y 24 de agosto respectivamente. El primero obtiene una valoración algo mayor en cuanto

al aspecto visual (relacionado con una mayor intensidad colorante), aunque con una mejor evaluación del último en el aspecto aromático, encontrándose en las notas de los catadores descriptores como “floral, violeta o especiado”. Esto último es lo que hace que obtenga una mayor puntuación global.

Así, en general, los vinos obtenidos de uvas recogidas en las fechas recomendadas según los parámetros estudiados durante la maduración, son los mejor valorados por el panel de cata, lo que viene a confirmar la importancia del estudio de la fecha óptima de vendimia desde los distintos puntos de vista..

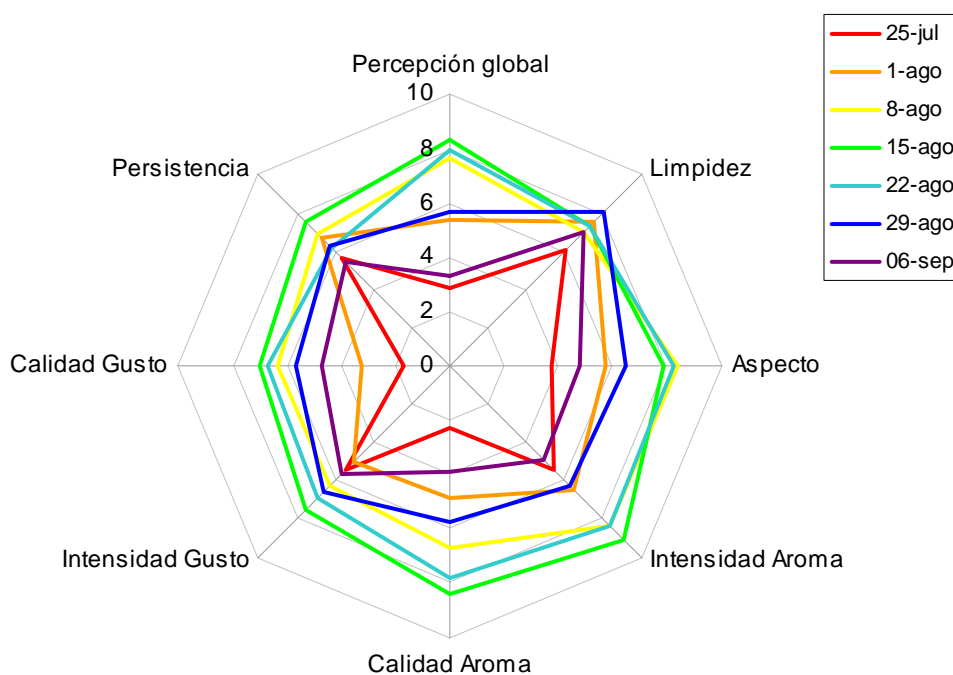


Fig 66. Análisis sensorial de los vinos de la variedad Tempranillo elaborados con uvas vendimiadas a diferentes estados de madurez.

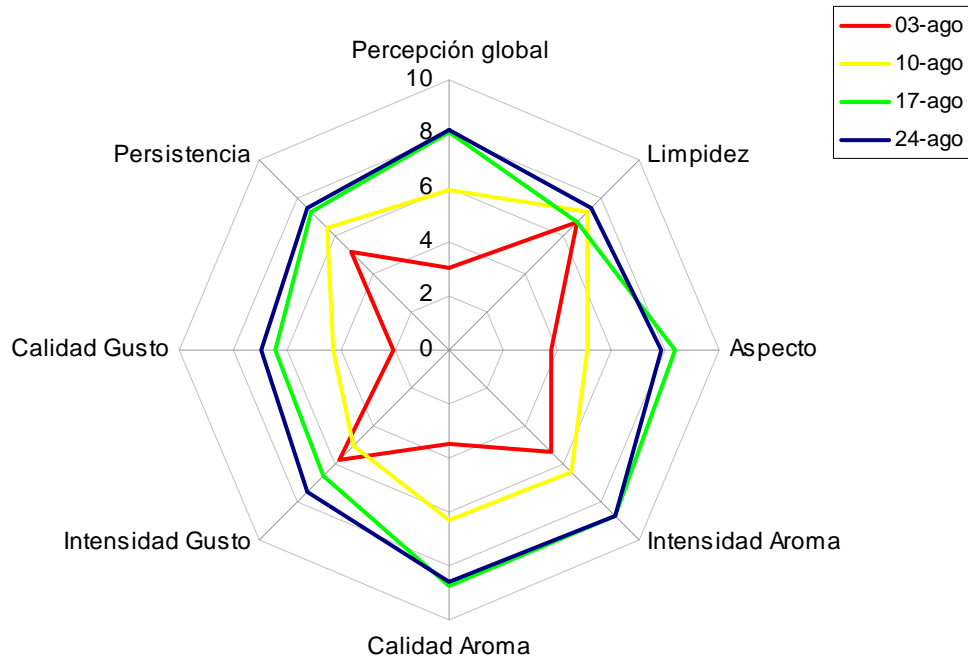


Fig 67. Análisis sensorial de los vinos de la variedad Syrah elaborados con uvas vendimiadas a diferentes estados de madurez.

III. OPERACIONES TECNOLÓGICAS

III.1. MACERACIÓN EN FRÍO.

III.1.1. ANTECEDENTES

La maceración en frío es una técnica ampliamente utilizada en la elaboración de vinos blancos jóvenes para realzar su perfil aromático. Esta técnica se caracteriza por un periodo de contacto entre el mosto y los hollejos antes de que comience la fermentación alcohólica. Este contacto se realiza a baja temperatura (4 a 10 °C), por un lado con el fin de que se favorezca la cesión de los compuestos aromáticos y sus precursores con una baja extracción de compuestos fenólicos y, por otro, de que no comience la fermentación alcohólica. En el caso de los vinos tintos, la extracción de ambos tipos de compuestos (aromáticos y fenólicos), puede resultar positiva. Es una técnica admitida por la O.I.V., mediante la resolución OENO 12/2005 (Fig. 68).

En cuanto a la manera de llevar a cabo la maceración en frío, existen varias posibilidades para enfriar la pasta de vendimia hasta la temperatura deseada. La más natural y la que menos coste energético requiere es la vendimia nocturna. Así, al recibir la vendimia a baja temperatura y disminuir el salto térmico necesario, el proceso de enfriamiento es bastante menos costoso. Una forma de “imitar” esta vendimia nocturna es almacenar la uva recogida en una cámara frigorífica durante unas horas o toda una noche antes de proceder al molturado. Posteriormente, se mantiene la temperatura deseada gracias a las camisas de refrigeración de los depósitos. El inconveniente de este sistema es que normalmente no se dispone de cámaras con suficiente capacidad de almacenaje.

Definición

Procedimiento que consiste en hacer macerar en frío las uvas rojas despalilladas y/o estrujadas o eventualmente enteras mantenidas en contacto con el mosto a una temperatura y durante un tiempo adaptados al objetivo buscado antes del inicio de la fermentación alcohólica.

Objetivos

Favorecer la extracción de los constituyentes del hollejo por medio de procedimientos difusionales y enzimáticos con el fin de aumentar la complejidad aromática y gustativa de los vinos y mejorar las características del color.

Prescripciones:

- a) evaluar el estado sanitario y la madurez de las uvas para determinar el interés de utilizar esta técnica.
- b) controlar los fenómenos oxidativos a través de los medios apropiados,
- c) evitar la actividad microbiana por medio de una higiene y un control térmico adaptados,
- d) evitar la actividad microbiana por medio de una higiene, un control térmico y una duración de maceración adaptadas.
- e) determinar la duración de la maceración en función de las características de las uvas por una parte, y del tipo de vino buscado por otra.

Fig 68 Resolución OENO 12/2005. Maceración prefermentativa en frío para la elaboración de los vinos tintos.

Otra posibilidad sería enfriar la pasta directamente a la salida de la molturadora mediante un intercambiador de calor, proceso que requiere un equipo de frío muy potente y que puede resultar bastante costoso. También podemos enfriarla en el propio depósito, empleando camisas de refrigeración. En este caso, podemos encontrarnos con el problema de que la pasta se enfríe sólo en las proximidades de las paredes y comience la fermentación en el interior, sobre todo en el caso de tanques de gran tamaño. La solución empleada por muchas bodegas es el uso de nieve carbónica, que se puede añadir directamente sobre el depósito y permite

bajar la temperatura de forma muy efectiva, estimándose un consumo medio de 6 g de hielo seco para rebajar la temperatura 1 °C a 1 Kg. de uva.

Hoy en día, hay una creciente demanda de vinos tintos jóvenes de mayor intensidad aromática y colorante, y un carácter varietal más acentuado. Las condiciones climáticas pueden influir sobre la cantidad de precursores aromáticos y material fenólico acumulados en la baya durante la etapa de maduración. En este sentido, en climas cálidos, la maceración en frío fermentativa puede resultar muy útil a la hora de resolver dos de las principales inquietudes en la elaboración de vinos tintos de calidad, como son el aumento de la cantidad y estabilidad de la materia colorante y el realce de su perfil aromático.

En los últimos años, se han realizado algunos estudios aplicando esta técnica a la vinificación en tinto, con diferentes variedades de uva y distintos rangos de temperatura y tiempos de maceración. No todos los autores están de acuerdo sobre los efectos que esta técnica tiene sobre los vinos obtenidos.

Diversos autores han registrado un aumento en la fracción fenólica de los vinos tintos obtenidos con maceración fermentativa en frío. Así, Couasnon⁵⁸, en un estudio realizado en Burdeos con la variedad Merlot y empleando nieve carbónica para rebajar la temperatura, obtuvo un incremento del 52 % en el IPT, del 51% en el contenido de antocianos y del 18 % en la intensidad colorante. Zamora⁵⁹ obtiene resultados también positivos en este sentido, con la variedad Garnacha en Tarragona, aunque algo más bajos, resultando vinos con un 13 % más de IPT, y un 17% más tanto de concentración de antocianos como de intensidad colorante.

⁵⁸ Couasnon, M. (1999). Una nueva técnica: La maceración fermentativa en frío. Extracción por nieve carbónica. En: La tecnología de elaboración de vinos tintos e innovaciones en la estabilización de los vinos. Libro de actas Firavi 99: 27-45.

⁵⁹ Zamora, F. (2004). La maceración fermentativa en frío de la uva tinta. Enólogos 32, 36-39.

Heatherbell y col.⁶⁰ también observaron un aumento en la fracción fenólica y en el contenido en antocianos en los vinos elaborados con maceración en frío en la variedad Pinot Noir. Sin embargo, llegaron a la conclusión de que la técnica producía vinos con menor carácter varietal. No obstante, obtuvieron mejores características sensoriales a 4 que a 10°C, mientras que otros autores determinaron como mejor temperatura de maceración 15 °C frente a 4 y 5 °C, empleando la misma variedad de uva⁶¹.

Parenti y col.⁶² observaron un incremento general tanto en la fracción polifenólica como en el color de vinos de la variedad Sangiovese cuando se maceraban en frío. No obstante, este incremento es variable según el tipo de “enfriador” añadido y la temperatura, detectándose un aumento con el descenso de la temperatura para la nieve carbónica (de -5 a 5°C) y una independencia de la temperatura en el caso del nitrógeno líquido (0 a 5°C), obteniéndose en este caso los mejores resultados, con aumentos del 30 al 45 % en el IPT y del 48 al 57 % en los antocianos, excepto en el caso de la nieve carbónica a 5 °C, en el que no se observan mejoras significativas.

Según Timberlake y Bridle⁶³, la ausencia de etanol permite la formación de ciertas especies fenólicas coloreadas de mayor peso molecular que aumentan la estabilidad de la materia colorante.

Alvarez y col.⁶⁴ estudian la maceración en frío (4-8°C) y la adición de hielo seco (0-2°C) en uva de la variedad Monastrel, obteniendo un aumento de la fracción fenólica y de la aromática

⁶⁰ Heatherbell, D., Dacey, M., Goldsworthy, S., Vanhanen, L. (1997). Effect of prefermentation cold maceration on the composition, color and flavor of Pinot Noir wine. In: T. Henick-Kling et al. (Eds.), Proceedings of the fourth international symposium on cool climate enology and viticulture:pp. VI-10-17. Communication services, N.Y. State Agric. Exp. Sta., Geneva

⁶¹ Cuénat, P., Lorenzini, F., Brégy, C.A., Zufferey, E. (1996). Lamacération préfermentaire à froid du Pinot Noir. Aspects technologiques et microbiologiques. Rev. Suisse Vitic. Arbor. Hort. 28, 259-265.

⁶² Parenti, A., Spugnoli, P., Calamai, L., Ferrari, S., Gori, C. (2003). Effects of cold maceration on red wine quality from Tuscan Sangiovese grape. Eur. Food Res. Technol. 218, 360-366.

⁶³ Timberlake, C.F., Bridle, P. (1976). Interactions between anthocyanins, phenolic compounds and acetaldehyde and their significance in redwines. Am. J. Enol. Vitic., 27, 97-105.

en ambos casos, concluyendo que no existen diferencias entre ambas técnicas en cuanto a la extracción de aromas, y que el elevado coste de la aplicación de hielo seco está sólo justificado en casos de baja madurez, en los que es necesario una mayor extracción y estabilización de la materia polifenólica. Además, no se observan diferencias entre maceraciones de 4 y 8 días de duración.

En cuanto a la aplicación de la técnica en zonas de clima cálido, y concretamente en Andalucía, solamente se ha encontrado, en la revisión bibliográfica realizada, un estudio realizado en la denominación de origen “Condado de Huelva” con uvas de la variedad Syrah⁶⁵, en el que se observa un aumento de la fracción fenólica del vino elaborado con criomaceración y una mejora de los parámetros relacionados con el color de los vinos, aunque no se han realizado estudios relacionados con la fracción aromática.

Finalmente, en prácticamente ninguno de estos estudios se reflejan valoraciones de los vinos mediante pruebas de cata, imprescindibles a la hora de juzgar la validez de la técnica.

⁶⁴ Álvarez, I.; Aleixandre, J.L.; García, M.J.; Lizama, V. (2006). Impact of prefermentative maceration on the phenolic and volatile compounds in Monastrell red wines. *An. Chim. Acta* 563, 109-115

⁶⁵ Gómez-Míguez, M., González-Miret, M. L., Heredia, F.J.(2006). Evolution of colour and anthocyanin composition of Syrah Wines elaborated with pre-fermentative cold maceration. *Journal of Food Engineering* 79 (1), 271-278

III.1.2. MATERIAL Y MÉTODOS.

III.1.2.1. Materia prima

Para realizar los estudios de maceración en frío se empleó uva tinta de las variedades Tempranillo, Merlot y Syrah, vendimiadas el 15 de Agosto las dos primeras, y el 24 de Agosto la tercera. Todas ellas fueron molturadas en una molturadora-despalilladora de acero inoxidable fabricada por Secovisa (Jerez de la Frontera) con una capacidad de 1000 Kg/h. Así, se obtuvo una pasta cuyas principales características aparecen reflejadas en la Tabla 10.

	Densidad (°Be)	pH	AT (g TH ₂ /L)
Tempranillo	13,75	3,70	5,04
Merlot	15,0	3,54	5,96
Syrah	13,6	3,54	6,41

Tabla 10. Características principales del mosto empleado.
°Be: grado Baumé; AT: Acidez total.

III.1.2.2. Conservación a baja temperatura

Una vez obtenida la pasta, por cada variedad se llenaron cuatro depósitos de acero inoxidable de 50 L de capacidad. Todos ellos se corrigieron hasta pH 3,5 con ácido tartárico, y 50 mg/L de sulfuroso total mediante la adición de metabisulfito potásico. De todos ellos, dos de cada variedad se introdujeron en una cámara frigorífica (Ibercex, Madrid) a 4 °C, en la que permanecieron durante diez días. Los otros dos depósitos de cada variedad, se tomaron como testigos de referencia, y pasaron directamente a la etapa de vinificación.

III.1.2.3. Vinificación

Una vez finalizada la etapa de maceración en frío y atemperada la pasta a unos 20°C, o bien una vez llenado y corregido el tanque tras la molturación en el caso de los testigos, estos se inocularon con levadura seca activa comercial (Fermirouge, Gist-Brocades, 20 g/hL), previamente hidratada. A partir de entonces se realizó un remontado diario y se siguió el curso de la fermentación mediante la medida de su densidad. Esta se llevó a cabo a temperatura controlada dentro del laboratorio (28°C).

Una vez alcanzada una densidad de aproximada 1,020 g/cc, el contenido de cada depósito se prensó en una prensa neumática de 20 L de capacidad (ENOTECNICA PILLAN SNC, Camisano, Italia), a una presión de 2 atm. El mosto-vino así obtenido se introdujo de nuevo en el depósito correspondiente hasta el fin de la fermentación alcohólica. Posteriormente, se inoculó con bacterias lácticas comerciales (Alpha Oenococcus oeni, Lallemand).

El desarrollo de la fermentación maloláctica se siguió mediante la medida del contenido en ácido málico, dándola por finalizada cuando la cantidad del mismo estuvo entre 0,1 y 0,5 g/L, añadiendo en ese momento una pequeña cantidad de anhídrido sulfuroso y clarificando los vinos, para detener su curso antes de que la bacteria, tras agotar el ácido málico, dé lugar a olores y/o sabores indeseables en el vino.

Para la clarificación, se realizaron medidas de turbidez y cata de los vinos tras añadir diferentes clarificantes y distintas concentraciones a pequeños volúmenes de cada uno de ellos (gelatina y ovoalbúmina en dosis de 3 a 10 g/hL). Una vez decidido el clarificante y la dosis más adecuados (en este caso, gelatina, 5 g/hL), este se añadió al depósito en cuestión y se dejó actuar durante 24 h a baja temperatura (8-10 °C). Transcurrido este periodo, el vino se sacó en limpio y, tras recoger una muestra para su análisis, fué embotellado y taponado bajo corriente de nitrógeno.

III.1.2.4. Determinaciones analíticas

Durante la vinificación, se llevaron a cabo las siguientes determinaciones:

Densidad, mediante un densímetro DMA 48 (ANTOM-PAAR, Net IterLab SAL, Madrid, España). Previamente a la medida, las muestras fueron centrifugadas (Microfriger-BL, SELECTA, Barcelona, España), desgasificadas en ultrasonido de 1L de capacidad (SELECTA, Barcelona, España) y filtradas por 0,45 μm (Pall Acrodisc PSF, VWR International Eurolab S.L., Barcelona, España).

Azúcares residuales al final de la fermentación alcohólica, mediante un método basado en la medida de la presión de gas carbónico generada en un vial cerrado, debido al consumo de los azúcares presentes en la muestra por parte de levaduras específicas (Vinitest, Vinobios™, Dinamarca), suministrado por NUTRITEC (Barcelona) (Fig. 69) .

Contenido en ácido málico para el seguimiento de la fermentación maloláctica, mediante un método basado en la medida de la presión de gas carbónico generada en un vial cerrado, debido al consumo del ácido málico presente en la muestra por parte de bacterias específicas (Vinitest, Vinobios™, Dinamarca), suministrado por NUTRITEC (Barcelona).



Fig 69. Equipo ViniTest para la determinación de azúcares y ácido málico.

Una vez concluidas ambas fermentaciones, y corregidos los vinos, se llevan a cabo las siguientes determinaciones:

Grado alcohólico, y acidez volátil, tal y como se ha expuesto en el apartado II.2.3.4.

pH y Acidez total, según lo descrito en el apartado II.2.2.3.

Sulfuroso total, libre y combinado, mediante el método Paul (Paul, 1958), basado en el arrastre del mismo por corriente de nitrógeno sobre la muestra, y su fijación en forma de sulfúrico por borboteo en una disolución de agua oxigenada. La valoración con una solución de sosa 0,01N del ácido formado por oxidación permite determinar la concentración de sulfuroso en la muestra analizada. Así, cuando el

arrastre se hace en frío (10°C) sólo se determina el sulfuroso libre, mientras que si se hace en caliente (aproximadamente 100°C) se arrastra la totalidad del sulfuroso, tanto el libre como el combinado.

Turbidez, mediante nefelometría (en unidades NTU), empleando un equipo 2100AN (HACH COMPANY, Loveland, USA).

IPT, Antocianos y Taninos, de acuerdo a lo descrito en el apartado II.2.3.2.

Índice de estabilidad oxidativa mediante el incremento de absorbancia a 470 nm de las muestras previamente saturadas con oxígeno (7-8 ppm) y conservadas, herméticamente cerradas, a 45°C durante 10 días⁶⁶. Es una medida de la tendencia al pardeamiento de cada uno de los vinos.

Medidas de color:

Para caracterizar el color de los vinos, además de realizar el cálculo de los parámetros tinte e intensidad colorante según lo descrito en el apartado II.2.3.2., se determinaron las coordenadas CIELab. Para ello, se realizó un barrido entre 380 y 780 nm, a intervalos de 5 nm en una cubeta de cuarzo de 1 mm de espesor, en un espectrofotómetro UV-Visible HITACHI modelo U-2001 (PACISA Y GIRALT, SL, Grupo Taper, Madrid, España) a las muestras fueron previamente filtradas a través de filtros de PTFE de 0,45 µm ValuPrep™ (PALL).

⁶⁶ Palacios, V.M. (1998). Desarrollo tecnológico en la elaboración industrial de vinos. Aplicación a bodegas de elaboración del Jerez. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz.

Los parámetros CIELab (L^* , a^* , b^* , C^*ab , y h_{ab}), se calcularon mediante una hoja de cálculo, siguiendo las recomendaciones de la Comisión Internationale de L'Eclairage⁶⁷. Estos parámetros son cada vez más empleados a la hora de definir el color de los vinos, especialmente los tintos, ya que, según algunos autores, permiten una mejor diferenciación de los mismos^{68,69}

El espacio colorimétrico CIELab está adoptado como norma UNE, y en él se definen unas magnitudes colorimétricas que se derivan matemáticamente de los valores triestímulo X, Y, Z (rojo virtual, verde virtual y azul virtual respectivamente) y pueden considerarse una respuesta de los observadores patrón a un estímulo luminoso. Éstas se calculan mediante las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} X &= 19,717T_{450} + 1,884T_{520} + 42,539T_{570} + 32,474T_{630} - 1,841 \\ Y &= 7,950T_{450} + 34,764T_{520} + 42,736T_{570} + 15,759T_{630} - 1,180 \\ Z &= 103,518T_{450} + 4,190T_{520} + 0,251T_{570} + 1,831T_{630} + 0,818 \end{aligned}$$

Donde T_{450} , T_{520} y T_{630} se refieren a la transmitancia de las muestras a 450, 520 y 630 nm respectivamente.

El espacio de color CIELAB (Fig. 70) es un sistema coordinado cartesiano definido por tres coordenadas colorimétricas L^* , a^* , b^* magnitudes adimensionales que se definen de las siguientes ecuaciones:

⁶⁷ Comisión Internacional de L'Eclairage (CIE, 1986). Colorimetry. 2nd ed. Publication CIE No. 15.2. Vienna, Austria.

⁶⁸ Pérez-Magariño, M.L., González-Sanjosé (2002). Application of absorbance values used in wineries for estimating CIELAB parameters in red wines.

⁶⁹ González Miret, M.L. y col. (2007). Measuring Colour Appearance of Red Wines. Food Quality and Preference. Vol. 18. Núm. 6, 862-871

$$L^* = 116 \left(\sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} - 0.1379 \right)$$

$$a^* = 500 \left(\sqrt[3]{\frac{X}{X_n}} - \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} \right)$$

$$b^* = 200 \left(\sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} - \sqrt[3]{\frac{Z}{Z_n}} \right)$$

correspondiendo el subíndice n al blanco de referencia, que en el caso de los vinos es agua destilada.

La coordenada L^* recibe el nombre de Claridad y puede tomar valores entre 0 y 100. Para estímulos independientes toma siempre el valor 100 y no sirve para su especificación. Las coordenadas colorimétricas a^* y b^* forman un plano perpendicular a la Claridad. La coordenada a^* define la desviación del punto acromático correspondiente a la Claridad, hacia el rojo si $a^* > 0$, hacia el verde si $a^* < 0$. Análogamente la coordenada b^* define la desviación hacia el amarillo si $b^* > 0$, hacia el azul si $b^* < 0$.

El conjunto a^*, b^* recibe el nombre de Cromaticidad y, junto con la Claridad, definen el color de un estímulo. Se definen, además, dos magnitudes colorimétricas nuevas, transformando las coordenadas anteriores en otras esféricas a través de las expresiones siguientes:

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$$

$$h^* = \arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right)$$

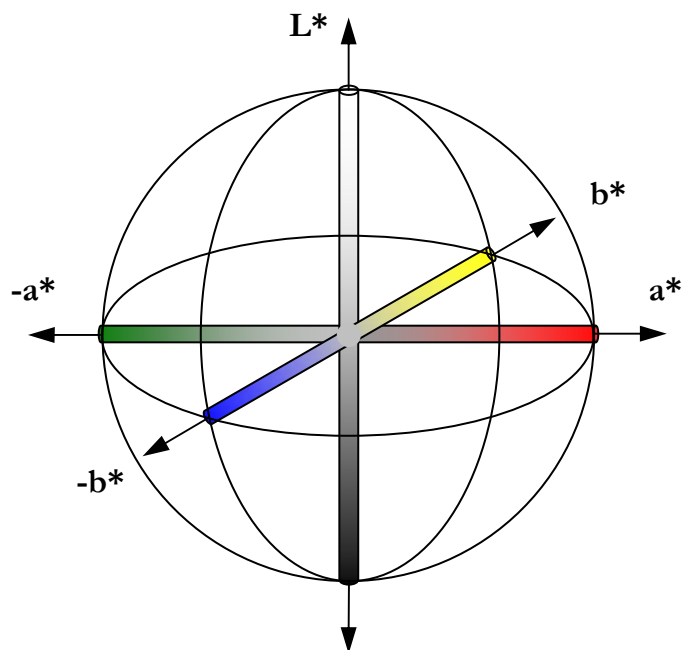


Fig 70. Espacio colorimétrico CIELab.

El Cromo, C^* , tiene el valor 0 para estímulos acromáticos y, por lo general, no pasa de 150 aunque puede superar ese valor para estímulos monocromáticos. El Tono angular, h^* , varía entre 0° y 360° , y para estímulos acromáticos ($a^* = 0$, $b^* = 0$) es una magnitud no definida.

Se propone, además, una fórmula para las diferencias de color que considera la influencia de la luminosidad en la cromaticidad,

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

que es una extensión tridimensional del teorema de Pitágoras para la distancia entre dos puntos del diagrama. Se estima que el ojo humano puede distinguir el color de dos vinos a partir de 3,0 unidades CIELAB de diferencia, calculada mediante la fórmula anterior, cuando catadores expertos emplean copas de cata estándares⁷⁰.

En nuestro estudio los parámetros CIELAB se calcularon empleando para los cálculos el espectro de absorción completo (380-780 nm), el iluminante D65 (que simula la luz diurna) y un ángulo del observador de 10°.

III.1.2.5. Extracción y determinación de compuestos aromáticos

La extracción y determinación de los compuestos aromáticos se realizó según lo descrito en el apartado II.2.4.

III.1.2.6. Análisis sensorial

El análisis sensorial de los vinos se realizó según lo descrito en el apartado II.2.5.

⁷⁰ Martínez, J.A., Melgosa, M., Pérez, M., Hita, E. y Negueruela, A. I. (2001). Visual and instrumental color evaluation in red wines. *Food Sci and Tech Internacional*, 7 (5): 439-444.

III.1.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

III.1.3.1. Influencia sobre las características generales del mosto.

En la Tabla 11 aparecen reflejadas las características generales medias de los mostos testigo, y los sometidos a maceración en frío prefermentativa.

	Tempranillo (T)	Tempranillo (MF)	Merlot (T)	Merlot (MF)	Syrah (T)	Syrah (MF)
Grado baumé	13,6±0,0	13,6±0,0	14,9±0,01	14,9±0,0	12,9±0,0	12,9±0,01
pH	3,69±0,01	3,75±0,01	3,51±0,00	3,57±0,01	3,56±0,01	3,71±0,01
Acidez total (g/L)	4,91±0,07	4,72±0,03	6,01±0,03	5,86±0,05	5,98±0,03	5,62±0,04

Tabla 11. Parámetros generales de los mostos testigo (T), y los sometidos a maceración en frío (MF).

Como se puede observar, la maceración en frío prefermentativa no afecta significativamente a las características generales de los mostos. El grado baumé permanece inalterable, mientras que la acidez total es algo más baja en el caso de los mostos macerados previamente en frío, lo que trae como consecuencia una ligera subida del pH. Esto se debe a la cesión al mosto de cationes contenidos en las partes sólidas que tiene lugar durante la etapa previa de maceración, y son susceptibles de formar sales tartáricas.

III.1.3.2. Influencia sobre las características generales de los vinos.

En la Tabla 12 aparecen reflejadas las características generales medias de los vinos testigo, y los obtenidos mediante maceración en frío prefermentativa.

Como se puede observar, el grado alcohólico es algo mayor en los vinos que han sido macerados en frío previamente, para todas las variedades estudiadas. Al partir del mismo

grado baumé que los mostos testigo, la maceración en frío influye de alguna manera sobre el rendimiento de la fermentación alcohólica. Es necesario tener en cuenta que las bajas temperaturas registradas durante la etapa de maceración en frío pueden inhibir el desarrollo de ciertos microorganismos procedentes de la uva (flora indígena), favoreciendo la plena implantación del pie de cuba inoculado a partir de levaduras comerciales, normalmente con mayor poder alcoholígeno que las primeras. Asimismo, es posible que el mosto se vea enriquecido en sustancias activadoras de la fermentación a través de la degradación previa que sufre el hollejo en la etapa de maceración en frío, e incluso a través de la presencia de células de esta flora inicial que pierden su viabilidad al pasar a la etapa de fermentación.

	Tempranillo (T)	Tempranillo (MF)	Merlot (T)	Merlot (MF)	Syrah (T)	Syrah (MF)
Grado alcohólico (% v/v)	13,48±0,05	13,83±0,03	14,93±0,07	15,25±0,04	12,93±0,04	13,21±0,02
pH	3,62±0,01	3,68±0,01	3,63±0,01	3,69±0,01	3,73±0,02	3,78±0,01
Acidez total (g TH ₂ /L)	7,05±0,05	6,82±0,06	6,6±0,03	6,48±0,04	6,31±0,01	6,20±0,04
Acidez volátil (mg/L)	0,26±0,005	0,35±0,008	0,42±0,005	0,32±0,01	0,40±0,003	0,37±0,006

Tabla 12. Parámetros generales de los vinos testigo (T), y los sometidos a maceración en frío (MF).

Con respecto al pH y la acidez de los vinos, se mantienen las pequeñas diferencias observadas previamente en los mostos.

III.1.3.3. Influencia sobre la composición fenólica y el color de los vinos.

Durante la maceración prefermentativa en frío, es previsible que, aun estando a bajas temperaturas, se lleve a cabo una extracción de todo tipo de sustancias contenidas en los hollejos, incluyendo la materia polifenólica. Para comprobar la incidencia de esta técnica sobre la fracción fenólica, se ha determinado el índice de polifenoles totales y el contenido en antocianos y taninos en los vinos testigo y los elaborados con maceración, en las tres

variedades estudiadas. Asimismo, se han realizado medidas de intensidad colorante, tinte y coordenadas CIELab de todos los vinos obtenidos, para determinar cómo influye ésta solubilización de polifenoles en el color de los vinos.

Para estudiar la extracción de materia polifenólica que se produce durante la etapa de maceración en frío y compararla con la que se da en una vinificación convencional, en la Fig. 71 se ha representado la evolución del IPT durante la elaboración de un vino sometido a maceración en frío y otro testigo. Los valores corresponden a una media de las tres variedades estudiadas. Como la etapa de maceración prefermentativa en frío tuvo una duración de diez días, el inicio de la fermentación se ha desplazado en la escala de tiempo. Se ha realizado el mismo tipo de representación en el caso del contenido en taninos y antocianos totales (Fig. 72 y 73 respectivamente).

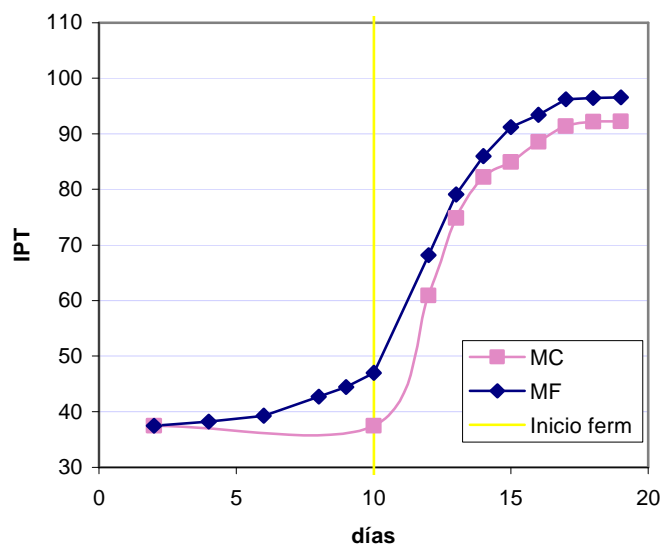


Fig 71. Extracción de polifenoles totales durante la etapa de maceración en frío (MF) y maceración convencional (MC).

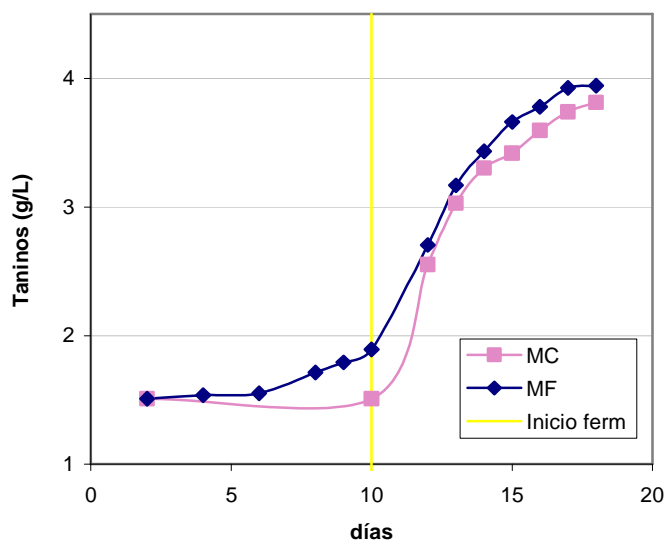


Fig 72. Extracción de taninos durante la etapa de maceración en frío (MF) y maceración convencional (MC).

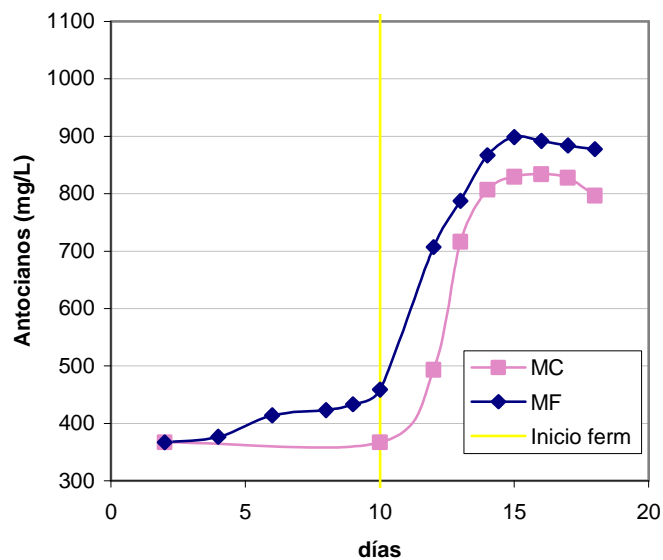


Fig 73. Extracción de antocianos durante la etapa de maceración en frío (MF) y maceración convencional (MC).

Como se puede observar, durante la etapa de maceración en frío se produce una extracción lenta de compuestos polifenólicos totales tras la cual, ya en la etapa fermentativa, la velocidad de extracción aumenta considerablemente, debido por una parte a la temperatura más elevada, y, por otra, a la presencia progresiva de etanol en el medio. Lo mismo ocurre en el caso de los taninos y los antocianos. No obstante, en los mostos que han sido macerados previamente, se parte de una pequeña concentración previa de sustancias, diferencia que se mantiene al final de la fermentación.

En cuanto a los resultados obtenidos para las tres variedades estudiadas, los valores de IPT, antocianos y taninos en los vinos terminados se encuentran reflejados en la Tabla 13, así como el incremento en tanto por ciento. Los resultados obtenidos muestran un incremento en los todos los casos, de alrededor del 20 % en el contenido en antocianos, y de entre el 2 y el 10 % en el de taninos, lo que causa además un pequeño aumento también en el IPT. Estos resultados coinciden con algunos de los estudios mencionados en los antecedentes, si bien podrían ser optimizados según el tipo de uva y las condiciones empleadas en la etapa de maceración en frío.

	Tempranillo (T)	Tempranillo (MF)	Inc. (%)	Merlot (T)	Merlot (MF)	Inc. (%)	Syrah (T)	Syrah (MF)	Inc. (%)
IPT	60,15±0,15	62,73±0,1	4,3	94,8±0,1	97,55±0,05	2,9	63,1±0,1	66,2±0,1	4,9
Taninos (g/L)	2,69±0,05	2,78±0,02	3,7	4,65±0,03	4,76±0,02	2,4	2,35±0,04	2,63±0,04	11,9
Antocianos (mg/L)	454,7±2,7	537,0±3,2	18,1	372,7±1,9	453,2±2,7	21,6	546,6±2,2	676,5±3,1	23,7

Tabla 13. Composición fenólica de los vinos testigo (T), y los sometidos a maceración en frío (MF).

Debido a la relación directa entre la composición fenólica de los vinos (principalmente el contenido en antocianos) y el color de los mismos, esta variación en el contenido en polifenoles tendrá como consecuencia una modificación en su aspecto visual. Así, en la Tabla 14 pueden observarse los valores de los parámetros tradicionales relacionados con el color,

estos es, intensidad colorante y tinte. En todas las variedades estudiadas, se produce un incremento de la intensidad colorante de los vinos de entre un 11 y un 16 %, además de un descenso en el tinte. Esto significa que los vinos presentan colores más intensos y con un mayor predominio de la componente roja sobre la amarilla, cualidades muy apreciadas en los vinos tintos.

Se ha incluido además, en este estudio, el cálculo de las coordenadas CIELab de los vinos, debido a su empleo cada vez más usual en el campo de la investigación enológica. Aunque los parámetros tradicionales puedan resultar más intuitivos, mediante el espacio CIELab obtenemos coordenadas mucho más precisas, lo que resulta bastante útil a la hora de comparar nuestros resultados con los obtenidos en otros estudios o en investigaciones posteriores.

	Tempranillo (T)	Tempranillo (MF)	Merlot (T)	Merlot (MF)	Syrah (T)	Syrah (MF)
Tinte	0,68±0,01	0,62±0,01	0,74±0,01	0,68±0,01	0,57±0,01	0,52±0,01
IC	13,75±0,04	15,74±0,09	17,17±0,02	19,26±0,04	14,32±0,05	17,17±0,08
L	63,20±0,12	54,25±0,09	43,89±0,13	36,52±0,22	51,23±0,16	44,16±0,2
a*	34,69±0,08	30,51±0,04	28,60±0,07	24,73±0,11	36,65±0,08	33,25±0,05
b*	12,88±0,13	5,38±0,06	16,54±0,08	11,19±0,03	5,03±0,14	-1,82±0,07

Tabla 14. Características cromáticas de los vinos testigo (T), y los sometidos a maceración en frío (MF).

En cuanto a las coordenadas CIELab, los parámetros a* y b* disminuyen en todos los casos. Esto significa un desplazamiento del color desde el rojo hacia la zona de los morados o violetas, disminuyendo la componente roja de los vinos para aumentar la azul (recordemos que al disminuir la coordenada b nos acercamos a la zona de los azules y nos alejamos de la de los amarillos). Este fenómeno es bastante parecido en las tres variedades, y puede ser observado en la Fig. 74, donde se ha representado a* frente a b*, en lo que se denomina “plano color”. Además, se ha trazado para cada punto la línea que lo une con el eje de coordenadas (0,0). El ángulo que esta línea forma con el eje de coordenadas se corresponde

con el parámetro $h_{a,b}^*$. En todos los casos, disminuye en los vinos sometidos a maceración en frío frente a los testigos por lo que, de acuerdo a la Fig. 75, efectivamente los tonos se desplazan de la zona de los rojos a la de los púrpuras y violetas. El parámetro L^* también descende en todos los casos, indicando una disminución de la componente blanca de los vinos, es decir, tonos más intensos.

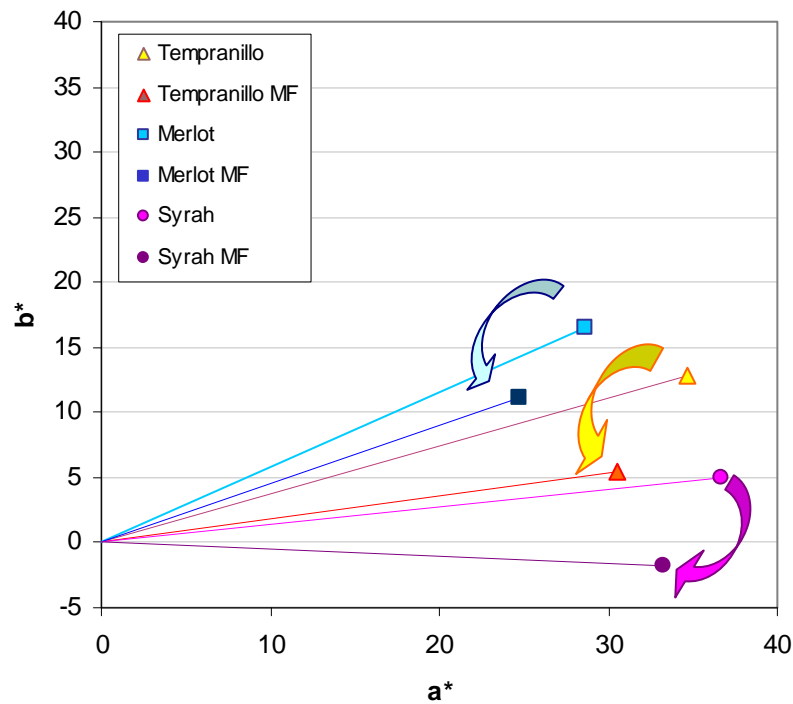


Fig 74. Desplazamiento de las coordenadas a^* y b^* en el plano color a consecuencia de la maceración prefermentativa en frío (MF).

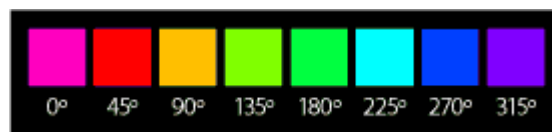


Fig 75. Tonos aproximados correspondientes a los distintos valores de $h_{a,b}^*$.

Si calculamos ahora las diferencias de color entre cada pareja de vinos (testigo y maceración en frío para cada variedad), obtenemos un valor de 12,41 unidades CIELab para la variedad Tempranillo, 9,89 para la Merlot, y 10,41 para la Syrah. Se estima que 3,0 unidades CIELab de diferencia es el mínimo valor para que el ojo humano distinga entre dos colores⁷¹, por lo que en los tres casos las diferencias obtenidas serían apreciables.

Los resultados obtenidos son comparables con los reflejados en la bibliografía, en un único ensayo realizado en Andalucía⁷² con la variedad Syrah. Las conclusiones de dicha prueba coinciden de forma general con las obtenidas en este estudio.

III.1.3.4. Influencia sobre el perfil aromático de los vinos.

Para estudiar la influencia de la técnica de maceración prefermentativa sobre el perfil aromático de los vinos, se determinó el contenido en aromas libres en todas las muestras recogidas. Además de los aromas determinados en los mostos (Tabla 4, pág. 76), también se determinaron los que se generan durante la fermentación, y aparecen en los vinos (Tabla 15). Estos aromas son fundamentalmente ésteres.

En el Anexo III se encuentran recogidos los valores de concentración obtenidos para cada vino y compuesto aromático, así como su valor de aroma (VAO). A modo de resumen, hemos agrupado los compuestos en nueve series aromáticas: Herbácea, floral, afrutada, frutas rojas, frutos secos, especiada, dulce, balsámica y oxidada.

⁷¹ Martínez, J.A., Melgosa, M., Pérez, M., Hita, E., Negueruela, A. (2001). Note: Visual and instrumental color evaluation in red wines. *Food Science and Technology International*, 7(5), 439-444.

⁷² Gómez-Míguez, M., González-Miret, M. L., Heredia, F.J. (2006). Evolution of colour and anthocyanin composition of Syrah Wines elaborated with pre-fermentative cold maceration. *J. Food Engineer.*2006

Compuesto	Descriptor aromático	Umbral de percepción (µg/L)
ÉSTERES		
Butirato de etilo	Fruta ácida, manzana	20 ⁽¹⁾
Isobutirato de etilo	Fresa	15 ⁽⁷⁾
Isovalerato de etilo	Fruta dulce, mora	3 ⁽¹⁾
Acetato de isoamilo	Plátano	30 ⁽¹⁾
Acetato de hexilo	Pera	670 ⁽²⁾
3-hidroxibutirato de etilo	Rancio, fenólico	67000 ⁽³⁾
2-metilbutirato de etilo	Fruta dulce, arándano	18 ⁽⁷⁾
Pentanoato de etilo	Fresa ácida	1,5
4-metilpentanoato de etilo	Fresa	0,01
Lactato de etilo	Lácteo, matequilla	15463 ⁽⁴⁾
Hexanoato de etilo	Fruta, fresa	5 ⁽³⁾
Heptanoato de etilo	Levadura, afrutado	100000 ⁽³⁾
Octanoato de etilo	Fruta, piña	5 ⁽¹⁾
Decanoato de etilo	Fruta verde, fruto seco	200 ⁽¹⁾
Succinato de dietilo	Afrutado	1200 ⁽²⁾
Acetato de feniletilo	Floral, miel	250
Dodecanoato de etilo	Hoja	100 ⁽³⁾
Cinamato de etilo	Fresa	1 ⁽¹⁾
Vainillato de etilo	Vainilla	990 ⁽⁵⁾
OTROS		
Metional	Guinda, chocolate, verdura cocida	0,5 ⁽¹⁾
Butirolactona	Mantequilla, caramelo, dulce	100000 ⁽³⁾
Pantolactona	Balsámico, dulce	2200
Furaneol	Fruta roja madura, caramelo	37 ⁽⁶⁾
Homofuraneol	Algodón dulce	40 ⁽⁸⁾

(1) Escudero, A., Hernández-Orte, P., Cacho, J., Ferreira, V. (2000). J. Agric. Food. Chem. 48, 4268-4272; (2) Peinado, R., Moreno, J., Bueno, J.E., Moreno, J.A., Mauricio, J.C. (2004). Food Chem, 84, 585-590; (3) Mayén y col. (2005). Rev. Enólogos n° 36; (4) Tominaga, T., Murat, M.L., Dubordieu, D. (1998). J. Agric. Food Chem. 46, 1044-1048; (5) Ferreira, V., Ortín, N., Escudero, A., López, R., Cacho, J. (2002). J. Agric. Food Chem. 50, 4048-4054. (6) Kotseridis, Y., Razungles, A., Bertrand, A., Baumes, R. (2000). J. Agric. Food Chem. 48, 5383-5388; (7) Ferreira, V., Lopez, R., and Cacho, J. J. . Sci. Food Agric. 80 (2000) p. 1659; (8) Sarrazin, E., Dubourdieu, D., darriet, P. (2007). Food Chemistry 103(2), 536-545. (9) Campo, e., Ferreira, V., López, R., Escudero, a., Cacho, J. (2006). J. of Chromatography A 1122 (1-2) 202, 208. (10) Takeoka, G. R., Buttery, R.G. Turnbaugh, J.G.Benson, M. (1995). Lebensm. Wiss. Technol. 28 p. 153.

Tabla 15. Compuestos aromáticos generados durante la fermentación, y determinados en los vinos.

Para estudiar el efecto de la técnica sobre la composición aromática de los vinos, se ha calculado el valor de aroma total para cada serie aromática, es decir, la suma de los valores de aroma de cada compuesto que contribuye a dicha serie, y para cada vino. En las Fig. 76, 77 y 78, aparece representado el valor para cada serie en los vinos testigo y los sometidos a maceración en frío para las tres variedades estudiadas. A efectos comparativos, cada serie se ha multiplicado por el valor adecuado para que las cifras resultantes puedan representarse en una escala entre 0 y 100. Debido a los bajos valores de aroma obtenidos para las series balsámica, oxidada y frutos secos en todas las variedades estudiadas, no se han incluido en las figuras representadas a continuación. Sólo en el caso de la variedad tempranillo para serie frutos secos se obtiene un valor de aroma cercano a uno.

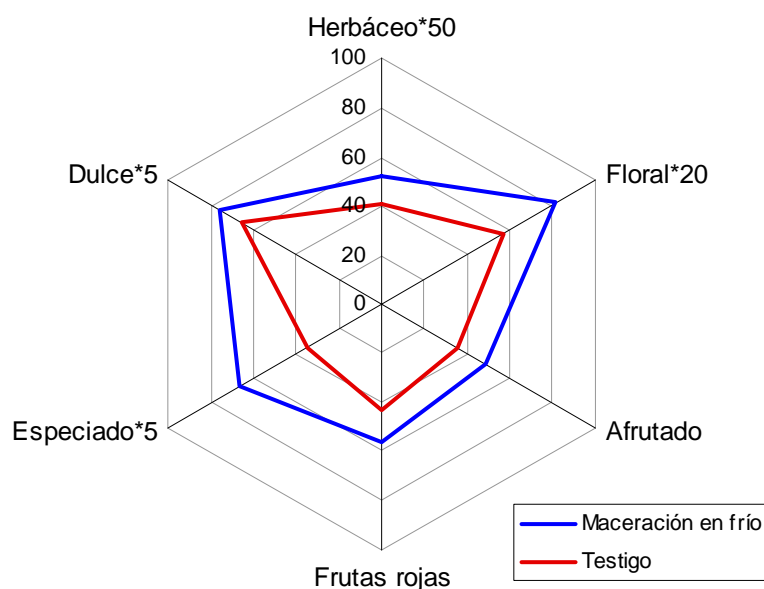


Fig 76. Perfil aromático de los vinos de la variedad Tempranillo.

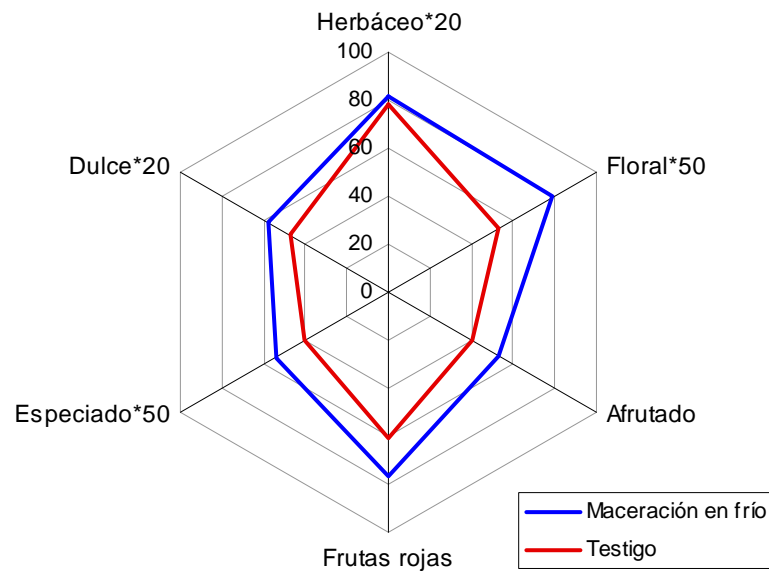


Fig 77. Perfil aromático de los vinos de la variedad Merlot.

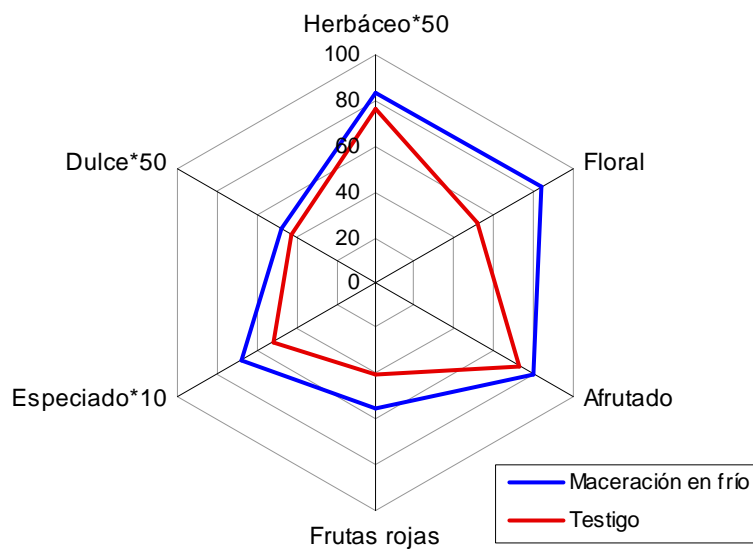


Fig 78. Perfil aromático de los vinos de la variedad Syrah.

Como se puede observar, para la variedad Tempranillo, los principales cambios que se producen con la técnica de maceración en frío son un aumento importante de la serie especiada (89%), y un aumento algo menor del resto de las series.

El gran aumento observado en la serie especiada es debido al producido tanto en el guaiacol (144%), como en el eugenol (76%). En el primero, este aumento hace que casi alcance su umbral de percepción, y en el segundo, que es el que proporciona el aroma característico a regaliz de esta variedad, casi se duplica su valor de aroma. Para la serie floral, el aumento se debe fundamentalmente al producido en el alcohol de feniletilo, en un 45%, y en la β -ionona (44%). También aumenta el α -terpineol, en gran cantidad (101%), aunque sin llegar a alcanzar su umbral de percepción. En la serie afrutada, los compuestos que más aumentan son cuatro ésteres, sobre todo el hexanoato de etilo (65 y 85%), y la β -damascenona (25%). Se observa un descenso en el contenido en succinato de dietilo (-22%) e isobutanol (-21%). Para la serie “frutas rojas”, aumentan los seis ésteres que contribuyen a dicha serie, destacando el 2-metilbutirato e isobutirato de etilo (85 y 52%). Para la serie frutos secos, (no incluida en el gráfico) el aumento en el contenido en E-2-heptenal (25%), hace que prácticamente alcance su umbral de percepción. En la serie dulce, el aumento más considerable se produce en el contenido en vainillina y vainillato de etilo (56 y 26%).

En los vinos de la variedad Merlot sometidos a maceración en frío prefermentativa, los principales cambios que se producen son un realce muy importante de la series floral, además de un incremento en la afrutada, frutas rojas, especiada y dulce con respecto al vino testigo.

Con respecto a la serie floral, el aumento se debe fundamentalmente al producido en el alcohol de feniletilo, en un 57%, lo que hace que alcance ahora un valor de aroma superior a uno. Para la serie afrutada, destacamos el hexanoato, y octanoato de etilo, que aumentan en un 44 y 25% respectivamente, también por encima de su umbral de percepción, por lo que estos cambios deberían apreciarse sensorialmente. Lo mismo ocurre con la β -damascenona (26%). Se produce además un descenso considerable (-35%) de succinato de dietilo. Para la serie

“frutas rojas”, se produce un aumento en cinco de los seis ésteres que contribuyen a ella, todos ellos con valores de aroma superiores a uno, destacando el 2 metilbutirato de etilo (62%). En la serie especiada, se produce un aumento muy importante en el contenido en eugenol (231%), aunque con esto no supere su umbral de percepción en este caso. En la serie dulce, aumentan fundamentalmente al vainillato de etilo (45%) y al 3-oxoionol (43%), y descende el contenido en butirolactona (33%). También hay que destacar, en la serie balsámica, un aumento considerable en el eucaliptol (170%), con el que alcanza ahora un valor de aroma superior a uno.

En la variedad Syrah, de nuevo aumentan las series floral, afrutada, frutas rojas, y especiada, y, en menor medida, herbácea y dulce con respecto al vino testigo.

Para la serie floral, se produce un aumento muy importante en el contenido en ciertos terpenos, como el oxido de linalool (134%), el nerolidol (75%), y el α -terpineol (23%), aunque siempre por debajo de su umbral de percepción. También aumenta considerablemente el contenido en β -ionona (65%), que proporciona el característico aroma a violetas de la variedad Syrah, con valores de aroma muy elevados. Vuelven a aumentar el alcohol de feniletilo y el bencílico. Para la serie afrutada, destaca el aumento de la β -damascenona (34%) y el hexanoato de etilo (14%), y, aunque por debajo de su umbral de percepción, el de dos terpenos, el citronelol (107%), y el limoneno (39%). Otra vez se observa un descenso considerable en el succinato de dietilo (38%). Para la serie “frutas rojas”, aumentan cuatro de los seis ésteres que contribuyen a dicha serie, destacando el 4-metilpentanoato de etilo (72%) por los altos valores de aroma presentados. En la serie especiada, destaca el aumento en el contenido en guaiacol (29%), con elevados valores de aroma en esta variedad. En la serie herbácea, en esta ocasión, aumentan todos los compuestos estudiados. Sin embargo, el aumento global en la suma de los valores de aroma no es demasiado elevado. En la serie dulce, el aumento se debe fundamentalmente al vainillato de etilo (93%), y a la butirolactona (94%).

III.1.3.5. Valoración de los vinos obtenidos.

En las Fig. 79, 80 y 81 aparecen representadas las puntuaciones obtenidas para los vinos testigo y sometidos a maceración en frío prefermentativa para cada una de las variedades estudiadas. Como se puede observar, para las tres variedades, los vinos sometidos a maceración en frío obtienen mejores puntuaciones en el aspecto visual y aromático. El resto de parámetros obtienen puntuaciones similares para los dos tipos de vinificación.

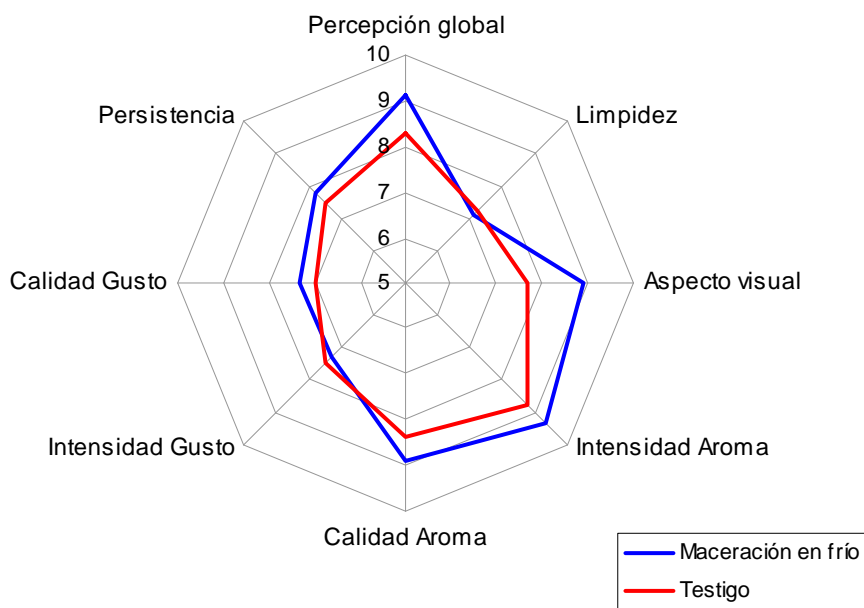


Fig 79. Análisis sensorial de los vinos de la variedad Tempranillo.

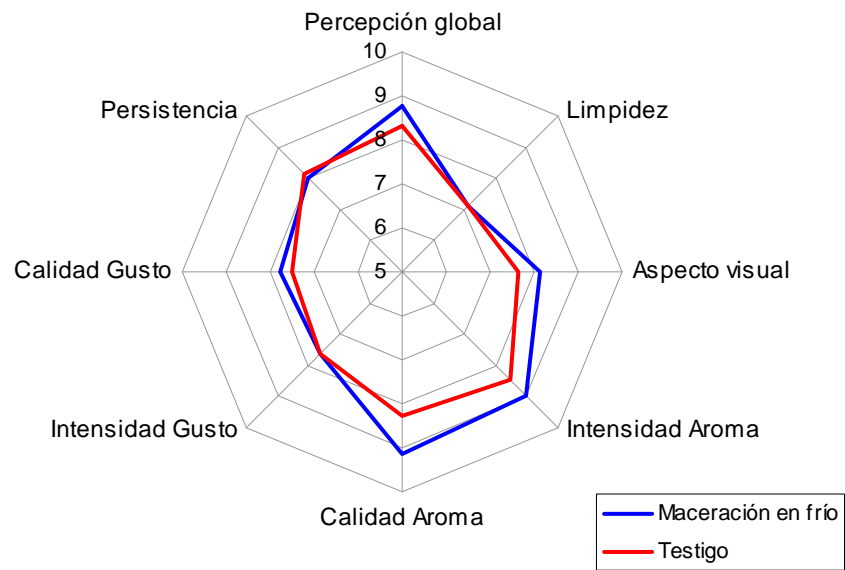


Fig 80. Análisis sensorial de los vinos de la variedad Merlot.

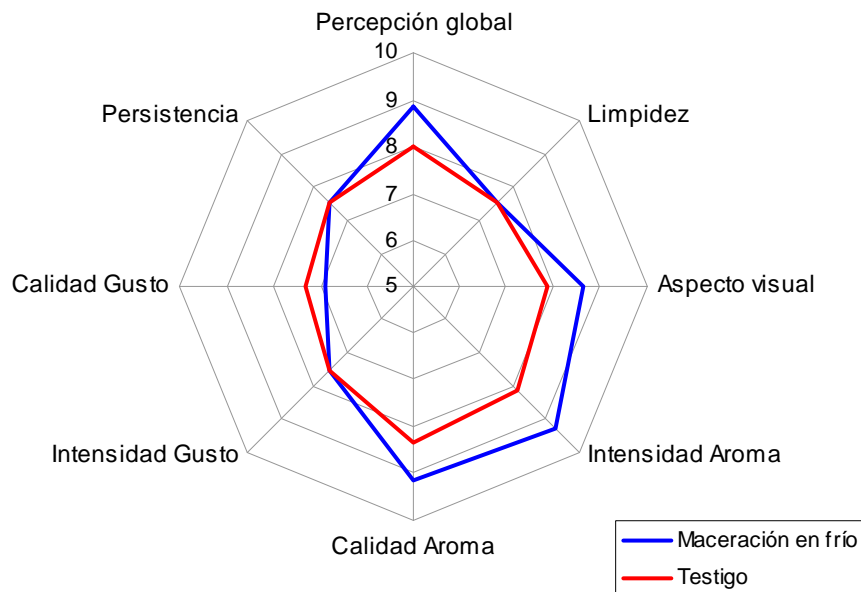


Fig 81. Análisis sensorial de los vinos de la variedad Syrah.

Para la variedad Tempranillo, la mayor diferencia de puntuaciones entre el vino testigo y el macerado previamente en frío, se obtiene en el aspecto visual, es decir, en el color de los vinos. También mejora la puntuación de la calidad e intensidad aromática, y sólo se obtiene una puntuación algo más baja en la limpidez, y en la intensidad gustativa. No obstante estas últimas diferencias son muy pequeñas y en global, el vino sometido a maceración en frío es mejor valorado que el testigo. En la variedad Merlot, existen menos diferencias entre el vino testigo y el sometido a maceración en frío. En esta ocasión, el parámetro que presenta mayor diferencia es la calidad del aroma que, al ser un parámetro muy importante a la hora de valorar los vinos, hace que la puntuación global sea también mejor en este caso. Con respecto a la variedad Syrah, la técnica mejora considerablemente la calidad e intensidad aromática del vino, además del aspecto visual. Solamente la calidad en el gusto aparece con una puntuación ligeramente menor en el vino macerado en frío con respecto al testigo, pero de nuevo este factor no impide que el primero obtenga mejor puntuación global.

III.2. INTERCAMBIO IÓNICO.

III.2.1. ANTECEDENTES.

III.2.1.1. Tecnología de intercambio iónico.

El proceso de intercambio iónico se basa en el empleo de resinas, sustancias granulares insolubles polimerizadas, capaces de intercambiar los iones positivos o negativos fijados sobre grupos funcionales, con otros iones del mismo signo que se encuentran en disolución líquida⁷³, sin alteración física del intercambiador. Su descubrimiento data de mediados del siglo XIX⁷⁴, y en él se basan numerosos procesos industriales. Una de sus principales características es su reversibilidad. Así, en teoría, un intercambiador de este tipo puede regenerarse y actuar indefinidamente⁷⁵

El uso de las técnicas de intercambio iónico en enología aparece en 1945 en Italia, aunque ha sido desde su comienzo un tema muy discutido, sobre todo en los países de producción tradicional, como España, Francia e Italia. Su primera aplicación fué la de estabilización tartárica de los vinos mediante resinas en forma sódica⁷⁶. Recientemente se ha comprobado que es también una técnica eficaz en el proceso de desmetalización de vinos⁷⁷.

Hoy en día, el empleo de resinas de intercambio iónico está autorizado en EEUU, Australia, África del sur y otros nuevos países productores, y está reglamentado por la resolución OENO 4/95⁷⁸. Según esta resolución, el empleo de resinas ha sido autorizado por la OIV sólo bajo ciertas condiciones, en particular: que las resinas se regeneren con un ácido,

⁷³ Dechow, F.J. (1975). Ion Exchange. Fermentation and Biochemical Engineering Handbook. Noyes Publications, 202-225, New Jersey.

⁷⁴ Thompson, H. S. (1850). n the adsorbent power of soils J. Royal Agric. Soc. 11, 68.

⁷⁵ Dorfner, K. (1990). Ion exchangers. De. W. De G. & Co. Berlín.

⁷⁶ Hernández, P., Minués, S. (1997). Uso de resinas de intercambio iónico en enología. Estabilización tartárica. Revue française d'oenologie 162, 32-35.

⁷⁷ Lasanta, C., Caro, I., Pérez, L. (2005). Theoretical model for ion exchange of iron (III) in chelating resins: application to metal ion removal from wine. Chem. Eng. Sci.; 60, 3477-86.

⁷⁸ O.I.V. 1996. Résolution oeno 4/95. Résines échanges de cations. Bull. O.I.V. 69 (779-780) : 46-47.

que el tratamiento se emplee en combinación con un tratamiento por frío, y se limita la intensidad del tratamiento a bajar el pH como máximo 0,3 unidades, y que el pH final del vino sea igual o superior a 3,0. Sin embargo, en la Unión Europea esta técnica parece que todavía tardará algunos años en implantarse. Hoy en día está permitido su uso dentro de prácticas en universidades, centros de investigación, o en prototipos en algunas bodegas, atendiendo a lo que permite el Reglamento (UE) 1622/2000 sobre “Prácticas Enológicas en el Sector del Vino”. El uso de estas resinas, aun estando restringido, se ha enfocado dentro de varias líneas de investigación, como son:

- Estabilización tartárica y acidificación de mostos y vinos.
- Reducción de acidez volátil en vinos y desulfitación de los mismos.
- Eliminación de metales y aumento de la estabilidad oxidativa de vinos, y retirada de metales pesados.

La O.I.V. clasifica este tipo de prácticas según la resolución OENO 6/76 (Fig. 82), en la que se admite el empleo de esta técnica sólo en el caso de la estabilización tartárica de vinos, según se especifica en el reglamento OENO 1/93 (Fig. 83).

Definición

Operación consistente en hacer pasar el vino a través de una columna de resina polimerizada que actúa como un polielectrolito insoluble, cuyos iones son susceptibles de ser cambiados por iones del vino. Según los agrupamientos polares, las resinas intercambiadoras de cationes e intercambiadores de aniones.

Objetivos

- a) En tratamiento con intercambiadores de cationes:
 - 1. Estabilizar el vino con respecto a precipitaciones tartáricas (ver *Estabilización tartárica por tratamiento con intercambiadores de cationes*),
 - 2. Disminuir el pH de los vinos pobres en acidez fija y ricos en cationes,
 - 3. Evitar las quebras metálicas.

- b) En tratamiento con intercambiadores de aniones:
 - 1. Disminuir la acidez de titración,
 - 2. Desulfitar los vinos,
 - 3. Disminuir el contenido en sulfatos.

Recomendación de la O.I.V: Para el objetivo a.1: Admitida
 Para los otros objetivos: No admitida.

Fig 82. Resolución OENO 6/76: Tratamiento con intercambiadores de iones.

Definición.

Operación consistente en hacer pasar el vino a través de una columna de resina polimerizada que actúa como un polielectrolito insoluble cuyos cationes son susceptibles de ser intercambiados con cationes del medio que los envuelve.

Objetivo.

Obtención de la estabilidad tartárica del vino:

- respecto al bitartrato de potasio.
- respecto al tartrato de calcio (y otras sales de calcio).

Prescripciones.

- a) El tratamiento se debe limitar a la eliminación de los cationes en exceso. El vino será previamente tratado por frío. Solo una fracción mínima necesaria para la obtención de la estabilidad será tratada con intercambiadores de cationes.
- b) El tratamiento será conducido bajo resinas intercambiadoras de cationes regeneradas en ciclo ácido.
- c) El proceso íntegro será llevado a cabo bajo la responsabilidad de un enólogo o un técnico especialista.
- d) Las resinas deben cumplir las prescripciones del *Código Enológico Internacional* y no entrañar excesivas modificaciones de la composición fisicoquímica y de los caracteres sensoriales del vino.

Recomendación de la O.I.V.

Admitida.

Fig 83. Reglamento OENO 1/93: Estabilización tartárica por tratamiento con intercambiador de cationes.

III.2.1.2. Estabilidad tartárica de los vinos.

Una de las causas frecuentes de la pérdida de estabilidad de un vino es la formación de sedimentos cristalinos de bitartrato potásico, cuya aparición se produce fundamentalmente a bajas temperaturas como consecuencia del descenso del producto de solubilidad de dicha sal en tales condiciones^{79,80}. Estas precipitaciones aparecen por tanto en los productos terminados, cuando se someten a condiciones extremas durante el transporte o almacenamiento, devaluando o rechazando la comercialización del mismo.

La estabilización tartárica se ha realizado tradicionalmente mediante un tratamiento por frío. Esta técnica consiste en la refrigeración del producto a temperaturas próximas a su punto de congelación durante un período aproximado de una semana^{81,82}. Dicho proceso produce un claro efecto estabilizador sobre vinos blancos secos, aunque el método no es tan efectivo en vinos de composición coloidal compleja, como los vinos tintos^{83,84} o los vinos de licor.

El tratamiento por frío presenta costes elevados, que suponen en algunos casos más del 50% del total de los costes de preparación del producto. Además, la operación presenta una duración excesiva, para las exigencias de la estrecha adaptación a la demanda que requiere actualmente esta industria. Finalmente, la naturaleza de operación discontinua y poco flexible de la estabilización por frío, plantea problemas de adaptación a las características de los procesos de operación en continuo, cada vez más introducidos en el sector.

⁷⁹ Berg, H. W., Keefer, R. (1958). Analytical determination of tartrate stability in wine. Potassium bitartrate?. Amer. J. Enol. Vitic., 9, 180-193.

⁸⁰ Ratsimba, B. (1989). Laguerie, C., Biscans, B., Gaillard, M., Solubilité du bitartrate de potassium dans les solutions hydroalcooliques: influence de paramètres spécifiques à l'oenologie. Bull. Soc. Chim. Fr., 3, 325-330.

⁸¹ Feuillat, M. (1980). Stabilisation des vins par le froid. Vignes et vins, 291, 12-20

⁸² Blouin, J. (1982). Les techniques de stabilisation tartrique des vins par le froid. J. Int. Sci. Vigne Vin, 16:1, 63-77.

⁸³ Serrano, M., Sudraud, P., Ribereau-Gayon, P. (1983). Prevention des précipitations tartriques dans les vins au moyen du traitement en continu par le froid. J. Int. Sci. Vigne Vin, 2, 121-136.

⁸⁴ Guitard, A. (1983). La stabilisation physique des vins en la préparation des vins avant leur mise en bouteilles. Journée de rencontres oenologiques de l'association des oenologues de la Faculté de Pharmacie de Montpellier. Montpellier, Francia.

Como alternativa para alcanzar la estabilidad tartárica se presenta la técnica de intercambio iónico. Esta aplicación se basa en el empleo de resinas de intercambio catiónico de carácter fuerte (radicales sulfónicos), regeneradas en ciclo ácido. En la resina, los iones potasio, principales causantes de la precipitación de sales de bitartrato, son intercambiados por iones hidrógeno. Es decir, que del vino desaparece una sal muy inestable (el bitartrato potásico) y aparece el ácido tartárico, que a su vez causa el efecto de una bajada de pH. Esto permite una primera corrección del mismo, útil sobre todo en vinificaciones con escasa acidez en la materia prima de partida, como puede ser el caso de los climas cálidos.

Se ha comprobado la eficacia de este proceso en el caso de los vinos blancos, y en concreto de la zona del jerez⁸⁵. También se han realizado algunos estudios en el caso de vinos tintos⁸⁶, con unos resultados que nos invitan a pensar que pudiera resultar una técnica muy efectiva a la hora de solucionar los problemas de estabilidad frente a la precipitación tartárica y de falta de acidez de los vinos tintos de zonas cálidas, añadiendo, además, el efecto que tendría sobre el color, debido a la estrecha relación existente entre el pH y el color de los mostos y vinos⁸⁷.

III.2.1.3. Estabilidad oxidativa de los vinos.

Uno de los principales problemas que pueden afectar a la calidad de los vinos terminados es su degradación oxidativa. Este fenómeno puede aparecer varios meses después de su embotellado, y producir apreciables modificaciones en las características organolépticas de los

⁸⁵ Gómez Benítez, J., Palacios Macías, V.M., Veas López, R. and Pérez Rodríguez, L. (2003). Prediction of tartrate stability of sherry wines by a conductimetric system with rapid response. *Food Chem.*, 81, 3, 457-462.

⁸⁶ Bordeu, E., Cristi, X. (2001). Estabilización tartárica de vinos tintos mediante resinas de intercambio catiónico. *Cien. Inv. Agr.* 28(2), 67-72.

⁸⁷ Heredia, F. J., Francia-Aricha, E.M., Rivas-Gonzalo, J.C., Vicario, I.M. and Santos-Buelga, C. (1998). Chromatic characterization of anthocyanins from red grapes-I. pH effect. *Food. Chem.*, 63, 4, 491-498.

vinos, tales como el pardeamiento de los mismos, pérdida de frescura, y presencia de precipitados debidos a la condensación de materia de naturaleza polifenólica⁸⁸.

Se ha estudiado ampliamente la influencia de determinados factores en los procesos de oxidación, encontrándose una relación directa con alguno de ellos. En concreto, estos procesos dependen de la materia susceptible de oxidación, es decir, el contenido polifenólico en general, y del agente oxidante, es decir, el contenido en oxígeno disuelto. Además de ellos, hay otros factores que intervienen en el pardeamiento, tales como el pH, la temperatura y la presencia de enzimas oxidasas.

No obstante, hay ciertas sustancias que pueden actuar como catalizadores del proceso. Entre ellas, se citan como los más importantes la presencia de determinados metales, entre los que cabe destacar el hierro y el cobre⁸⁹.

La presencia de metales, fundamentalmente Fe y Cu, aun en bajas concentraciones, ejerce una gran influencia sobre la estabilidad oxidativa de los vinos embotellados. Por ello, la desmetalización constituye una operación importante en la etapa de estabilización oxidativa, realizándose en vinos blancos en bodega mediante la adición de ferrocianuro potásico. Sin embargo, la efectividad de este tratamiento está limitada a un rendimiento de eliminación de hierro en un 63-80% y de cobre de un 97%. La cantidad de hierro residual tras este tratamiento sigue ejerciendo un efecto notable sobre el deterioro de la estabilidad oxidativa del vino en botella. Asimismo esta técnica origina residuos cianurados catalogados como tóxicos y peligrosos que requieren la oportuna gestión de eliminación.

Como alternativa a la clarificación azul en vinos blancos, se han realizado diversos estudios sobre la aplicación de la técnica de intercambio iónico a la desmetalización de vinos y mostos.

⁸⁸ Berg, H. W., Akiyoshi, M. (1956). Some factors involved in browning of white wines. *Am. J. Enol. Vitic*, 7, 1-7.

⁸⁹ Cacho, J., Castells, J. E., Esteban, A., Laguna, B., Sagristá, N. (1995). Iron, Koper, and manganese influence on wine oxidation. *Am. J. Enol. Vitic.*, 46, 380-380.

Se ha comprobado que es esta una técnica con la que se obtienen buenos resultados en cuanto a las características fundamentales estudiadas en vinos blancos, consiguiendo una estabilización oxidativa de los mismos de manera más económica, rápida y sencilla, sin alterar los parámetros fundamentales ni las características organolépticas del producto final⁹⁰. En el caso de los vinos tintos, es una aplicación aún por estudiar, pero se presenta en principio como muy interesante, ya que estos metales están implicados en ciertos procesos de oxidación que afectan a la materia colorante de los mismos⁹¹, por lo que el proceso puede significar una estabilización del producto desde el punto de vista del color.

III.2.1.4. La operación industrial de intercambio iónico.

A la hora de llevar a cabo un proceso de intercambio iónico, éste puede realizarse de varias maneras. Una de ellas es el denominado intercambio intermitente, consistente en poner en contacto una cierta cantidad de resina con el líquido a tratar hasta que se alcance el equilibrio. Sin embargo, este proceso no suele resultar muy eficaz, salvo en los casos en que el ion liberado por el intercambiador es separado de la disolución, como por ejemplo en reacciones de neutralización o precipitación⁹².

Otra opción es realizar el proceso de intercambio en continuo con lechos móviles. No obstante suele suponer un diseño bastante complejo, además del desgaste al que se ven sometidas las partículas durante el proceso⁹³. Por ello, lo más común es que estas operaciones se realicen en semidiscontinuo y con lechos fijos, con flujo descendente para la alimentación, y ascendente para el regenerante.

⁹⁰ Palacios, V.M., Caro, I., Pérez, L. (2001). Application of Ion Exchange Techniques to Industrial Process of Metal Ions Removal From Wine. *Adsorption* 7, 131-138.

⁹¹ Boulton, R. (2001). The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: a critical review. *Am. J. Enol. Vitic.* 52:2, 67-87.

⁹² Suarez D., F.J. (1996). Diseño y modelización de un equipo de tratamiento integral por intercambio iónico de los efluentes de una planta de galvanizado. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo.

⁹³ Camacho, F., González, P., Jurado, A., Navarro, F. (1985). Pérdida de carga de líquidos en lechos porosos. *Ingeniería Química*, 129-133.

Los sistemas más empleados en la industria son los de lecho fijo, disminuyendo los problemas que puedan plantear otro tipo de sistemas. Su principal limitación es que no puede tratar soluciones que contengan sólidos en suspensión. Así, es aconsejable antes de operar, acondicionar la solución a tratar mediante centrifugación o filtración.

La operación industrial de intercambio iónico, suele llevarse a cabo en cuatro etapas:

- 1) Carga: etapa en la que se produce el intercambio iónico entre los cationes disueltos en el fluido y los fijados en la resina (generalmente protones). A medida que se desarrolla el proceso, se pueden distinguir tres zonas en el lecho: la superior, agotada, cargada de cationes procedentes del fluido de alimentación, un frente de intercambio, cargado con cationes y protones, y una zona inferior de resina fresca, aún cargada de protones susceptibles de intercambio. La velocidad con que se desplaza este frente a través del lecho depende fundamentalmente de la concentración de la alimentación, tamaño de partículas de la resina y velocidad de flujo.
- 2) Lavado en contracorriente: para mejorar la eficacia de la posterior regeneración, es recomendable realizar un lavado con agua a contracorriente, para descompactar la resina y eliminar posibles restos que hayan podido quedar retenidos.
- 3) Regeneración: después del lavado, es necesario acondicionar la resina para su reutilización. Esta operación suele hacerse con una disolución de ácido del 5 al 10 % (HCl ó H₂SO₄), según las recomendaciones del fabricante de cada tipo de resina. Ocurre ahora el proceso inverso a la fase de carga, es decir, se intercambian los protones disueltos con los cationes fijados en la resina.

- 4) Aclarado : tiene por objeto arrastrar los restos de ácido que hayan podido quedar en la resina. Consiste en un lavado a favor de corriente y con agua desmineralizada hasta que el pH de salida coincida aproximadamente con el de la muestra a tratar.

Hay que tener en cuenta que si la resina es nueva, es necesario hidratarla y regenerarla por primera vez antes de proceder a una etapa de carga.

III.2.2. MATERIAL Y MÉTODOS.

III.2.2.1. Características de la resina y modo de empleo.

Para los ensayos de corrección de pH mediante resinas de intercambio iónico, se empleó una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida, con grupos funcionales de tipo sulfónico (SO_3H), en una matriz de poliestireno reticulado con divinilbenceno (Lewatit Monoplus VP OC 1800, Bayer, Alemania). Esta resina cumple con las exigencias de la ley Alemana de 08/07/1993 sobre productos de consumo y alimentos, y cumple con los valores límites de cesión de sustancias orgánicas (1 ppm). Sus características generales están reflejadas en la Tabla 16

Color	ámbar oscuro
Matriz	estireno-divinilbenceno
Grupo funcional	sulfónico
Estructura	macroporosa
Forma iónica de suministro	sódica
Tamaño de partícula	0,58
Geometría de partícula	esférica
Retención de agua (%)	42-48
Densidad real (forma Na^+) (g/cm^3)	1,28
Densidad aparente (forma Na^+) (g/cm^3)	0,85
Capacidad equivalente (eq/L)	2,0
Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	-10 a 120
Intervalo de pH	0-14

Tabla 16. Características de la resina de acidificación.

A la hora de trabajar con la resina indicada, tanto para los ensayos previos, como para el tratamiento del mosto, y siguiendo las recomendaciones del fabricante, se emplearon las siguientes condiciones:

- Una primera etapa de acondicionamiento de la resina, en el que se realizó un lavado de la misma con agua desmineralizada, a un caudal de 10 L/h/L de resina.
- Una fase de activación, mediante el paso de ácido sulfúrico al 5% en agua desmineralizada a un caudal de 5L/h/L resina y en una cantidad total de 2L//L resina.
- Una fase de tratamiento del mosto/vino (carga), a un caudal de 10 L mosto/h/L resina, hasta que el pH de salida coincida con el pH de entrada.
- Si la resina va a emplearse de nuevo, una fase de regeneración, mediante el paso de ácido sulfúrico al 5% en agua desmineralizada a un caudal de 5L/h/L resina y en una cantidad total de 2L//L resina.
- Una fase de aclarado, en la que es necesario realizar un lavado con agua desmineralizada a un caudal de 10 L/h/L de resina, para arrastrar los restos de ácido que puedan quedar en la resina tras la regeneración. Esta fase finaliza cuando el pH de salida del agua es aproximadamente el de la muestra a tratar, en este caso hasta un pH aproximado de 4.

III.2.2.2. Corrección del pH de mostos y vinos.

Los ensayos de intercambio iónico se realizaron en dos momentos diferentes dentro del proceso de elaboración de los vinos tintos. Por una parte, sobre vino ya terminado, con el fin de sustituir la etapa de estabilización tartárica. Esta sería una aplicación relativamente sencilla. Por otra parte, se realizaron ensayos sobre mosto, antes de comenzar la fermentación alcohólica, con el fin de eliminar la etapa de acidificación, casi siempre necesaria en climas cálidos, y por otra parte estudiar su efecto sobre la estabilidad tartárica y las características generales del producto final. Esta aplicación lleva asociada alguna dificultad más que la anterior, debido a la cantidad de sólidos en suspensión presentes en los mostos, por lo que es necesario su acondicionamiento antes de pasar por la resina. Para ello, se realizó un desfangado estático a 20°C durante 24 h antes de pasar el mosto por la etapa de intercambio iónico.

En ambos casos, se realizaron tres ensayos, empleando en el primero de ellos resina nueva, y en los dos siguientes la misma resina pero regenerada. En cada una de ellos, se realizó una curva completa de elución, hasta que el pH de salida coincidió con el pH de entrada del vino. Para ello, el mosto o vino se hizo pasar a través de 0,05 L de resina, previamente hidratada y cargada (o regenerada, en su caso), contenida en una columna de vidrio de 0,43 m de largo y 0,025 m de diámetro.

Para fijar el caudal (10 L/h/L resina), se empleó una bomba peristáltica (PERCOM I, Watson-Marlow, Wilmington, USA) que impulsaba la disolución desde un tanque hasta la entrada de la columna. La salida de la columna se conectó a una conducción, que subía hasta una determinada altura. Esto hizo que el nivel de líquido se mantuviera siempre constante y que el caudal de salida fuera siempre el mismo que el de entrada (Fig. 84). Se recogieron muestras en fracciones de 50 mL, para realizarles los análisis pertinentes.



Fig 84. Detalle del dispositivo experimental empleado en los ensayos de intercambio iónico.

Tanto el mosto como el vino empleados en todos los ensayos fueron obtenidos a partir de uva de la variedad Tempranillo. Para el molturado se empleó una molturadora-despalilladora de acero inoxidable fabricada por Secovisa (Jerez de la Frontera), y parte del mosto obtenido se empleó para realizar el ensayos prefermentativos, y otra parte se vinificó siguiendo un protocolo standard (50 mg/L SO₂; 20 g/hL LSA Fermirouge, Gist Brocades; 28°C) En las Tablas 17 y 18 aparecen las características generales de ambos productos a tratar:

Densidad (°Be)	pH	AT (g TH ₂ /L)
13,75	3,70	5,04

Tabla 17. Características generales del mosto empleado.

Grado alcohólico (%)	pH	AT (g TH₂/L)
12,5	3,98	6,05

Tabla 18. Características generales del vino empleado.

III.2.2.3. Ensayos de vinificación con mosto tratado.

Para el tratamiento del mosto utilizado posteriormente en los ensayos de vinificación, se empleó una columna de vidrio de 0,50 m de altura y 0,032 m de diámetro, con un lecho de resina de 0,1 L, regulándose el caudal de la misma manera que en los ensayos previos.

Una vez acondicionada la resina, se procedió a pasar el mosto. En este caso, se trató solamente una parte del total. Al igual que en caso anterior, al mosto se le realizó un desfangado estático a 20°C. Una vez pasado por la columna, al mosto tratado se le restituyeron los fangos para no alterar el proceso de fermentación con respecto al testigo. De acuerdo con los experimentos realizados previamente para optimizar el proceso, se empleó un caudal de 10 L mosto/h/L resina, y se pasó por la columna una cantidad de 23 L mosto /L resina, de manera que al final del tratamiento se obtuvieron 2,3 L de mosto a un pH de 2,01.

Se vinificaron 6 fermentadores de 5 L de capacidad, cada uno de los cuales se completó con 4 L de mosto, de manera que:

- Se mantuvo el pH inicial del mosto en dos de ellos (3,7), para desempeñar la función de testigos.
- A otros dos fermentadores se les corrigió pH hasta un valor de 3,5, empleando parte del mosto obtenido del paso por columna (362 mL, un 9% sobre el total).

- Los dos últimos se corrigieron empleando el mismo mosto, esta vez hasta un valor de 3,3 unidades de pH (677 mL, un 17 % sobre el total).

A todos ellos se les adicionaron 50 mg/L de sulfuroso total en forma de metabisulfito potásico para luego ser inoculados con levadura seca activa comercial previamente hidratada (Fermirouge, Gist-Brocades, 20 g/hL). Todos los fermentadores, provistos de camisas de refrigeración se conectaron a un equipo de regulación de temperatura (modelo WKL 700, de LAUDA) para que esta se mantuviera constante a 28 °C. A partir de entonces, se realizó un remontado diario y se siguió el desarrollo de la fermentación alcohólica a través de la medida de la densidad. Una vez alcanzada una densidad aproximada de 1,020 g/cc, el contenido de cada fermentador se prensó en una prensa neumática de 20 L de capacidad (ENOTECNICA PILLAN SNC, Camisano, Italia), a una presión de 2 atm. Esta prensa consta de una jaula perforada de acero inoxidable AISI 304 con agujeros de 2 mm de diámetro y una membrana de caucho que aprovecha la presión del agua de la red hídrica. El mosto-vino así obtenido se introdujo de nuevo en el fermentador correspondiente hasta el fin de la fermentación alcohólica.

Una vez concluida la fermentación alcohólica, y tras comprobar que el contenido en azúcares residuales estuvo por debajo de los 3 g/L, los vinos fueron inoculados con bacterias lácticas comerciales (*Alpha Oenococcus oeni*, Lallemand). El desarrollo de la fermentación maloláctica se siguió mediante la medida del contenido en ácido málico, dándola por finalizada cuando la cantidad del mismo estuvo entre 0,1 y 0,5 g/L.

De la misma manera, y de forma paralela, se elaboraron otros 4 fermentadores (dos a pH 3,3, y otros dos a pH 3,5), corregidos de manera tradicional, mediante la adición de ácido tartárico, que ejercieron de testigos frente a la técnica del intercambio iónico.

La clarificación de los vinos se llevó a cabo en depósitos de metacrilato de 0,3 x 0,15 x 0,15 m provistos de una salida de claros a 0,08 m de altura (Fig. 85). Estas medidas son proporcionales a las empleadas en los depósitos de clarificación a escala industrial. A tal efecto se adicionó gelatina en dosis de 5 g/hL a partir de una disolución al 30%, y se dejó actuar durante 24 h a baja temperatura (8-10 °C). Transcurrido este periodo, el vino se sacó por la llave de claros y se realizaron los análisis oportunos. Una parte del mismo fue embotellado y taponado bajo corriente de nitrógeno para posteriores análisis.



Fig 85. Depósitos empleados en la clarificación de los vinos.

III.2.2.4. Determinaciones analíticas generales.

Durante la vinificación, se llevaron a cabo las siguientes determinaciones:

Densidad, de la misma manera que se describe en el apartado III.1.2.4.

Azúcares residuales, tal y como se describe en el apartado III.1.2.4.

Contenido en ácido málico, como se ha descrito en el apartado III.1.2.4.

Una vez concluidas las fermentaciones alcohólica y maloláctica, y corregidos los vinos, se llevaron a cabo las siguientes determinaciones:

Grado alcohólico y acidez volátil según lo descrito en el apartado II.2.3.4.

pH y Acidez total, de la misma manera que lo descrito en el apartado II.2.2.3.

Sulfuroso total, libre y combinado, según lo descrito en el apartado III.1.2.4.

Turbidez, como se ha descrito en el apartado III.2.2.4..

IPT, Antocianos totales y Taninos, de la misma manera que lo descrito en el apartado II.2.3.2.

Medidas de color: Para caracterizar el color de los vinos, por una parte se determinaron la Intensidad colorante y el tinte, según lo descrito en el apartado II.2.3.2. Por otra parte, se calcularon las coordenadas CIELab, de acuerdo a lo descrito en el apartado III.2.2.4.

III.2.2.5. Determinación de la estabilidad tartárica y oxidativa de los vinos.

La estabilidad tartárica se determinó en un equipo STABISAT, basado en la patente de Gaillard, Ratsimba y Favarel⁹⁴, mediante la medida de la temperatura de saturación (Ts) y el test de minicontacto (Mc). Además, debido a que los valores de estos parámetros no están estandarizados para vinos tintos, se realizó un ensayo de precipitación de sales de tartrato mediante la conservación a baja temperatura. A este fin, se llenaron varias botellas de vidrio de 2L con el vino a ensayar, y se almacenaron durante 4 semanas a 4°C. Posteriormente, cada semana se anotó la presencia o ausencia de precipitado.

La medida del índice de estabilidad oxidativa se realizó de la misma manera que en el apartado III.1.2.4.

⁹⁴ Gaillard, M., Ratsimba, B., & Favarel, J. L. 1987. Procédé et installation pour déterminer la température de saturation d'un sel naturel dans le vin. *Demande de brevet d'invention*, no publication 2611910, no. enregistrement 87 02738

III.2.2.6. Extracción y determinación de compuestos aromáticos.

La determinación de los compuestos aromáticos se realizará empleando la metodología descrita en el apartado II.2.4.

III.2.2.7. Análisis sensorial.

La evaluación sensorial de los vinos se realizó mediante un panel de seis catadores expertos, en una sala de catas estándar, ubicada en el Centro Andaluz de Investigaciones Vitivinícolas (CAIV, Puerto Real, Cádiz). Dicha sala cuenta con mesas individuales, separadas por paneles y luz regulable. Se emplearon copas de cata normalizadas 3591 (ISO 3591, 1997) y cubiertas con un vidrio de reloj para minimizar la evaporación de compuestos volátiles. En este caso, se evaluaron los vinos obtenidos tras la aplicación del intercambio iónico pre o post fermentativo, a distintos pH, y los vinos corregidos con ácido tartárico, a los mismos valores de pH.

III.2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

III.2.3.1. Aplicación de la técnica de intercambio iónico a vinos tintos.

Se realizaron tres ciclos de acidificación consecutivos con 100 mL de resina, eluyendo un vino tinto terminado, tal como se indica en el apartado “Material y Métodos”.

III.2.3.1.1. Influencia sobre las características generales del vino.

En la Fig. 86 aparece representado el valor de pH del mosto a la salida de la columna, frente al volumen eluido, expresado como litros de mosto tratado por litro de resina. Como podemos observar, el pH del mosto se sitúa desde la primera fracción en valores cercanos a 2, cuando el pH de entrada es de alrededor de 4. Este valor se mantiene prácticamente constante hasta que han pasado 26 L/L resina, en el primer experimento. A partir de ahí, comienza a subir de nuevo de una manera casi constante, hasta que alcanza el valor inicial cuando han pasado 45 L/L resina. Si observamos las curvas correspondientes a los experimentos 2 y 3 vemos cómo se adelanta el punto en el que el pH comienza a subir, de manera que esto ocurre a los 23 L/L resina y a los 22 L/L resina respectivamente, recuperándose el pH inicial a los 43 L/L resina en ambos casos. Así, vemos cómo es totalmente factible reutilizar la resina durante varios ciclos consecutivos, con una pérdida mínima de actividad, realizando el ciclo de regeneración oportuno cada vez que la resina se haya saturado.

En la Tabla 19 se recogen los valores iniciales y finales, en el conjunto del vino tratado, de las características generales determinadas en el mismo. En primer lugar, se observa un descenso del pH, de alrededor de 1,5 unidades y, en este caso, con unos valores finales de alrededor de 2,6 unidades de pH. Como esta reducción normalmente deberá ser menor, es posible tratar sólo una parte del vino, para que el pH resultante sea el deseado. El descenso de pH indicado produce como consecuencia un aumento de la acidez total de casi de 2 g/L. En cuanto al grado alcohólico, hay una ligera disminución de apenas una décima, igual para todos los ciclos. Esto puede ser debido, más que al intercambio catiónico en sí, a que durante el paso

por columna, bomba, y tuberías se pierde una pequeña cantidad de etanol a causa de la evaporación por calentamiento. No obstante, es necesario resaltar que en caso de tratar sólo una parte del vino, estos cambios serían menos acusados en el conjunto final.

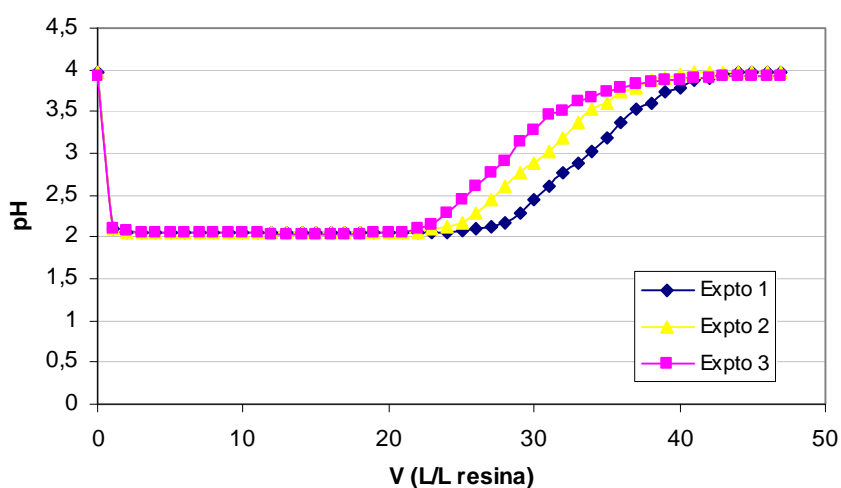


Fig 86. Curvas de elución de pH en vino tinto para tres ciclos consecutivos.

	Ciclo 1		Ciclo 2		Ciclo 3	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
pH	3,98±0,01	2,59±0,00	3,98±0,01	2,64±0,01	3,93±0,01	2,71±0,00
Acidez total (g TH₂/L)	5,05±0,04	6,87±0,06	5,05±0,03	6,82±0,04	5,05±0,05	6,71±0,03
Grado alcohólico (% v/v)	12,48±0,02	12,35±0,03	12,48±0,02	12,34±0,03	12,48±0,01	12,36±0,02

Tabla 19. Características generales del vino antes y después del tratamiento por intercambio iónico.

III.2.3.1.2. Influencia sobre la composición fenólica y el color.

En las Fig. 87, 88 y 89 podemos observar, respectivamente, la evolución del IPT, contenido en antocianos y contenido en taninos del vino durante el tratamiento por intercambio iónico.

El IPT y el contenido en taninos no parecen afectarse significativamente, salvo en las primeras fracciones. Es posible que esto sea debido a un efecto de dilución con el agua de lavado que pudiera haber quedado retenida en la columna, más que a adsorción por parte de la resina. De hecho, enseguida se recuperan los valores iniciales. Sin embargo, en el caso de los antocianos, sí que se produce una retención de los mismos por parte de la resina. El valor de salida comienza a recuperarse lentamente, y de manera casi constante, a medida que la resina comienza a saturarse, hasta que finalmente se alcanza la misma concentración de antocianos en la corriente de salida que en la de entrada. Es este un fenómeno a tener muy en cuenta a la hora de tratar vinos tintos mediante intercambio iónico. En los tres ciclos estudiados, se retiene cada vez una cantidad algo menor que en anterior, para los compuestos fenólicos estudiados.

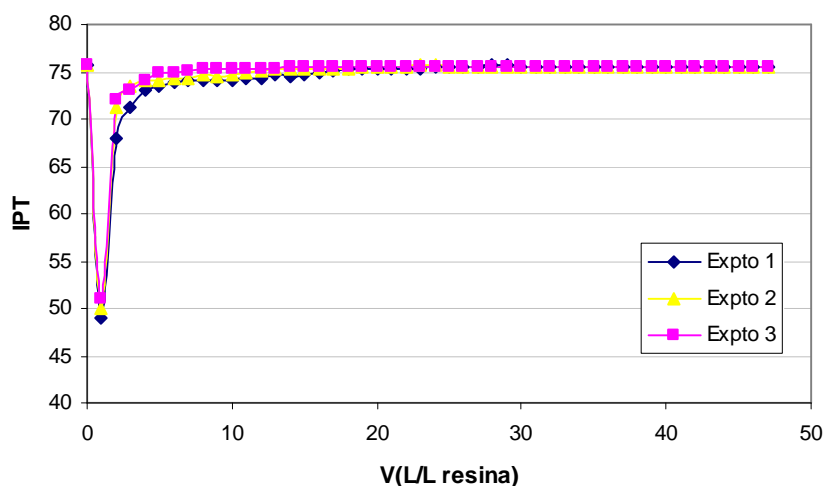


Fig 87. Curvas de elución del IPT en vino tinto para tres ciclos consecutivos.

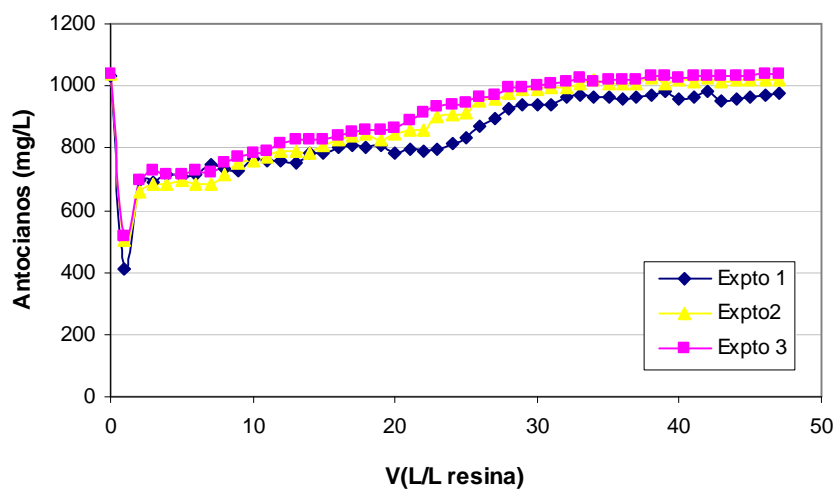


Fig 88. Curvas de elución de Antocianos en vino tinto para tres ciclos consecutivos.

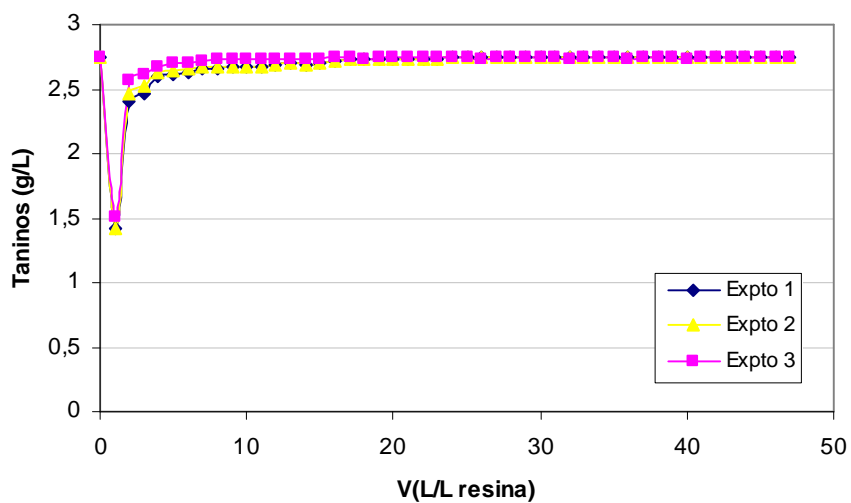


Fig 89. Curvas de elución de Taninos en vino tinto para tres ciclos consecutivos.

Por otra parte, en cuanto a la influencia de la técnica sobre el color de los vinos, hemos estudiado el tinte y la intensidad colorante de cada una de las fracciones recogidas a la salida de la columna (Fig. 90 y 91). Así, el tinte disminuye desde las primeras fracciones, hasta que en un punto determinado comienza a subir de nuevo, coincidiendo con la subida de pH. Es bien conocido que el pH afecta significativamente al color de los vinos tintos⁹⁵, en este caso de manera positiva. Al disminuir el pH, disminuye el tinte, hacia tonalidades más púrpuras, hasta que, una vez recuperado el pH inicial, también se alcanzan valores muy similares para el tinte. No obstante, el conjunto final siempre va a tener un tinte menor que el inicial. En todos los ciclos estudiados, los valores son muy similares hasta el comienzo de la subida, que se adelanta un poco con cada nueva regeneración, y se obtienen valores un poco más elevados para cada fracción a partir de ese momento.

En cuanto a la intensidad colorante, ésta disminuye en las primeras fracciones, probablemente debido al efecto de dilución anteriormente comentado, además de a la retención de antocianos en la resina, y enseguida comienza a subir de nuevo. Se alcanzan entonces los valores superiores a los de entrada justo antes de que el pH comience a recuperarse, momento en que comienza a disminuir de nuevo. El conjunto resulta tener una intensidad colorante algo superior a la del vino inicial. En los sucesivos empleos de la resina, se adelanta un poco el momento de la bajada de la intensidad colorante, y ésta se produce de manera un poco más acusada cada vez, aunque ello no conduce a diferencias significativas en el resultado final obtenido.

⁹⁵ Heredia, F. J., Francia-Aricha, E.M., Rivas-Gonzalo, J. C., Vicario, I. M, Santos-Buelga, C. (1998) Chromatic characterization of anthocyanins from red grapes-I. pH effect. Food Chemistry 63 (4), 491-498.

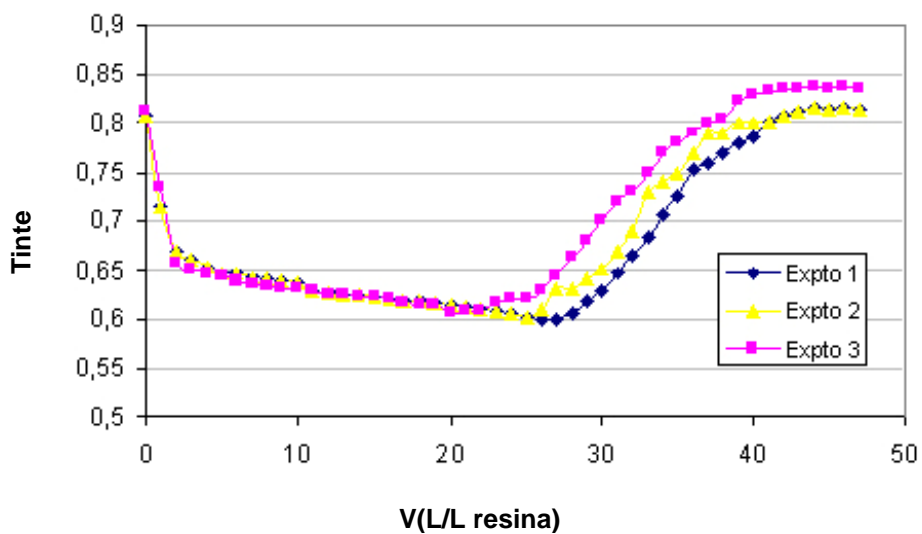


Fig 90. Curvas de elución del Tinte en vino tinto para tres ciclos consecutivos.

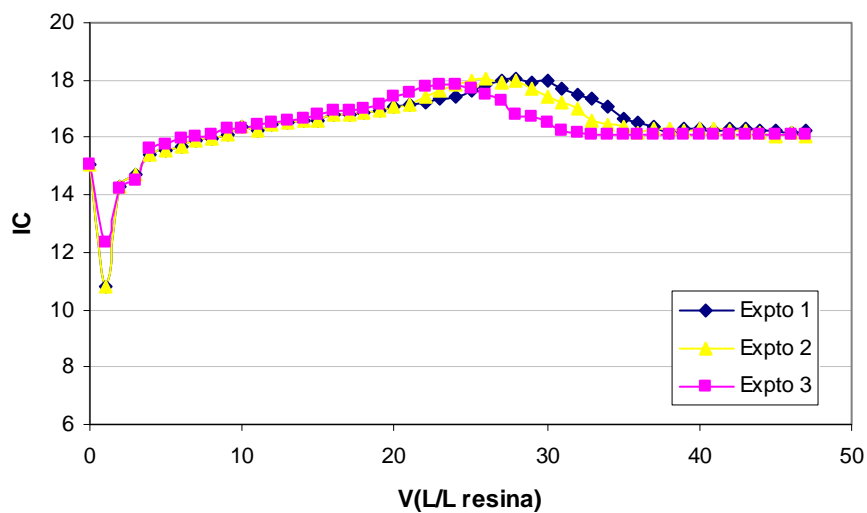


Fig 91. Curvas de elución de la Intensidad Colorante en vino tinto para tres ciclos consecutivos.

En la Tabla 20 se encuentran recogidos los valores iniciales y finales de la composición fenólica en el conjunto del vino tratado, en los tres ciclos estudiados. En primer lugar, se observa una disminución del IPT, de entre 7 décimas y 1 unidad, lo que podría resultar un inconveniente para la aplicación de esta operación, al perder el vino riqueza polifenólica. No obstante, esta disminución resulta alrededor del 1% del total, por lo que tampoco es demasiado significativa. También se observa una pérdida de antocianos totales, que se quedan retenidos en la resina, que en este caso es del 8,01 % en el primer ciclo, del 7,7 % en el segundo, y del 5,5 % en el tercero. Esta pérdida es ya más significativa y sí podría resultar un inconveniente. Finalmente, podemos observar una disminución muy leve en el contenido en taninos totales, del 2,5 % en el primer ciclo y del 1,5 % tanto en el segundo como en el tercer ciclo.

En cuanto al color, en la Tabla 21 se encuentran recogidos los datos correspondientes al tinte y la intensidad colorante en el mismo conjunto. Se observa un descenso en el tinte, de entre 0,06 y 0,08 unidades, y un aumento de la intensidad colorante de alrededor de una unidad en todos los casos. Esto supone una mejora de las características cromáticas del vino, a pesar del descenso en el contenido en antocianos, debido fundamentalmente al descenso del pH.

Es necesario indicar que si la corrección de acidez se hiciera mediante la adición de ácido tartárico, hasta el mismo valor de pH, al no haber pérdida de antocianos, las características cromáticas del vino serían, en principio, mejores. No obstante, hay que tener en cuenta que todos los cambios reflejados serán menores en caso de tratar sólo una parte del vino y que, como se ha indicado en el apartado de antecedentes, el empleo de ácido tartárico puede conllevar otros problemas.

	Ciclo 1		Ciclo 2		Ciclo 3	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
IPT	75,7	75,0	75,7	75,0	75,1	74,7
Antocianos (mg/L)	1031,62	948,98	1036,69	956,74	1034,32	977,26
Taninos (g/L)	2,75	2,68	2,73	2,67	2,75	2,71

Tabla 20. Composición fenólica del vino antes y después del tratamiento por intercambio iónico.

	Ciclo 1		Ciclo 2		Ciclo 3	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
Tinte	0,81	0,73	0,81	0,73	0,81	0,75
IC	15,05	16,25	14,98	16,03	15,07	15,91

Tabla 21. Características cromáticas del vino antes y después del tratamiento por intercambio iónico.

III.2.3.1.3. Influencia sobre el contenido en cationes del vino.

Al tratarse de una resina catiónica, es previsible que, además del potasio, el tratamiento retire otros cationes del vino, como el calcio, el hierro y el cobre. En la Tabla 22 se encuentra el contenido en estos cationes en el vino de partida y en el vino tratado, para los tres ciclos estudiados.

	Ciclo 1		Ciclo 2		Ciclo 3	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
Potasio (mg/L)	1855	158	1841	177	1857	203
Calcio (mg/L)	53,8	2,26	53,8	2,31	56,8	2,28
Hierro (mg/L)	4,15	0,46	4,15	0,51	4,15	0,51
Cobre (mg/L)	0,96	0,11	0,96	0,16	0,96	0,14

Tabla 22. Composición en cationes del vino antes y después del tratamiento por intercambio iónico.

Como se puede observar, se reduce significativamente el contenido en potasio (alrededor del 90%), calcio (95%), hierro (89%) y cobre (88%). La reducción en el contenido en potasio y calcio va a tener como consecuencia directa un aumento en la estabilidad tartárica del vino, ya que son los cationes principalmente implicados en la formación de las sales de bitartrato. Asimismo, la reducción en los contenidos de hierro y cobre, probablemente tendrá como consecuencia una menor tendencia a la oxidación de los mismos (estabilización oxidativa).

III.2.3.2. Aplicación de la técnica de intercambio iónico para la acidificación de mosto de uva tinta.

Una vez comprobado que la técnica puede tener efectos positivos sobre la acidez y las características cromáticas del vino, y efectos negativos en cuanto a pérdida de material fenólico, nos planteamos su aplicación en otra fase del proceso, esto es, en la etapa prefermentativa. De este modo, se podría minimizar la pérdida de polifenoles totales, y en especial antocianos, debido a que su contenido en los vinos se debe fundamentalmente a la etapa fermentativa. Además, se eliminaría la etapa de corrección de pH prefermentativa que se suele realizar en climas cálidos.

En cuanto a la aplicación de la técnica en sí, la única diferencia entre la acidificación de mosto o de vino, es que, al contener el mosto mayor cantidad de partículas en suspensión que el vino, es conveniente ampliar la etapa de lavado dentro del proceso de intercambio iónico. Dicha etapa consiste en el lavado con agua en contracorriente, justo antes de la etapa de regeneración, para eliminar los posibles sólidos que han quedado retenidos en la etapa de carga. En este sentido, y para facilitar el proceso, es conveniente que el mosto a tratar haya sido previamente desfangado.

III.2.3.2.1. Influencia sobre las características generales del mosto.

En la Fig. 92 aparece la curva de elución del mosto, en la que se encuentran representados los valores de pH de cada fracción frente al volumen eluído (L mosto eluído/L resina).

Como podemos observar, la curva de elución del pH es muy similar a la estudiada en el caso del tratamiento de vino. La única diferencia es que el pH comienza a subir de nuevo un poco antes que en el caso anterior, a los 23 L/L resina (en lugar de 26) para el primer ciclo, y a los 22 y 21 L/L resina (en lugar de 23 y 22) para el segundo y tercer ciclo respectivamente. Esto puede ser debido a la presencia de sólidos antes comentada que puede dificultar el acceso a ciertos poros de la resina. En este caso, sin embargo, hay menor diferencia de efectividad entre el primer ciclo y los posteriores.

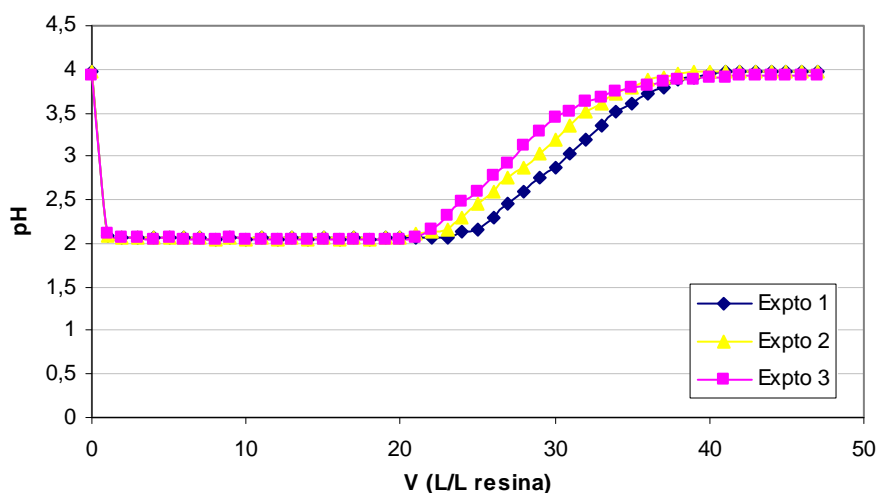


Fig 92. Curvas de elución de pH en mosto tinto para tres ciclos consecutivos.

En la Tabla 23 podemos observar los valores del mosto inicial y del conjunto del final. En el caso del pH, el conjunto desciende una media de 1,2 unidades, algo menos que en el caso del vino. Ya vimos en la curva de elución que el pH comienza a recuperarse antes que en el

caso del vino. La acidez total aumenta alrededor de 1,7 g/L. Finalmente, el grado baumé, no se ve afectado por el tratamiento, lo que podría representar una pequeña ventaja con respecto al tratamiento de los vinos, con el que se pierde una pequeña fracción de etanol.

	Ciclo 1		Ciclo 2		Ciclo 3	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
pH	3,95	2,69	3,95	2,76	3,95	2,79
Acidez total (g TH ₂ /L)	4,86	6,59	4,86	6,52	5,04	6,48
°Be	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5

Tabla 23. Características generales del mosto antes y después del tratamiento por intercambio iónico.

III.2.3.2.2. Influencia sobre la composición fenólica y el color del mosto.

En las Fig. 93, 94 y 95 podemos observar la evolución del IPT, antocianos y taninos en las distintas fracciones a la salida de la columna. En el caso de los polifenoles, las curvas obtenidas son un poco diferentes a las obtenidas para vino. Por otra parte, en todos los casos se retiene más proporción de estos compuestos al principio, retardándose su recuperación con respecto a los vinos. Esto puede ser debido a que su concentración inicial es menor ahora en la corriente de entrada y, en consecuencia, las curvas de saturación de la resina evolucionan más lentamente.

En la Tabla 24 podemos observar las concentraciones en la corriente de entrada y del conjunto a la salida de la columna. Los porcentajes de retención son mayores que en el caso del vino (2,2-2,8% para el IPT, 14-16% para los antocianos, y un 3,5% para los taninos). Sin embargo, si comparamos la cantidad retenida total en ambos casos, vemos cómo ésta es mucho menor para el caso del mosto que para el del vino (Tabla 25). Como se ha indicado anteriormente, el situar la etapa de intercambio antes del encubado y la fermentación, estamos

protegiendo al producto contra la retención de todos aquellos polifenoles que se ceden al mismo al lo largo de dichas etapas, en las que se extraen mayoritariamente.

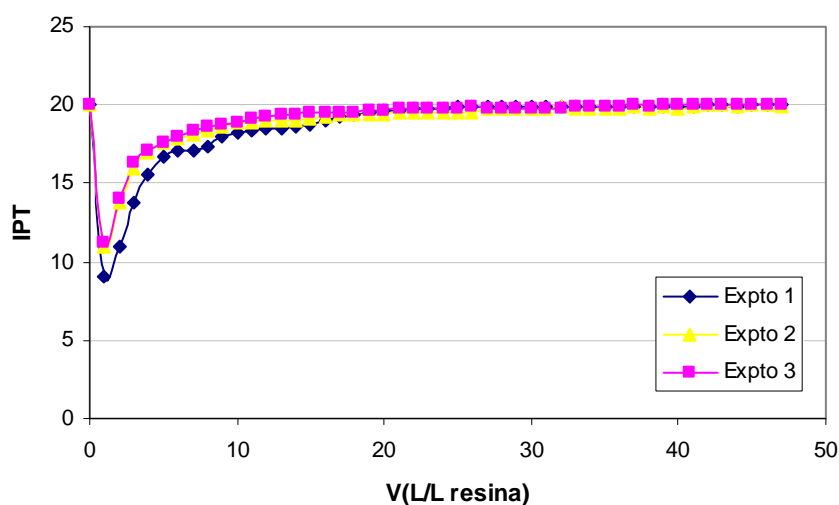


Fig 93. Curvas de elución del IPT en mosto tinto para tres ciclos consecutivos.

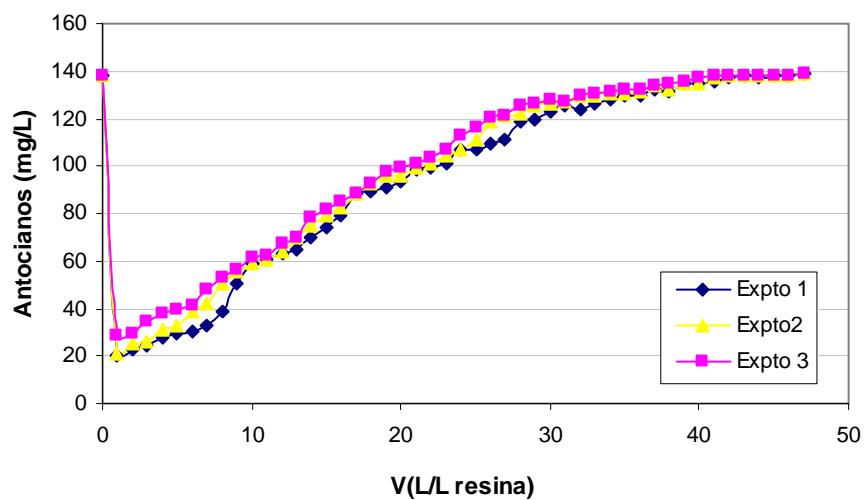


Fig 94. Curvas de elución de Antocianos en mosto tinto para tres ciclos consecutivos.

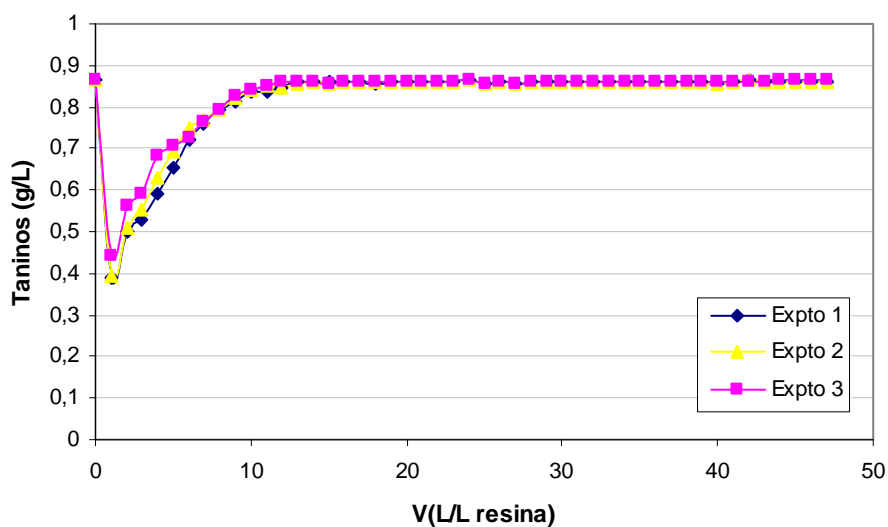


Fig 95. Curvas de elución de Taninos en mosto tinto para tres ciclos consecutivos.

	Ciclo 1		Ciclo 2		Ciclo 3	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
IPT	20,03	19,45	20,03	19,50	20,03	19,58
Antocianos (mg/L)	138,26	115,84	138,26	117,78	138,26	118,94
Taninos (g/L)	0,86	0,83	0,86	0,83	0,86	0,84

Tabla 24. Composición fenólica del mosto antes y después del tratamiento por intercambio iónico.

	Ciclo 1		Ciclo 2		Ciclo 3	
	Vino	Mosto	Vino	Mosto	Vino	Mosto
IPT	0,75	0,58	0,71	0,53	0,65	0,45
Antocianos (mg/L)	82,64	22,42	79,95	20,48	57,06	19,32
Taninos (g/L)	0,07	0,03	0,04	0,03	0,04	0,02

Tabla 25. Tabla comparativa de pérdida de compuestos fenólicos en vino y mosto tras el tratamiento por intercambio iónico.

III.2.3.2.3. Influencia sobre el contenido en cationes del mosto.

El contenido en cationes del mosto sin tratar y tratado, para los tres ciclos, se encuentra reflejado en la Tabla 26. Como en el caso del vino, se retiene la gran mayoría del contenido en potasio (alrededor del 92%), en calcio (86%), hierro (86%) y cobre (85%). La reducción en los niveles de potasio y calcio, traerá como consecuencia un aumento en la estabilidad tartárica de los vinos posteriormente elaborados, y la reducción en los niveles de hierro y cobre podría tener como consecuencia una mejora de la estabilidad oxidativa de los vinos obtenidos a partir del mosto tratado. Sin embargo, al contrario que en el caso de los vinos, esta reducción puede no ser definitiva, en el caso de que durante el proceso de elaboración vuelva a aumentar por el contacto con depósitos y sistemas de conducción. No obstante, el empleo cada vez más extendido del acero inoxidable en las bodegas hace que este fenómeno sea ya muy poco habitual.

	Ciclo 1		Ciclo 2		Ciclo 3	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
Potasio (mg/L)	2135	211	2135	194	2135	206
Calcio (mg/L)	81,7	11,04	81,7	13,16	81,7	15,21
Hierro (mg/L)	1,06	0,12	1,06	0,14	1,06	0,11
Cobre (mg/L)	1,21	0,18	1,21	0,23	1,21	0,21

Tabla 26. Contenido en cationes del mosto antes y después del tratamiento por intercambio iónico.

III.2.3.3. Evolución de los parámetros relacionados con el color durante las fermentaciones alcohólica y maloláctica.

La evolución de las características cromáticas de los mostos durante el desarrollo de las fermentaciones alcohólica y maloláctica, en términos de tinte e intensidad colorante, puede verse reflejada en las Fig. 96 y 97.

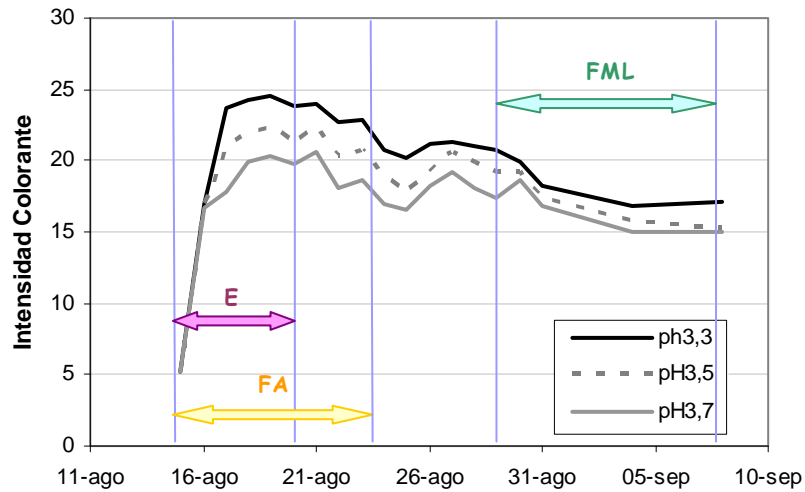


Fig 96. Evolución de la Intensidad colorante de los mostos a distintos pH, durante el encubado (E), la fermentación alcohólica (FA), y la fermentación maloláctica (FML).

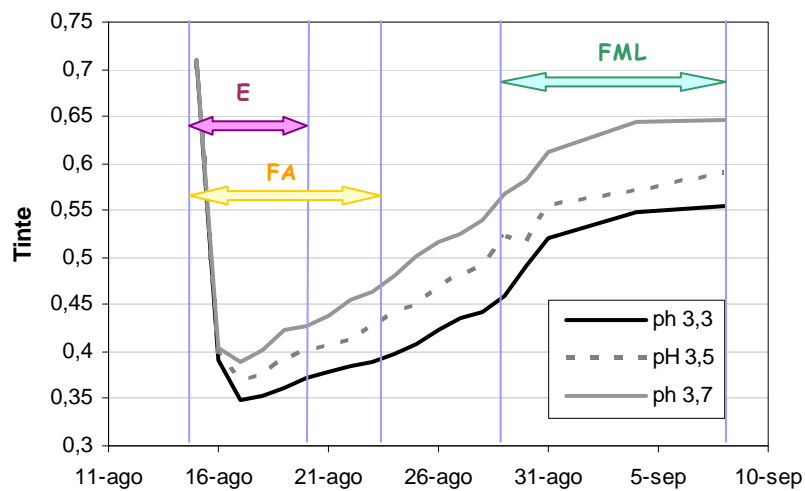


Fig 97. Evolución del Tinte de los mostos a distintos pH, durante el encubado (E), la fermentación alcohólica (FA), y la fermentación maloláctica (FML).

Como se puede observar, en la etapa de maceración se produce un aumento muy importante de la intensidad colorante, debido a la extracción de compuestos fenólicos que se produce en dicha etapa dentro del proceso de vinificación. El aumento se ve influido por el pH inicial del mosto. Así, se llega a alcanzar una diferencia de casi 4 unidades de intensidad colorante entre el mosto testigo y el corregido al pH más bajo (3,3). Por otra parte, además de en la intensidad colorante, podemos ver cómo el pH también influye en el tinte de los mostos durante la maceración, resultando en una diferencia de 0,06 unidades entre el mosto corregido al menor pH y el testigo. En consecuencia, los mostos corregidos a menor pH presentan mejores características cromáticas. A lo largo de las etapas de fermentación alcohólica y maloláctica, estas diferencias iniciales se mantienen, prácticamente en los mismos niveles en el caso del tinte, y un poco menores en el caso de la intensidad colorante.

III.2.3.4. Comparativa entre adición de ácido tartárico e intercambio iónico prefermentativo.

Para comprobar si las características obtenidas con el tratamiento de intercambio prefermentativo han podido derivarse de la aplicación de la propia operación de intercambio o corresponden simplemente al cambio del valor del pH de los mostos, en la Tabla 27 se encuentran recogidos los parámetros generales de los vinos obtenidos mediante ambos procedimientos. Asimismo, en las Tablas 28 y 29 podemos observar las diferencias obtenidas para la composición fenólica y el color de los vinos.

	Testigo	Intercambio pH 3,5	Intercambio pH 3,3	Tartárico pH 3,5	Tartárico pH 3,3
pH	3,62±0,0	3,58±0,2	3,46±0,1	3,57±0,1	3,49±0,2
Grado alcohol (% v/v)	13,54±0,03	13,36±0,05	13,47±0,02	13,51±0,04	13,50±0,03
Acidez total (g/L)	6,75±0,05	7,16±0,04	7,35±0,07	7,40±0,06	7,69±0,06
Acidez volátil (g TH ₂ /L)	0,52±0,004	0,38±0,002	0,40±0,003	0,41±0,07	0,32±0,04

Tabla 27. Comparativa de las características generales de los vinos obtenidos mediante intercambio iónico prefermentativo o adición de ácido tartárico.

	Testigo	Intercambio pH 3,5	Intercambio pH 3,3	Tartárico pH 3,5	Tartárico pH 3,3
IPT	59,95±0,0	61,55±0,0	62,45±0,0	61,49±0,0	62,62±0,0
Antocianos (mg/L)	441,1±2,9	464,7±4,1	496,6±2,1	478,2±6,2	509,5±3,6
Taninos (g/L)	2,55±0,05	2,72±0,08	2,69±0,06	2,70±0,04	2,76±0,03

Tabla 28. Comparativa de la composición fenólica de los vinos obtenidos mediante intercambio iónico prefermentativo y adición de ácido tartárico.

	Testigo	Intercambio pH 3,5	Intercambio pH 3,3	Tartárico pH 3,5	Tartárico pH 3,3
Tinte	0,68±0,02	0,63±0,01	0,60±0,02	0,64±0,01	0,62±0,01
IC	13,78±0,14	14,56±0,10	15,64±0,07	14,39±0,11	15,58±0,09
L	63,61±0,22	60,29±0,15	56,41±0,12	60,43±0,19	55,97±0,20
a*	33,54±0,09	34,91±0,11	42,84±0,07	34,12±0,14	41,59±0,11
b*	12,48±0,08	5,36±0,07	3,60±0,10	5,28±0,08	3,72±0,04

Tabla 29. Comparativa en el color de los vinos obtenidos mediante intercambio iónico prefermentativo y adición de ácido tartárico.

Como se puede observar, las características obtenidas al vinificar a distintos pHs, se dan casi en la misma proporción, con independencia de la técnica empleada para corregirlo. No obstante, es de señalar que los vinos obtenidos mediante intercambio iónico, a pesar de presentar contenidos en antocianos algo menores, ofrecen características cromáticas (tinte e intensidad colorante, y coordenadas CIELab). Además, no hay que olvidar la estabilidad oxidativa adicional que sólo se obtendría con el tratamiento por intercambio. En la Fig. 98 podemos ver estos datos representados en el plano color. Se puede observar como, a consecuencia del incremento observado para la coordenada a*, y el descenso registrado para la b*, se produce una reducción en el ángulo ($h_{a,b}$), lo que significa un desplazamiento hacia la zona del violeta.

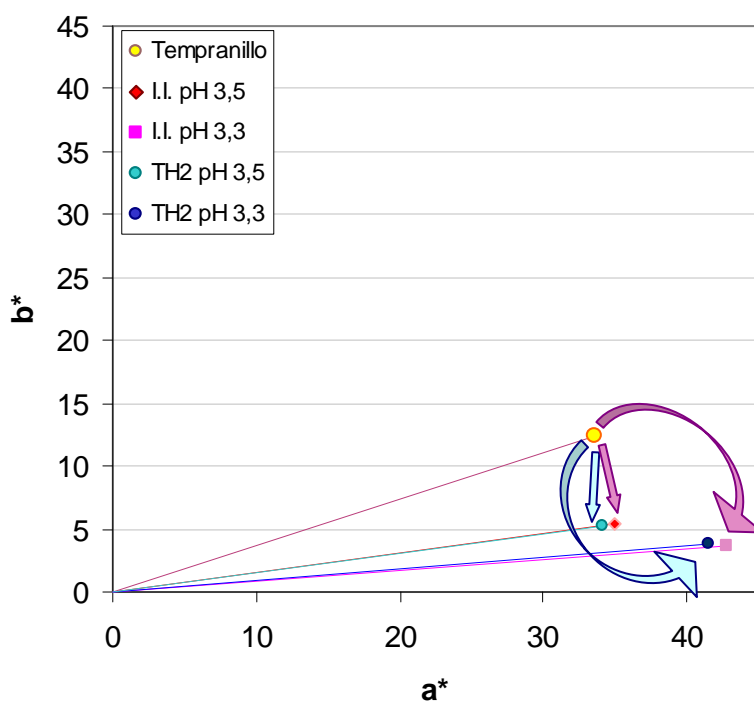


Fig 98. Desplazamiento en el plano color a causa del tratamiento por intercambio iónico (I.I.) y de la adición de ácido tartárico (TH2).

III.2.3.5. Estabilidad tartárica y oxidativa de los vinos.

El resultado de las pruebas de estabilidad tartárica, expresadas como los valores de la temperatura de saturación (T_s) y minicontacto (M_c), se encuentra resumido en la Tabla 30. Para contrastar los valores de estos parámetros, se han llevado a cabo varios test de estabilidad tartárica mediante el almacenamiento en frío (4°C) de las muestras durante 4 semanas. Los resultados, incluidos en la misma tabla, se expresan mediante el siguiente código: – (no se observa precipitado), + (hay algunos cristales en suspensión), ++ (pueden observarse bastantes cristales a simple vista), +++ (los cristales cubren el fondo de la botella).

	Testigo (pH 3,7)	I.I. Preferm. pH 3,5	I.I. Postferm. pH 3,5	I.I. Preferm. pH 3,3	I.I. Postferm. pH 3,3
Ts	25	15	16	10	11
Mc	67	11	11	7	6
Test 1 semana	+	-	-	-	-
Test 2 semanas	++	-	-	-	-
Test 3 semanas	++	-	-	-	-
Test 4 semanas	+++	+	+	-	-

Tabla 30. Resultados de los test de estabilidad tartárica para los diferentes vinos.

Podemos observar cómo los vinos obtenidos a menor pH inicial, son los que presentan menores valores de ambos parámetros, lo que significa que son los más estables frente a las precipitaciones tartáricas. Algunos autores no encuentran una relación directa entre el valor de la Ts y la estabilidad tartárica, pero sí que vinos más estables presentan valores más bajos de Ts^{96,97}. Por otra parte, Gómez y col.⁹⁸ encuentran una relación directa entre el valor de Mc y la estabilidad tartárica, de tal manera que, para vinos blancos secos, se considera que los valores de Mc por debajo de 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ se corresponden con vinos estables. No obstante, no se han descrito referencias de estos valores para el caso de vinos tintos.

De los resultados de las pruebas de estabilidad tartárica en frío, podemos concluir que el tratamiento de intercambio mejora considerablemente la estabilidad tartárica real, y de forma gradual con respecto al pH de ajuste. En consecuencia, el tratamiento del mosto o vino por

⁹⁶ Maujean, A., Sausy, L. and Vallee, D., 1985. Determination de la sursaturation en bitartrate de potassium d'un vin. Quantification des effects colloides-protecteurs. *Revue Francaise d'Oenologie* 100, 39–49.

⁹⁷ Vallée, D., Bagard, A., Bloy, C., Bourde, L., 1990. Appréciation de la stabilité tartrique des vins par la température de saturation. Influence du facteur temps sur la stabilité (durée de stockage). *Rev. Franc. d'Onol* 126, 51-61.

⁹⁸ Gómez, J., Palacios, V. M., Veas, R., Pérez, L., 2003. Prediction of tartrate stability of sherry wines by a conductimetric system with rapid response. *Food Chemistry* 81, 457-462.

intercambio iónico implica que la etapa de estabilización tartárica podría ser eliminada o reducida. Por otra parte, los resultados de las pruebas de estabilidad oxidativa se muestran como el valor máximo de tinte que alcanza la muestra tras la oxidación acelerada. Como se puede observar en la Tabla 31, todos los vinos tratados mejoran significativamente la estabilidad oxidativa. Además, los obtenidos mediante intercambio iónico prefementativo son algo más estables que los obtenidos mediante el tratamiento postfermentativo.

Muestra	Tinte inicial	Tinte final	Incremento neto
Testigo	0,673	1,306	0,633
Corr. Preferm. pH 3,5	0,633	1,096	0,463
Corr. Postferm. pH 3,5	0,650	1,132	0,482
Corr. Preferm. pH 3,3	0,601	1,020	0,419
Corr. Preferm. pH 3,3	0,621	1,056	0,435

Tabla 31. Resultados del test de estabilidad oxidativa para los diferentes vinos.

III.2.3.6. Influencia del tratamiento sobre el perfil aromático de los vinos.

Tras realizar la extracción de los compuestos aromáticos presentes en los vinos testigo y en los elaborados tanto con corrección postfermentativa como los elaborados con corrección prefermentativa de pH, no se observan diferencias significativas en cuanto al perfil aromático.

III.2.3.7. Valoración de los vinos obtenidos.

En las Fig. 99, 100 y 101 aparecen representadas las puntuaciones obtenidas para cada uno de los vinos. Como se puede observar, diferencias más significativas en la cata realizada se sitúan en la valoración del aspecto visual de los vinos. El producto mejor valorado es el

corregido a pH más bajo mediante la corrección prefermentativa por intercambio iónico, de acuerdo también con los resultados analíticos. En el resto de parámetros no se han detectado diferencias significativas. En todo caso, en cuanto a la percepción global, los vinos tratados han estado siempre por encima del vino testigo.

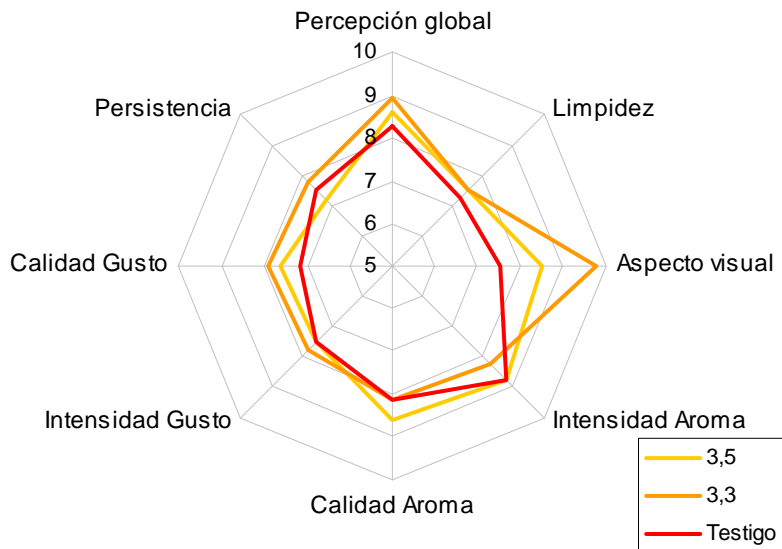


Fig 99. Análisis sensorial de los vinos elaborados mediante intercambio iónico prefermentativo.

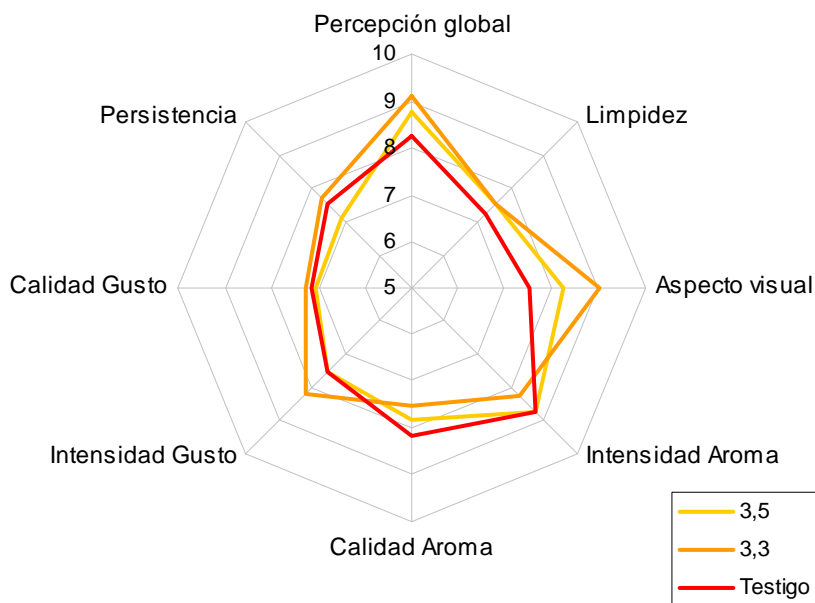


Fig 100. Análisis sensorial de los vinos elaborados mediante intercambio iónico postfermentativo.

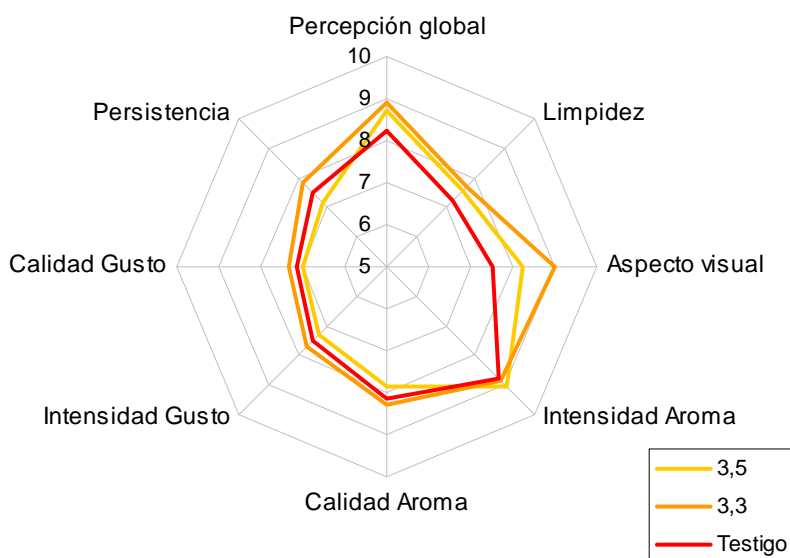


Fig 101. Análisis sensorial de los vinos elaborados mediante adición de ácido tartárico.

III.3. ADICIÓN DE ENZIMAS.

III.3.1. ANTECEDENTES.

III.3.1.1. Empleo de enzimas en enología.

Los enzimas son aditivos alimentarios de utilización frecuente en casi cualquier alimento procesado, y el vino no es una excepción. La utilización de enzimas en enología se desarrolló a partir de la década de los 70 y, actualmente, la mayor parte de los preparados enzimáticos comerciales que se emplean en enología provienen de cultivos del hongo *Aspergillus niger*. Los avances en las técnicas de la ingeniería genética y de procesos han permitido producir enzimas más puros y en mayor cantidad. Además, mediante ingeniería de proteínas es posible optimizar algunas de las propiedades de los enzimas antes de su producción.

Los preparados enzimáticos de utilidad en enología que se pueden encontrar en el mercado varían en función del fin que se persiga. Las glucanasas, por ejemplo, se emplean para solventar problemas de filtración y clarificación originados por el β -glucano, las pectinasas para disminuir la viscosidad al hidrolizar las pectinas y así provocar un aumento de rendimiento en zumo tras el prensado y también favorecer la filtración y clarificación, y las β -glucosidasas para aumentar y mejorar los aromas varietales de los vinos.

III.3.1.2. Actividad β -glucosidasa.

Uno de los componentes del aroma que contribuye en gran medida al carácter varietal de los vinos son los terpenos. Los terpenos están presentes en dos fracciones distintas: una libre que contribuye al aroma, y otra ligada, formando glucósidos o diglucósidos no aromáticos. Esta segunda fracción es cuantitativamente superior a la primera y apenas sufre cambios durante el proceso de fermentación llevado a cabo por *Saccharomyces cerevisiae*; por tanto supone una fuente potencialmente aprovechable para incrementar el aroma del vino.

La actividad β -glucosidasa libera los terpenos ligados. Estas enzimas también son capaces de hidrolizar los glucósidos de C13-norisoprenoides, sesquiterpenos y otros alcoholes alifáticos y aromáticos, que también contribuyen a la fracción aromática de los vinos. En el caso de los diglucósidos, interviene en una segunda etapa para liberar la aglicona después de la ruptura del azúcar terminal por una α -arabinofuranosidasa, una β -apiofuranosidasa o una α -ramnosidasa, siguiendo un mecanismo secuencial⁹⁹.

Las enzimas β -glucosidasas se pueden encontrar presentes en la uva e incluso en la levadura de manera natural, sin embargo, su actividad suele ser muy débil, debido a su inestabilidad al pH de mostos y vinos^{100,101}. Así, podemos encontrar ciertos preparados comerciales mucho más estables al pH del vino, con actividad β -glucosidasa, cuya función es la de elaborar vinos con mayor intensidad y calidad aromática. Estos preparados suelen ser cócteles enzimáticos que contienen diferentes cantidades de otras actividades enzimáticas, como pueden ser poligalacturonasas, pectinasas o celulasas. Así pues, hay veces que resultan ser poco específicos.

La actividad cinamil-esterasa hidroliza los ésteres de ácidos cinámicos, como el ácido hidroxicinamil-tartárico. Se forman ácidos cinámicos que mediante la acción de determinadas levaduras, llevan a la formación de vinil-fenoles. Por acción de la levadura de contaminación *Brettanomyces* se pueden originar entonces los etil-fenoles volátiles, compuestos desagradables en el olfato que destruyen los aromas de los vinos, ya que tienen un umbral de detección olfativa muy bajo y pequeñas cantidades presentes se superponen a los aromas varietales y afrutados fermentativos, mostrando aromas de gomas, caucho, aromas farmacéuticos y

⁹⁹ Günata, Z., Bitteur, s., Baumes, R., Brillouet, I., Bayonove, C., Cordonnier, R. (1988). Sequential enzymatic hydrolysis of potentially aromatic glycosides from grapes. Carbohydr. Res. 184, 139-149.

¹⁰⁰ Bayonove, C., Günata, Z., Cordonnier, R. (1995). Mise en évidence de l'intervention des enzymes dans le développement de l'arôme du jus de Muscat avant fermentation: la production de terpénols. Bull OIV, 150-161.

¹⁰¹ Delcroix, A., Günata, Z., Sapis, J.C., Salmon, J.M., Bayonove, C. (1994). Glycosidase activities of three enological yeast strains during winemaking: effect on the terpenol content of Muscat wine. Am. J. Enol. Vitic.45, 291-296

aromas de sudor de caballo. Por ello, es recomendable emplear enzimas libres de esta actividad.

En cuanto a la aplicación de este tipo de enzimas en vinos blancos, podemos encontrar numerosas referencias en la bibliografía, tanto procedentes de hongos (*Aspergillus niger*)¹⁰², de levaduras^{103,104} o mediante la adición de preparados comerciales^{105,106}. En casi todos ellos se observa un aumento del contenido en sustancias volátiles, especialmente alcoholes y terpenoles, aunque también norisoprenoides y algunos derivados fenólicos.

En general, mediante la adición de preparados comerciales, se consigue romper los enlaces glucosídicos de los precursores aromáticos en un tiempo relativamente corto. Los compuestos afectados van a depender de la variedad de uva, y estos pueden verse afectados de 1 a 12 veces su concentración inicial, según el extracto empleado. Sin embargo, no se encuentran demasiadas referencias en cuanto a la aplicación de estos preparados en vinos tintos. No obstante, está bien documentada la existencia de cantidades significativas de precursores aromáticos en variedades de uva tinta^{107,108,109}

¹⁰² Crouzet, J., Flanzky, C., Günata, Z., Pellerin, P., Sapis, J.C. (2000). Las enzimas en enología. En: Flanzky, C. Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos. AMV Ediciones y ediciones Mundi-Prensa, Madrid, 245-273.

¹⁰³ Yanai, T., Sato, M. (1999) Isolation and properties of β -Glucosidase produced by *Debaryomyces hansenii* and its application in winemaking. Am. J. Enol. Vitic. 50(3), 231-235.

¹⁰⁴ Genovés, S., Gil, j., Vallés, S., Casas, J., Manzanares, P. (2005). Assesment of the aromatic potencial of *Palomino fino* grape must using glicosidasas. Am. J. Enol. Vitic. 56(2), 188-191.

¹⁰⁵ Castro, L., Pérez-Coello, M. S., Cabezudo, M.D. (2002). Effects of enzyme treatment and skin extraction on varietal volatiles in Spanish wines made from *Chardonnay*, *Muscat*, *Airén* and *Macabeo* grapes. Anal. Chim. Acta 458(1), 39-44.

¹⁰⁶ Tamborra, P., Martino, M., Esti, M. (2004). Laboratory tests on glycosidase preparations in wine. Anal. Chim. Acta 513, 299-303.

¹⁰⁷ Esti, M., Tamborra, P. (2006). Influence of winemaking techniques on aroma precursors. Anal. Chim. Acta 563, 173-179.

¹⁰⁸ López, R., Ezpeleta, E., Sánchez, I., Cacho, J., Ferreira, V. (2004). Análisis of the aroma intensities of volatile compounds released from mild acid hydrolysates of odourless precursors extracted from Tempranillo and Grenache grapes using GC-olfactometry. Food Chem. 88, 95-103.

¹⁰⁹ Francis, I., Kassara, S., Noble, A., Williams, P. (1999). The contribution of glycoside precursors to Cabernet Sauvignon and Merlot aroma. In: Waterhouse and Ebeler (Eds.). Chemistry of wine flavour, 13-30. Washington: ACS.

En el caso de los vinos tintos, es necesario también tener en cuenta que parte de los antocianos presentes en la uva tinta son moléculas glucosiladas (denominadas antocianinas). Así, las antocianinas glucosiladas en posición 3 pueden sufrir hidrólisis, liberándose las correspondientes antocianidinas, pigmentos de menor estabilidad, y que pueden convertirse espontáneamente en formas más pardas o incoloras^{110,111}. Así, se ha descrito cómo la adición de β -glucosidasas procedentes de hongos parece ser responsable de la pérdida de color del vino mediante la ruptura del enlace entre la glucosa y las antocianinas¹¹².

No obstante, en los últimos años se está trabajando en la purificación de estas enzimas. Así, se han purificado dos β -D-glucosidasas de un extracto comercial de *Aspergillus niger* que poseen diferentes sustratos específicos. De esta manera, una de ellas, que es la mayoritaria dentro del extracto, es más selectiva hacia los terpenoles, sin afectar significativamente al color de los vinos, y la otra, minoritaria, es selectiva frente a las antocianinas¹¹³, y podría afectar al color. Mediante la purificación, pues, sería posible seleccionar la actividad enzimática que nos interesase, en este caso la que apenas posee actividad antocianasa. También se han caracterizado las glucosidasas que presentan diferentes cepas de levaduras. Así, hay algunas cuya actividad glucosidasa no presenta apenas actividad antocianasa, mientras que otras presentan altos contenidos de esta actividad¹¹⁴.

¹¹⁰ Huang, H. T. (1955). Decolorization of anthocyanins by fungal enzymes. *Agric. And Food Chem.* 3, 141-146.

¹¹¹ Sponholz, W. R. (1997). L'attività enzimática dei lieviti del colore rosso dei vini. *Vignevini* 7, 34-36.

¹¹² Wightman, J. D., Wrolstad, R. E. (1996). β -glucosidase activity in juice-processing enzymes based on anthocyanin analysis. *J. Food Science* 61, 544-552.

¹¹³ Le Traon-Masson, M. P., Pellerin, P. (1998). Purification and characterization of two β -D-glucosidasas from *Aspergillus niger* enzyme preparation: affinity and specificity toward glucosylated compounds characteristic of the processing of fruits. *Enzyme and Microbial Technology* 22, 374-382.

¹¹⁴ Manzanares, P., Rojas, V., Genovés, S., Vallés, S. (2000). A preliminary search for anthocyanin β -D-glucosidase activity in non-*Saccharomyces* wine yeasts. *Int. J. Food Sci. and Tech.* 35, 95-103.

III.3.2. MATERIAL Y MÉTODOS.

III.3.2.1. Materia prima.

Para realizar los estudios de adición de enzimas se empleó uva tinta de las variedades Tempranillo, Merlot y Syrah y vendimiadas el 15 de agosto las dos primeras, y el 24 de agosto la tercera. Todas ellas fueron molturadas en una molturadora-despalilladora de acero inoxidable fabricada por Secovisa (Jerez de la Frontera), para obtener una pasta cuyas principales características aparecen reflejadas en la Tabla 32.

	Densidad (°Be)	pH	AT (g TH ₂ /L)
Tempranillo	13,75	3,70	5,04
Merlot	15	3,54	5,96
Syrah	13,6	3,54	6,41

Tabla 32. Características principales del mosto empleado.
°Be: grado Baumé; AT: Acidez total

III.3.2.2. Enzimas empleadas. Medida de la actividad β -glucosidasa y antocianasa.

Las enzimas comerciales empleadas fueron Novarom 12G (Novo Nordisk) y Rapidase AR-2000 (DSM Food Specialties). Ambos extractos con alta actividad β -glucosidasa. Para caracterizarlas, se les determinó, por una parte, la actividad β -glucosidasa y, por otra, la actividad antocianasa.

Para la determinación de la actividad β -glucosidasa se siguió la metodología propuesta por Martino y col.¹¹⁵ con algunas modificaciones. Se adicionan 50 μ L de extracto enzimático disuelto en tampón citrato-fosfato a pH 3.3 (Sigma-Aldrich) a 450 μ L de disolución 5.5 mM

¹¹⁵ Martino, A., Pifferi, P.G., Spagna, G. (1996) Inmovilización of β -glucosidase from a comercial preparation. Optimización of the inmovilization process on chitosan. Process Biochem. 31, 287-293.

de p-nitrofenil- β -D-glucopiranosido disuelto en el mismo tampón (p-NPG, Sigma-Aldrich). La reacción se llevó a cabo a temperatura constante de 25°C durante 10 minutos y se detuvo añadiendo 1 mL de disolución 1 M de carbonato sódico, lo que permite que se desarrolle el color amarillo del ión p-nitrofenolato. Se determina la absorbancia de las muestras a 400 nm en un espectrofotómetro UV-Visible HITACHI modelo U-2001 (PACISA Y GIRALT, SL, Grupo Taper, Madrid, España). En el caso del blanco, el carbonato sódico se añadió antes de adicionar la enzima. Una unidad de actividad enzimática β -glucosidasa se define como la cantidad de enzima requerida para hidrolizar 1 μ mol/min de sustrato, en las condiciones ensayadas, empleando un coeficiente de extinción molar (ϵ) para el p-nitrofenolato de 18.300 M⁻¹ cm⁻¹.

Para evaluar la actividad antocianasa, se añadió al 1 g/hL del preparado a ensayar a una muestra de vino tinto empleada com referencia. Se dejó actuar durante 1 h, tras lo cual se determinó la absorbancia a 520 nm en espectrofotómetro UV-Visible HITACHI modelo U-2001 (PACISA Y GIRALT, SL, Grupo Taper, Madrid, España), en una cubeta de 1 mm de espesor. En este caso, una unidad de actividad enzimática antocianasa, se define como la cantidad de enzima necesaria para hidrolizar 1 μ mol/min de sustrato, tomando en este caso como sustrato de referencia la malvidina. Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la Tabla 33. Como se puede observar, los resultados obtenidos para ambos preparados comerciales son muy similares.

	Novarom 12G	Rapidase AR 2000
Actividad β-gucosidasa (U/g enzima)	33,67 \pm 2,64	38,61 \pm 3,61
Actividad antocianasa (U/g enzima)	0,72 \pm 0,01	0,68 \pm 0,0

Tabla 33. Caracterización de los preparados enzimáticos comerciales.

III.3.2.3. Vinificación.

Una vez obtenida la pasta, por cada variedad se completó un fermentador de 5 L de capacidad. Todos ellos se corrigieron hasta pH 3,5 con ácido tartárico, y 50 mg/L de sulfuroso total mediante la adición de metabisulfito potásico.

Los mostos se inocularon con levadura seca activa comercial (Fermirouge, Gist-Brocades, 20 g/hL). A partir de entonces se realizó un remontado diario y se siguió el curso de la fermentación mediante la medida de la densidad del medio fermentativo. Ésta se llevó a cabo a temperatura controlada dentro del laboratorio a 28°C.

Una vez alcanzada una densidad aproximada de 1,020 g/cc, el contenido de cada depósito se prensó en una prensa neumática de 20 L de capacidad (ENOTECNICA PILLAN SNC, Camisano, Italia), a una presión de 2 atm. El mosto-vino así obtenido se introdujo de nuevo en el depósito correspondiente hasta el fin de la fermentación alcohólica. Posteriormente, se inoculó con bacterias lácticas comerciales (Alpha Oenococcus oeni, Lallemand).

El desarrollo de la fermentación maloláctica se siguió mediante la medida de ácido málico, dándola por finalizada cuando la cantidad del mismo estuvo entre 0,1 y 0,5 g/L. En ese momento se añadió una pequeña cantidad de anhídrido sulfuroso y se clarificaron, para detener su curso antes de que la bacteria diera lugar a olores y/o sabores indeseables en el vino.

III.3.2.4. Adición de enzimas.

Los vinos obtenidos de cada variedad, fueron separados en seis partes, de manera que, para cada variedad, se llenaron seis recipientes de vidrio con 0,75 L cada uno. A dos de ellos, se les añadió Rapidase AR 2000 en dosis de 3 g/hL de la enzima, y a otros dos se le adicionó Novarom 12G, en la misma cantidad (dosis intermedia de las recomendadas por los fabricantes) Ambos preparados se dejaron actuar durante 8 h. Los dos últimos depósitos de cada variedad ejercieron como testigos.

Al cabo de las 8 h, los vinos fueron clarificados en los mismos depósitos, empleando 5 g/hL de gelatina líquida, a partir de una disolución al 30%, la cual se dejó actuar durante 24 h a baja temperatura (8-10 °C). Transcurrido este periodo, el vino se sacó en limpio y, tras recoger una muestra para su análisis, fué embotellado y taponado bajo corriente de nitrógeno.

III.3.2.5. Determinaciones analíticas.

Durante la vinificación, se llevaron a cabo las siguientes determinaciones:

Medida diaria de la **densidad**, según lo descrito en el apartado II.1.2.4.

Azúcares residuales al fin de la fermentación alcohólica, y contenido en ácido málico para el seguimiento de la fermentación maloláctica, también según lo descrito en el apartado II.1.2.4.

Una vez concluidas ambas fermentaciones, y corregidos los vinos, se determinaron:

Grado alcohólico y Acidez volátil, todo ello según lo descrito en el apartado II.2.3.4

pH y Acidez total, de la misma manera que lo descrito en el apartado II.2.2.3.

IPT, Antocianos totales y Taninos, de la misma manera que lo descrito en el apartado II.2.3.2.

Medidas de color: Para caracterizar el color de los vinos, por una parte se determinaron la Intensidad colorante y el tinte, según lo descrito en el apartado II.2.3.2. Por otra parte, se calcularon las coordenadas CIELab, de acuerdo a lo descrito en el apartado III.2.2.4.

III.3.2.6. Extracción y determinación de compuestos aromáticos.

La determinación de los compuestos aromáticos y el análisis sensorial de los vinos se realizaron empleando la misma metodología descrita en el capítulo de maduración (apartado II.2.4.).

III.3.2.7. Análisis sensorial.

El análisis sensorial de los vinos se realizó según lo descrito en el apartado II.2.5.

III.3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

III.3.3.1. Influencia sobre las características generales de los vinos.

A pesar de que la adición de enzimas se realizó una vez finalizadas las fermentaciones alcohólica y maloláctica, y no debería influir en las características generales de los vinos obtenidos, se han querido determinar dichos parámetros, para descartar cualquier efecto de la técnica sobre el carácter general del producto final.

En la Tabla 34 se recogen los resultado de la analítica general realizada a los vinos obtenidos con o sin adición de enzimas.

	Grado alcohólico (% v/v)	pH	Acidez total (g/L)	Acidez volátil (mg/L)
Tempranillo (T)	13,48±0,05	3,62±0,02	7,05±0,05	0,26±0,06
Tempranillo (AR 2000)	13,53±0,06	3,60±0,02	6,98±0,03	0,35±0,02
Tempranillo (N 12G)	13,43±0,07	3,60±0,02	7,08±0,04	0,31±0,03
Merlot (T)	14,93±0,04	3,63±0,01	6,6±0,07	0,42±0,02
Merlot (AR 2000)	15,05±0,06	3,65±0,02	6,62±0,06	0,32±0,05
Merlot (N 12G)	14,85±0,05	3,63±0,01	6,67±0,05	0,30±0,02
Syrah (T)	12,93±0,04	3,73±0,03	6,31±0,02	0,40±0,03
Syrah (AR 2000)	12,81±0,11	3,70±0,02	6,36±0,04	0,37±0,02
Syrah (N 12G)	12,91±0,08	3,72±0,02	6,41±0,05	0,29±0,04

Tabla 34. Parámetros generales de los vinos testigo (T) y los adicionados con enzima (AR 200; N 12G).

Como se puede observar, ninguno de los preparados enzimáticos comerciales afecta significativamente a los parámetros generales determinados en los vinos.

III.3.3.1.1. Influencia sobre la composición fenólica y el color de los vinos.

Los valores de IPT, antocianos y taninos en los vinos terminados se encuentran reflejados en la Tabla 35.

	IPT	Taninos (g/L)	Antocianos (mg/L)
Tempranillo (T)	60,15±0,15	2,69±0,05	454,7±2,7
Tempranillo (AR 2000)	60,15±0,25	2,68±0,02	442,9±1,9
Tempranillo (N 12G)	60,43±0,17	2,60±0,04	447,4±1,4
Merlot (T)	94,8±0,1	4,65±0,03	372,7±1,9
Merlot (AR 2000)	94,55±0,15	4,71±0,02	361,1±2,5
Merlot (N 12G)	94,65±0,1	4,63±0,04	367±1,8
Syrah (T)	63,1±0,2	2,35±0,04	546,6±2,2
Syrah (AR 2000)	63,0±0,1	2,29±0,04	522,5±3,2
Syrah (N 12G)	62,9±0,1	2,42±0,02	531,5±2,1

Tabla 35. Composición fenólica de los vinos testigo (T) y los adicionados con enzima (AR 2000; N 12G).

Como se puede observar, la adición de enzimas no tiene efectos significativos sobre el IPT ni el contenido en taninos de los vinos. Sin embargo, sí se observa un ligero descenso en el contenido en antocianos, del 2,6% en el caso de la variedad Tempranillo, del 3,1% en la Merlot, y del 4,4% en la variedad Syrah, en el caso del preparado comercial AR 2000. En el caso del preparado Novarom 12G, los resultados son algo más bajos (1,6; 1,5 y 2,8 % respectivamente). La actividad antocianasa detectada en los preparados enzimáticos trae como consecuencia la hidrólisis de la molécula glucosilada de antocianos. Esto hace que los antocianos sean menos estables, lo que puede traer como consecuencia su posterior degradación.

Debido a la relación directa entre el contenido en antocianos y el color de los vinos, se han determinado también las características cromáticas de los mismos. Así, en la Tabla 36 pueden observarse los valores de los parámetros tradicionales relacionados con el color, intensidad colorante y tinte, además de las coordenadas CIELab para todos los vinos obtenidos.

	Tinte	IC	L	a*	b*
Tempranillo (T)	0,68±0,01	13,75±0,14	63,2±0,21	34,69±0,12	12,88±0,03
Tempranillo (AR 2000)	0,70±0,00	13,29±0,06	66,08±0,13	35,71±0,07	14,88±0,07
Tempranillo (N 12G)	0,70±0,01	13,59±0,08	66,25±0,14	35,56±0,14	14,21±0,06
Merlot (T)	0,74±0,01	17,17±0,12	43,89±0,22	28,60±0,08	16,54±0,02
Merlot (AR 2000)	0,79±0,01	16,46±0,17	45,15±0,12	25,73±0,10	17,19±0,03
Merlot (N 12G)	0,77±0,02	16,83±0,09	44,87±0,13	26,65±0,13	16,94±0,06
Syrah (T)	0,57±0,01	14,32±0,15	51,23±0,32	36,65±0,17	5,03±0,04
Syrah (AR 2000)	0,63±0,01	13,27±0,16	55,68±0,2	34,05±0,07	5,92±0,04
Syrah (N 12G)	0,61±0,02	13,42±0,07	54,75±0,13	35,97±0,09	5,61±0,05

Tabla 36. Características cromáticas de los vinos testigo (T) y los adicionados con enzima.

Como se puede observar, en todos los casos se aprecia un incremento del tinte, es decir, a tonos más pardos y un descenso de la intensidad colorante de los vinos. Esto supone una pérdida de calidad en lo que a las características cromáticas se refiere. De hecho, si estudiamos las coordenadas CIELab, se observa un desplazamiento en todos los casos hacia b* mayores y a* menores (Fig. 102), excepto en la variedad Tempranillo, donde los valores de a* son algo más elevados en el caso de la adición de enzimas. No obstante, tanto en ésta como en las demás variedades, aumenta ligeramente el tono angular, por lo que los colores serán algo más rojos y menos violáceos. Se observa, además, un ligero aumento en la luminosidad (menor capa de color).

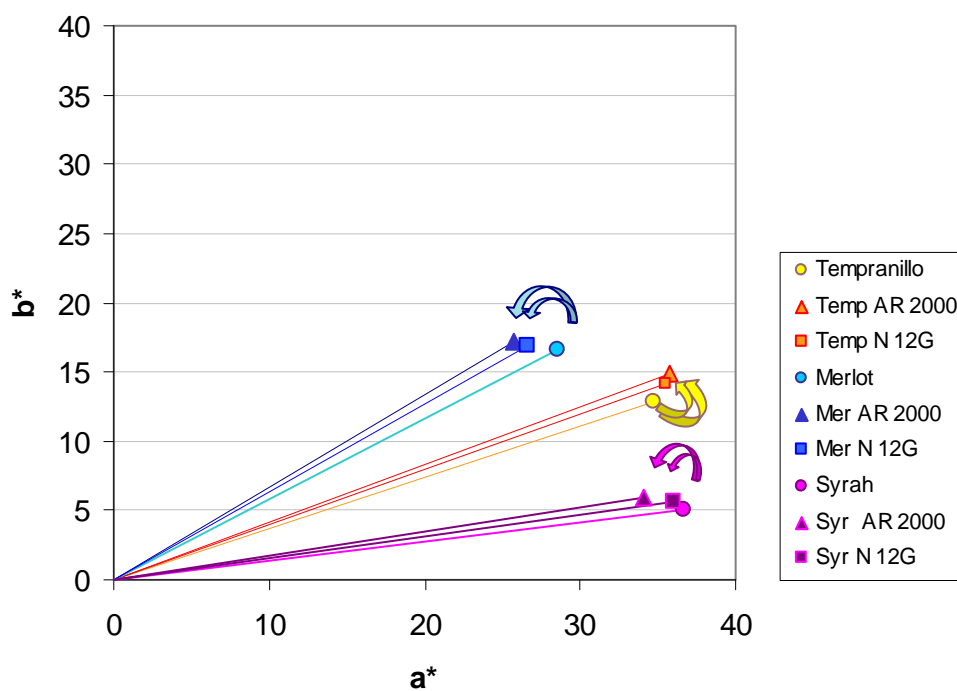


Fig 102. Desplazamiento de las coordenadas a^* y b^* en el plano color a consecuencia de la adición de enzimas.

No obstante, estos cambios son bastante menores que los producidos con otras técnicas. De hecho, si calculamos las diferencias de color (Tabla 37), vemos como casi todas están bastante cercanas a las 3 unidades, por lo que los cambios serían difíciles de apreciar sensorialmente.

	Rapidase AR 2000	Novarom 12G
Tempranillo	3,64	3,43
Merlot	3,20	2,22
Syrah	5,23	3,63

Tabla 37. Diferencias de color obtenidas para las distintas variedades de uva y preparados enzimáticos comerciales.

III.3.3.1.2. Influencia sobre el perfil aromático de los vinos.

Para estudiar la influencia de la técnica de la adición de enzimas sobre el perfil aromático de los vinos, se determinó el contenido en aromas libres en todas las muestras recogidas. En este caso, se determinaron los mismos compuestos que los estudiados en el capítulo de maceración en frío, es decir, los determinados en los mostos (Tabla 4, pág. 77), y los que se generan durante la fermentación (Tabla 15, pág. 133).

En el Anexo IV se encuentran recogidos los valores de concentración obtenidos para cada vino, preparado comercial y compuesto aromático, así como su valor de aroma (VAO). A modo de resumen, hemos empleado las mismas series aromáticas que las utilizadas en el capítulo de maceración en frío. En las Fig. 103, 104 y 105, aparece representado el valor de aroma total para cada serie en los vinos testigo y los adicionados con las distintas enzimas para las tres variedades estudiadas.

Como podemos observar, los efectos generales de la adición de enzimas sobre el aroma de los vinos de la variedad Tempranillo son un realce de todas las series aromáticas estudiadas, excepto para la serie “frutas rojas”. No obstante existen ciertas diferencias entre los dos preparados enzimáticos comerciales estudiados.

El incremento general observado es el resultado de una liberación de compuestos aromáticos que antes se encontraban glicosilados. En concreto, la serie herbácea aumenta sólo en el caso de la enzima AR 2000, debido al aumento producido en los alcoholes C6, en una media del 8%. Esto no ocurre en el caso del otro preparado enzimático. Con respecto a la serie floral, el aumento se debe fundamentalmente al producido en los alcoholes de feniletilo y, sobre todo, bencílico, además del producido en el α -terpineol, con un incremento de más del 100%.

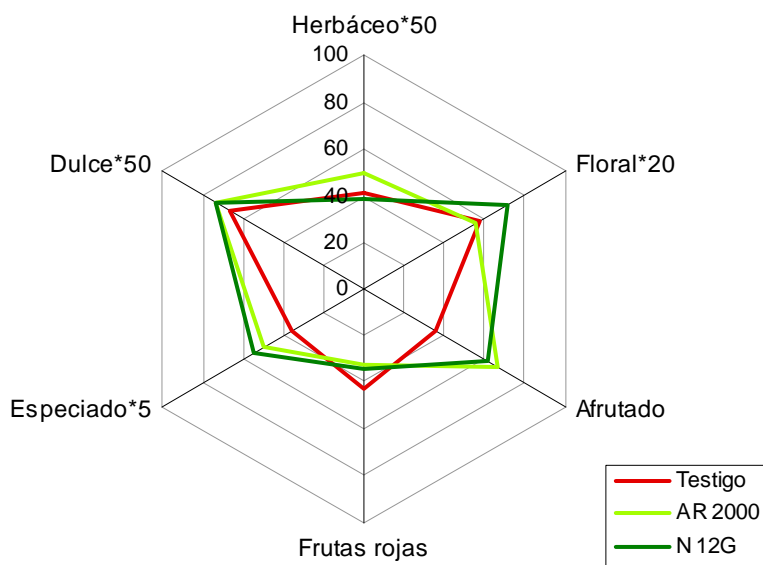


Fig 103. Perfil aromático de los vinos de la variedad Tempranillo.

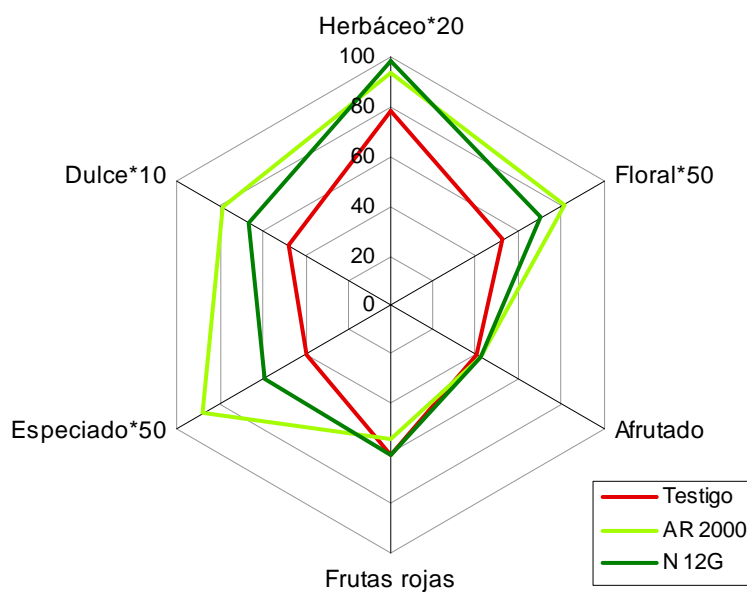


Fig 104. Perfil aromático de los vinos de la variedad Merlot.

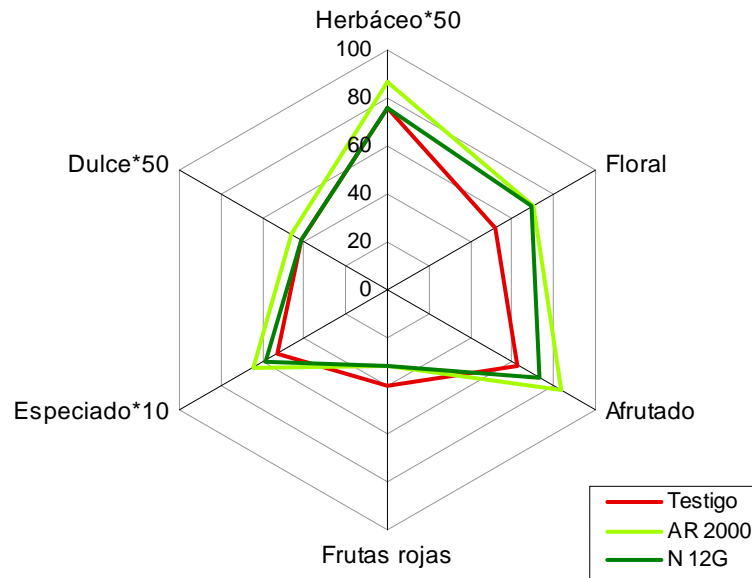


Fig 105. Perfil aromático de los vinos de la variedad Syrah.

Para la serie afrutada, a pesar del descenso producido en la mayoría de los ésteres que contribuyen a dicha serie, el aumento es debido al producido en gran medida en la β -damascenona (alrededor del 150%), y en menor medida en el limoneno. Este descenso generalizado en el contenido en ésteres, observado especialmente en el caso de la enzima AR 2000, es precisamente el responsable del descenso en la serie aromática “frutas rojas”, en la que los seis ésteres que la componen descienden una media de alrededor del 20% para esta enzima y del 15% en el preparado N 12G. La serie especiada se vé incrementada debido al aumento producido en el contenido en eugenol y guaiacol con ambas enzimas. Para la serie dulce, el resultado es variable según la enzima empleada.

Para la variedad Merlot, en general, se obtienen resultados similares. En este caso, la serie herbácea se vé incrementada con ambos extractos, debido nuevamente al aumento general en los alcoholes C6. En base al gran aumento producido en el contenido en terpenos con ambos

extractos (algo mayor en el caso del AR 2000), se produce un realce de la serie floral. El descenso general en el contenido en ésteres vuelve a hacer que se produzca un descenso en la serie “frutas rojas”, y que la serie “afrutada” permanezca en los mismos valores a pesar del aumento en otros compuestos que contribuyen a dicha serie, como el limoneno o la β -damascenona. La serie dulce se ve incrementada en ambos casos, debido fundamentalmente al aumento en el contenido en metional.

Con respecto a la variedad Syrah, se observa como en las otras variedades un aumento en todas las series aromáticas, excepto en la serie “frutas rojas”. Este aumento es algo menor para algunas series que en el caso de las otras variedades de uva estudiadas, aunque en general parece más equilibrado. Destaca el gran aumento producido en el alcohol bencílico (alrededor del 150%), y los terpenos citronelol (350%), mentenol y nerolidol (alrededor del 200%).

En resumen, para todas las variedades estudiadas y con ambos preparados enzimáticos, se observa un aumento considerable en el contenido en alcoholes y terpenos, y un descenso en el contenido en ésteres. Esto trae como consecuencias más destacables un aumento en las series floral y especiada, y un descenso en la serie frutas rojas. Estas diferencias son algo más acusadas en todos los casos adicionando el preparado enzimático AR 2000. Por lo tanto, es razonable pensar que dichos preparados enzimáticos poseen, además de una actividad β -glucosidasa, cierta actividad esterasa, que puede resultar negativa desde el punto de vista aromático.

III.3.3.1.3. Valoración de los vinos obtenidos.

Debido a lo complicado de analizar los cambios producidos para cada compuesto y, sobre todo de juzgar si estos cambios resultan positivos o negativos en el aroma final del vino, se ha realizado un análisis sensorial de cada uno de ellos, incluyendo además el aspecto visual y gustativo, y una valoración global (Fig. 106, 107 y 108).

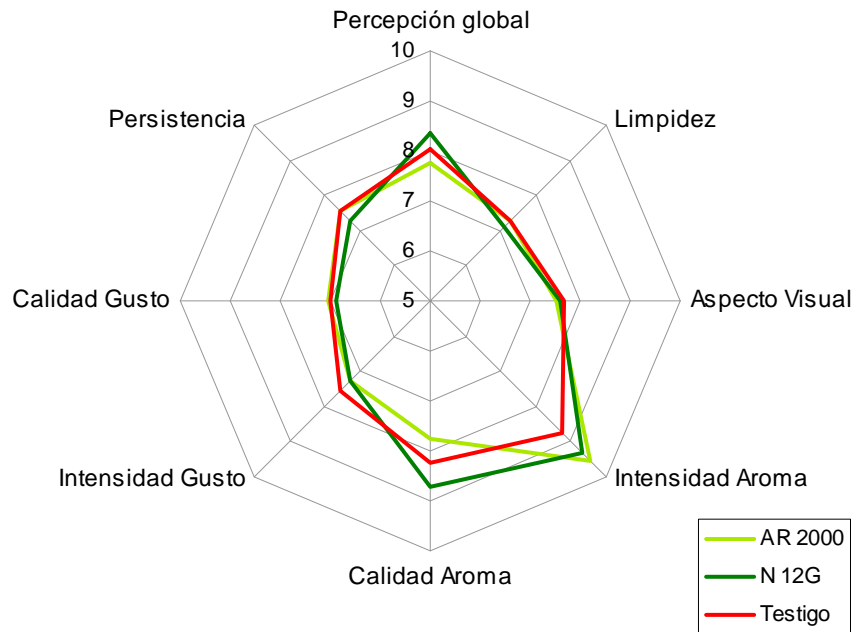


Fig 106. Análisis sensorial de los vinos de la variedad Tempranillo.

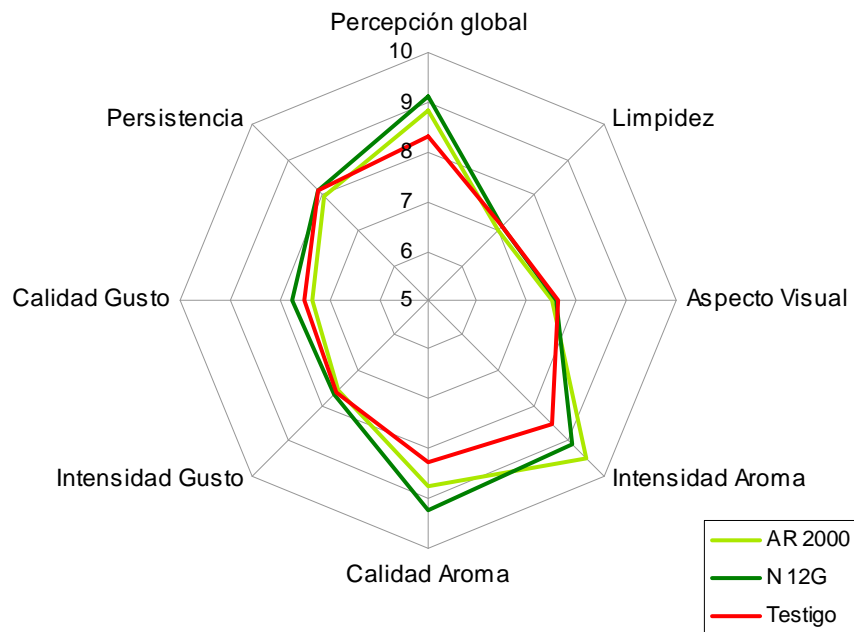


Fig 107. Análisis sensorial de los vinos de la variedad Merlot.

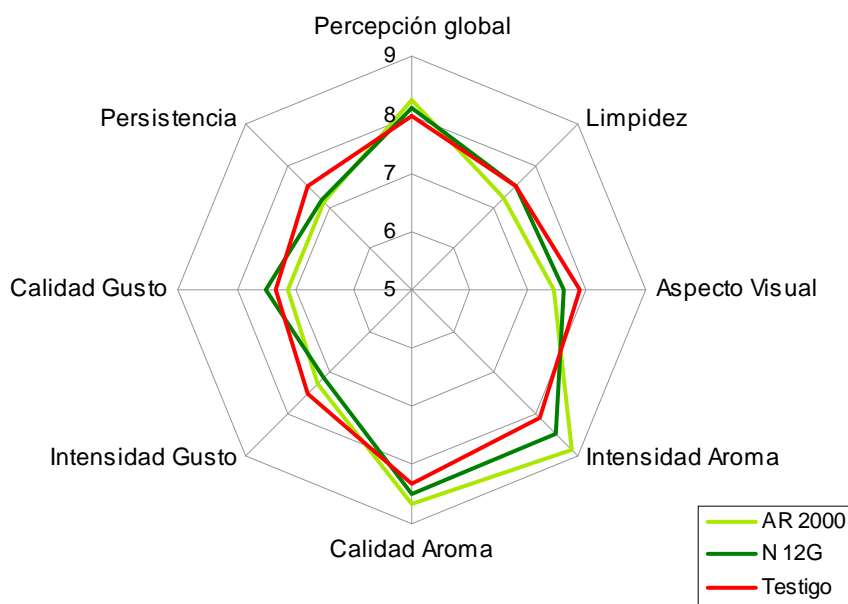


Fig 108. Análisis sensorial de los vinos de la variedad Syrah.

Para los vinos de la variedad Tempranillo, los resultados del análisis sensorial resultan muy parecidos en todos los parámetros estudiados, excepto en los relacionados con el aroma. Así, los vinos tratados enzimáticamente, presentan mayores puntuaciones que el testigo en cuanto a la intensidad aromática. Sin embargo, si observamos el parámetro “calidad de aroma”, el elaborado mediante la aplicación del preparado AR 2000 obtiene peor calificación. En las observaciones aparecen descriptores como “descompensado” o “pérdida de fruta”. El obtenido mediante adición de N 12G, sí obtiene una mejor puntuación en este aspecto. Finalmente, en la percepción global, sólo uno de los preparados enzimáticos (N 12G) aparece como mejor valorado que el testigo. En el caso del otro preparado comercial estudiado, la tecnología aplicada no mejora la calidad de los vinos obtenidos.

Para la variedad Merlot, tanto la intensidad como la calidad del aroma aparecen mejor evaluadas en los vinos obtenidos mediante la adición de enzimas, en los dos preparados

enzimáticos estudiados. Se obtiene además mejor puntuación global, apareciendo en primer lugar el elaborado mediante la adición de AR 2000.

Finalmente, en el caso de la variedad Syrah, en los vinos elaborados mediante la adición de enzimas, de nuevo se obtienen mejores puntuaciones en los parámetros relacionados con el aroma, destacando la intensidad aromática. Aparecen los descriptores “dulce” y “violetas” en las observaciones de estos vinos. No obstante, la peor valoración de estos vinos en cuanto a su aspecto visual, y gustativo, hace que la percepción global sea muy parecida para los tres tipos de elaboración.

IV. EVOLUCIÓN EN BOTELLA.

IV.1. ANTECEDENTES

IV.1.1.1. La evolución del vino en botella.

Tras el embotellado, el vino sigue una evolución natural. Su color, sabor y aroma evolucionan dando lugar a importantes cambios, influenciados por el ambiente reductor en el que se encuentran, la botella. Algunos vinos mejoran en esta etapa, resultando en vinos más complejos y elegantes, y otros empeoran, perdiendo su frescura. La capacidad de un vino para envejecer está estrechamente ligada a su composición.

IV.1.1.2. La evolución de la materia colorante durante la conservación en botella.

El color del vino recién terminado se debe fundamentalmente a su contenido en antocianos, extraídos del hollejo durante el molturado, prensado y fermentación. Durante la permanencia en botella, esos antocianos se van combinando gradualmente con otros compuestos fenólicos extraídos también de la uva. La concentración de antocianos y copigmentos, el acetaldehído, el pH, la temperatura y la presencia de oxígeno y de dióxido de azufre son algunos de los factores que influyen en el desarrollo de las reacciones que implican a los compuestos fenólicos durante el envejecimiento en botella¹¹⁶. Esas reacciones son las responsables de la aparición de nuevos pigmentos¹¹⁷. En general, el color de los vinos se vá modificando desde los tonos púrpuras o violáceos hacia tonos más rojos y anaranjados.

¹¹⁶ Dallas, C., Ricardo da Silva, J.M., Laureano, O. (1995). Degradation of oligomeric procyanidins and anthocyanins in a Tinta Roriz red wine during maturation. *Vitis* 34, 51-56.

¹¹⁷ Bakker, J., Timberlake, C.F. (1997). Isolation, identification and characterization of new color-stable anthocyanins occurring in some red wine. *J. Agric. And Food Chem.* 45, 35-43.

Los cambios más rápidos ocurren durante el primer año de permanencia en botella¹¹⁸. Esos cambios están causados fundamentalmente por el desplazamiento de los antocianos monómeros por otras formas oligoméricas más estables, formadas tanto en presencia como en ausencia de oxígeno. De hecho, estas reacciones de polimerización se dan durante el almacenamiento de los vinos de botellas de vidrio, en un ambiente esencialmente anaerobio, siendo la influencia de la temperatura más importante que la propia concentración de oxígeno^{119,120}

La composición polifenólica del vino está condicionada por la calidad de la uva de partida y por el sistema de vinificación empleado¹²¹. Por tanto, cualquier tecnología empleada en la que se modifique la composición fenólica del vino, modificará su estabilidad y evolución durante el proceso de conservación en botella.

En general, y dependiendo de la composición fenólica de partida, el IPT y los taninos evolucionan de manera irregular durante el proceso de envejecimiento, aunque con una tendencia general a la baja, mientras que los antocianos sufren un descenso más constante y continuado a lo largo del tiempo, con una velocidad que depende de la variedad de uva y de las características iniciales del vino en el momento de su embotellado^{122,123}.

¹¹⁸ Somers, T.C. and Evans, M.E. (1986). Evolution of red wines: I. Ambient influences on colour composition during early maturation. *Vitis* 25, 31-39.

¹¹⁹ Somers, T.C., Pockok, K.F. Evolution of red wines: III. Promotion of the maturation phase. (1990). *Vitis* 29, 109-121.

¹²⁰ Dallas, C., Laureano, O. (1994). Effect of pH, sulphur dioxide, alcohol content, temperatura and storage time on colour composition in a young portuguese red table wine. *J. Sci. Food and Agric.* 65, 477-485.

¹²¹ Auw, J.M., Blanco, V., O'Keefe, S.F., Sims, C.A. (1996). Effect of processing on the phenolics and color of Cabernet Sauvignon, Chambourcin and Noble wines and juices. *Am. J. Enology and Viticulture* 47, 279-286.

¹²² Monagas, M., Gómez-Cordobés, C., Bartolomé, B. (2006). Evolution of the phenolic content of red wines from *Vitis vinifera* L. During ageing in bottle. *Food Chemistry* 95, 405-412.

¹²³ Gómez Plaza, E., Gil Muñoz, R., López Roca, J.M., Martínez Cutillas, A., Fernández, J.L. (2002). Maintenance of colour composition of a red wine during storage. Influence of prefermentative practices, maceration time and storage. *Labensmittel-Wissenschaft Und-Technologie-Food Science and Technology* 35, 46-53.

IV.1.1.3. La evolución del aroma durante la conservación en botella.

El aroma de un vino recién terminado está formado, por una parte, por los compuestos provenientes de la uva y, por otra, por los producidos por la levadura y mediante reacciones químicas durante la fermentación. Más tarde, se suman los aromas generados, por transformación de los primeros, durante el envejecimiento y la conservación en botella (bouquet)¹²⁴.

Dependiendo de las condiciones de conservación, múltiples reacciones químicas pueden modificar la concentración en compuestos volátiles de los vinos. Estas reacciones dependen, entre otros factores, de la composición del vino, el pH, el tiempo de permanencia en botella o la temperatura¹²⁵

La conservación en botella, normalmente trae como consecuencia un descenso en la concentración de acetatos y ésteres etílicos de ácidos de cadena corta, y un incremento en los ésteres etílicos de los ácidos dipróticos¹²⁶. Durante la fermentación alcohólica, los acetatos se generan en exceso en relación a su concentración de equilibrio¹²⁶. Durante la conservación en botella, éstos se van hidrolizando gradualmente hasta aproximarse al correspondiente equilibrio. Así, el descenso que se produce puede estar relacionado con la pérdida de frutalidad y frescura de los vinos jóvenes. Los ésteres etílicos de los ácidos dipróticos, normalmente aumentan su concentración durante este período como resultado de una esterificación química. Además, el perfil de compuestos terpénicos puede modificarse, con la desaparición o el descenso de los compuestos inicialmente presentes, y la formación de otros

¹²⁴ Rapp, A., Mandery, H. (1986). Wine aroma. *Experientia* 42, 873-884.

¹²⁵ Ramey, D.D., Ough, C.S. (1980). Volatile ester hydrolysis or formation during model solutions and wines, *J. Agric. Food Chem.* 28, 928-934.

¹²⁶ Chisholm, M.G., Guiher, L.A., Zaczekiewicz, S.M. (1995). Aroma characteristics of aged Vidal blanc wine. *Am. J. Enology and Viticulture* 46, 56-62.

compuestos terpénicos con mayor estado de oxidación¹²⁷. Algunos norisoprenoides pueden también aparecer o incrementar su concentración durante este período¹²⁸. El medio ácido, además, favorece la hidrólisis de los precursores aromáticos glicosilados¹²⁹, por lo que los vinos muy ricos en este tipo de precursores pueden incrementar su aroma durante el período de permanencia en botella.

¹²⁷ Di Stefano, R. (1989). Evoluzione dei composti terpenici liberi e glucosidici e degli actinidioli durante la conservazione dei mosti e dei vini in funzione del pH. *Rivista di Viticoltura e Enologia di Conegliano* 42, 11-23.

¹²⁸ Simpson, R.F. (1979). Aroma composition of bottle aged wine. *Vitis* 18, 148-154.

¹²⁹ Sefton, M.A., Francis, I.L., Williams, P.J. (1993). The volatile composition of Chardonnay juices: a study by flavor precursor analysis. *Am. J. Enology and Viticulture* 44, 359-369.

IV.2. MATERIAL Y MÉTODOS

IV.2.1. Vinos empleados

Para seguir y comparar la evolución en botella de los vinos obtenidos con las distintas tecnologías empleadas, se analizaron todos los vinos obtenidos para la variedad de uva Tempranillo, al ser la única para la que se han aplicado todas las tecnologías estudiadas. Esto es, el vino testigo (datos medios de cuatro vinificaciones testigo), los vinos tratados de manera prefermentativa mediante intercambio iónico, a dos pHs distintos (cada uno, media de dos fermentadores), el obtenido mediante maceración en frío prefermentativa (medias de dos depósitos), y los obtenidos mediante adición de enzimas de tipo β -glucosidasa (2 preparados comerciales distintos, cada uno media de dos fermentadores).

IV.2.2. Embotellado y permanencia en botella

Una vez finalizada cada vinificación, todos los vinos fueron taponados bajo corriente de nitrógeno, y conservados a temperatura controlada dentro del laboratorio ($20\pm 1^\circ\text{C}$). De cada uno de ellos, se tomó una botella al mes, otra a los tres meses, otra a los seis, y otra al año. En todas las tomas de muestra, se analizó tanto la composición fenólica como el color de los vinos. En las muestras analizadas a los 3, 6 y 12 meses se determinaron los compuestos aromáticos, y a los 3 y 6 meses se realizaron catas comparativas.

IV.2.3. Determinaciones analíticas

A los vinos analizados, y según correspondió a cada toma de muestra, se les realizaron las siguientes determinaciones:

IPT, Antocianos totales y Taninos, de la misma manera que lo descrito en el apartado II.2.3.2.

Medidas de color: Para caracterizar el color de los vinos, por una parte se determinaron la Intensidad Colorante y el Tinte, según lo descrito en el apartado II.2.3.2. y, por otra, se calcularon las coordenadas CIELab, de acuerdo a lo descrito en el apartado III.2.2.4.

Extracción y determinación de compuestos aromáticos, según lo descrito en el apartado II.2.4.

Análisis sensorial, de la misma manera que en el apartado II.2.5., comparando en cada caso las diferentes tecnologías empleadas.

IV.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.3.1. Evolución de la fracción fenólica y el color de los vinos durante la conservación en botella.

La evolución del material fenólico de los distintos vinos durante los doce meses de permanencia en botella, aparece representada en las figuras 109, 110 y 111, en cuanto al IPT, y contenido en Taninos y Antocianos, respectivamente.

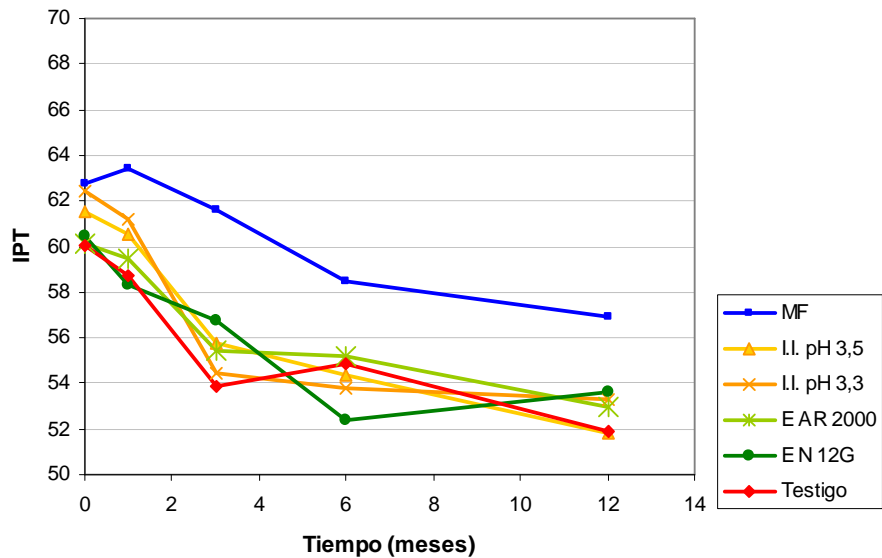


Fig 109. Evolución del IPT de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.

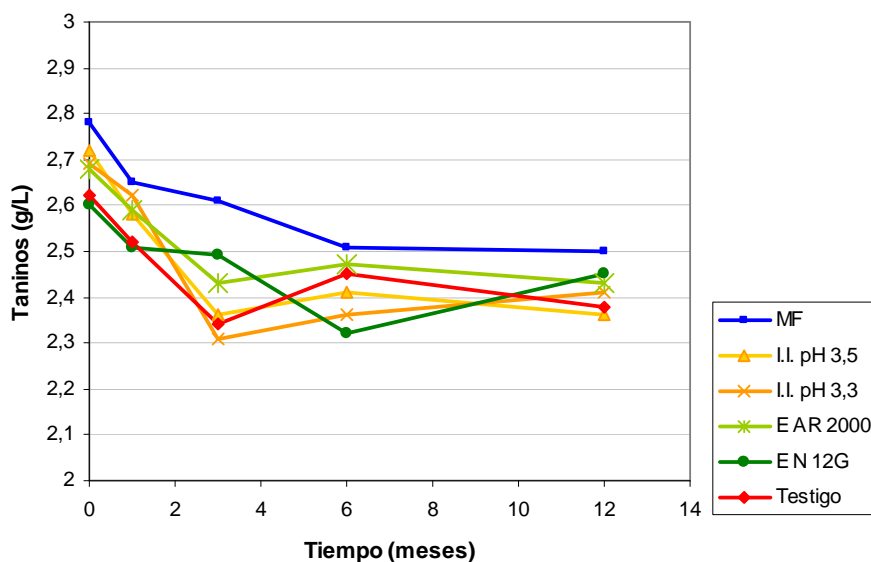


Fig 110. Evolución del contenido en Taninos de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella..

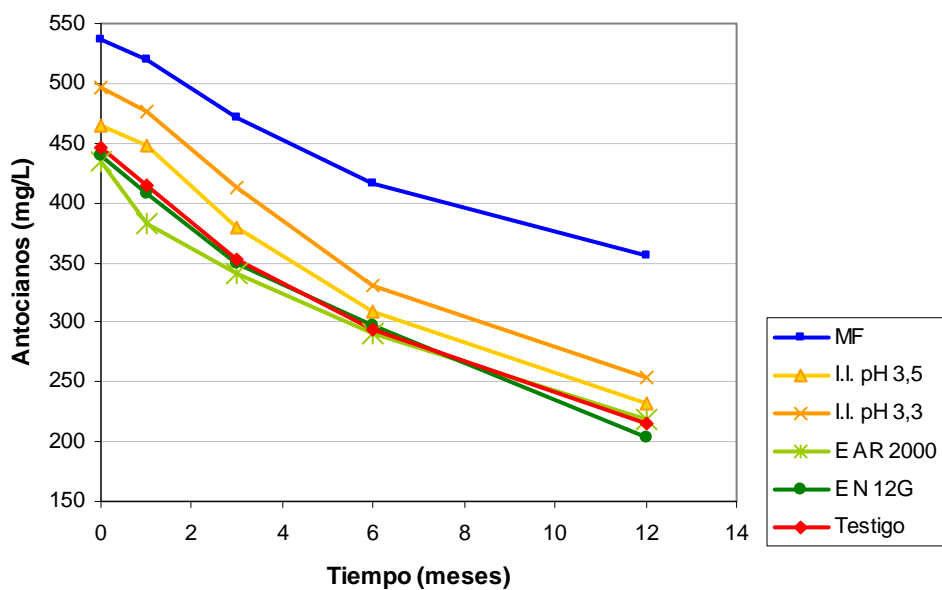


Fig 111. Evolución del contenido en Antocianos de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.

Como se puede observar, el IPT de los vinos presenta una tendencia general a bajar durante el período estudiado, aunque de una manera un tanto irregular. Todos los vinos estudiados presentan valores similares a los del testigo, excepto en el caso del elaborado con maceración en frío prefermentativa, en el que siempre es superior. Durante el primer mes de permanencia en botella es el único que se mantiene en los niveles iniciales, y luego la caída resulta algo más lenta. Todo esto, unido a la diferencia existente ya de partida, hace que este vino sea el que presenta un contenido en polifenoles totales siempre superior al resto, encontrándose al final del período estudiado una diferencia de hasta 5 unidades de IPT con respecto al vino testigo.

Si observamos ahora el contenido en taninos, las diferencias son mucho menos acusadas, aunque de nuevo es el vino de maceración en frío el que presenta mayores valores durante el período en estudio. Con respecto al contenido en antocianos, se observa una tendencia general de descenso muy acusada durante los 12 meses estudiados, si bien al final del período se observa un pequeño descenso en la velocidad de desaparición. De nuevo en este caso el vino macerado previamente en frío es el que presenta los mayores contenidos, además de una velocidad de degradación menos acusada, de tal manera que al final del período estudiado, incluso se incrementan las diferencias registradas en los vinos recién terminados, llegando a ser de algo más de 140 mg/L con respecto al testigo.

Para estudiar cómo afectan al color estas diferencias registradas en cuanto al contenido en material fenólico, se han determinado el tinte, la intensidad colorante y las coordenadas CIELab (L, a* y b*) de todos los vinos en estudio. Su evolución aparece representada en las figuras 112, 113, 114, 115 y 116 respectivamente.

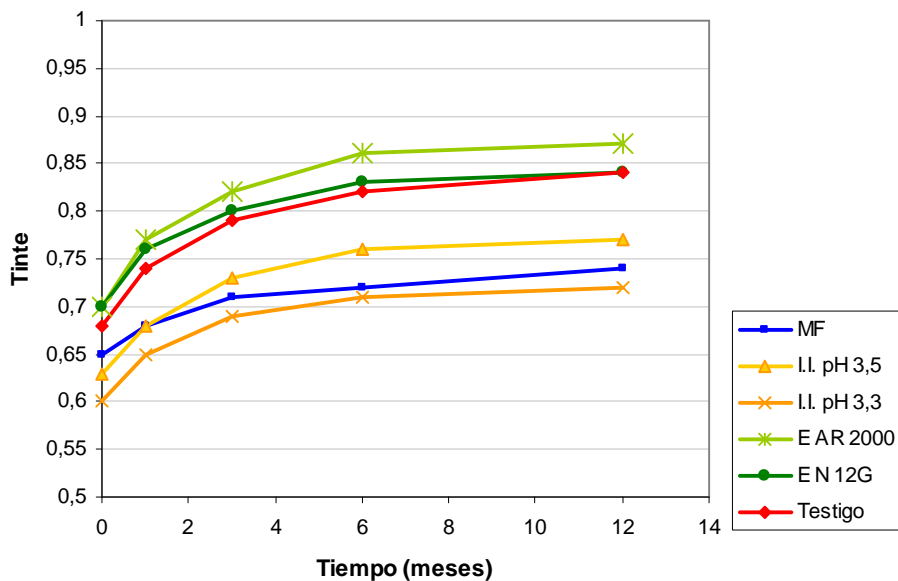


Fig 112. Evolución del Tinte de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.

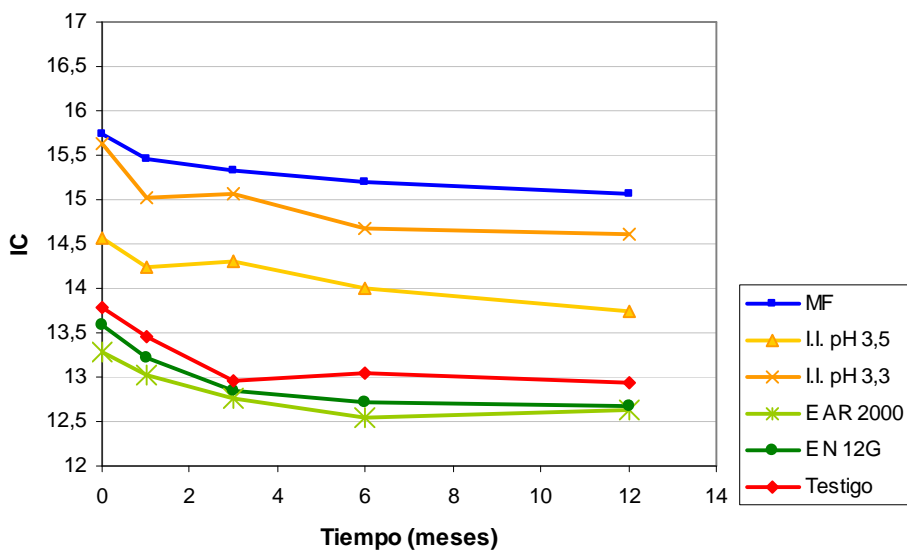


Fig 113. Evolución de la Intensidad Colorante de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.

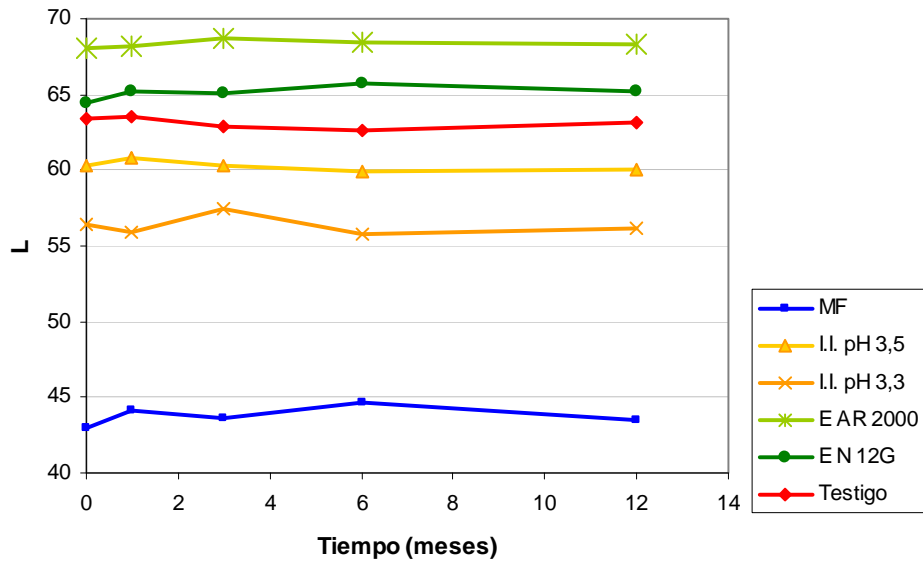


Fig 114. Evolución del parámetro “L” de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.

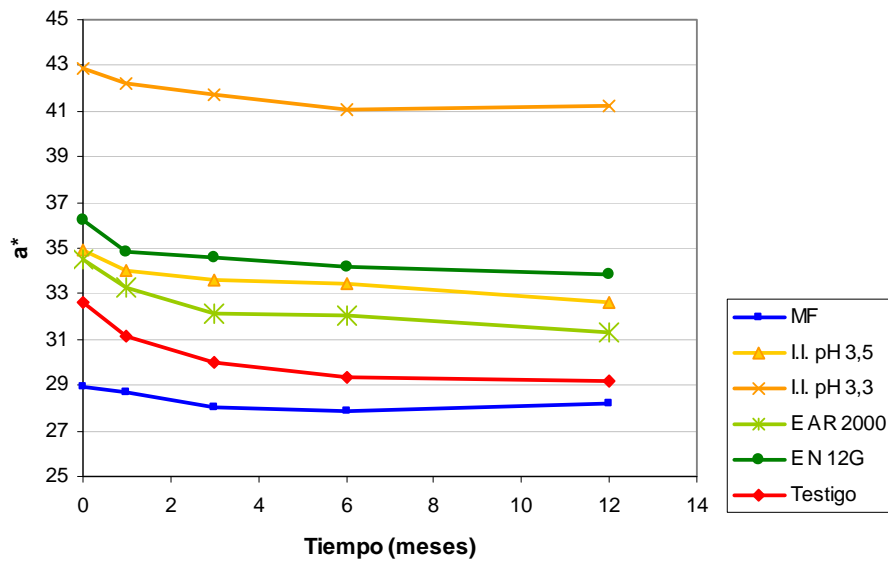


Fig 115. Evolución del parámetro “a*” de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.

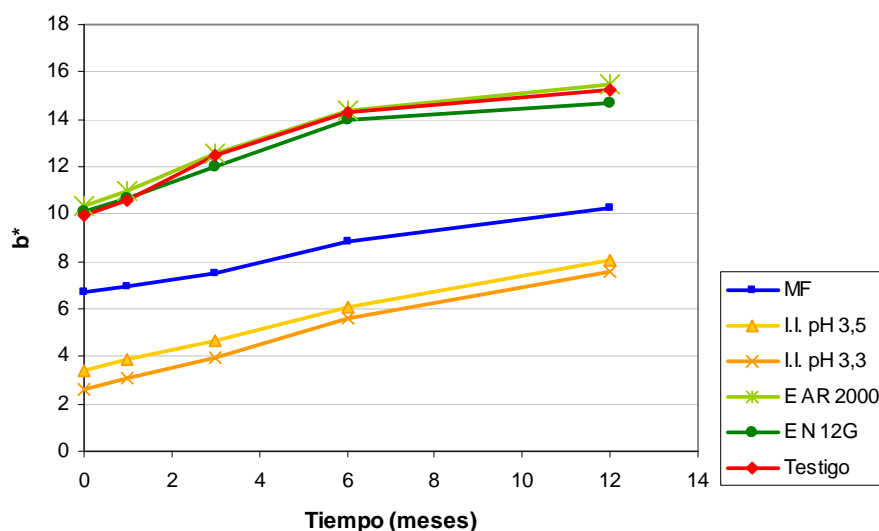


Fig 116. Evolución del parámetro “b*” de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.

En cuanto a las características cromáticas de los vinos, en general se observa un deterioro de las mismas al tiempo que aumenta el tiempo de permanencia en botella. De este modo, se registra un aumento del tinte y un descenso de la intensidad colorante de los vinos en todos los casos. Estos cambios son más evidentes durante los seis primeros meses tras el embotellado.

En cuanto a las diferencias observadas para las distintas técnicas, los vinos a los que se les adicionó algún preparado enzimático del tipo β -glucosidasa son los que presentan peores características, incluso por debajo del vino testigo. El resto de tratamientos (intercambio iónico y maceración prefermentativa), resultan en vinos con mejores características desde el punto de vista del color, si bien el ajustado a menor pH mediante intercambio iónico es el que presenta el menor valor de tinte, y el obtenido mediante maceración en frío el que presenta una intensidad colorante más elevada. Así, las mejoras obtenidas a fin de fermentación

mediante el empleo de estas dos técnicas, se mantienen a lo largo del tiempo durante la permanencia en botella de los vinos.

En cuanto a las coordenadas CIELab, no hacen más que confirmar los resultados obtenidos mediante las medidas del tinte y la intensidad colorante, destacando la gran diferencia registrada en el parámetro L para los vinos de maceración en frío con respecto a los demás (relacionado con la intensidad colorante). Los valores obtenidos para las coordenadas a^* y b^* en los vinos de intercambio iónico ajustados a menor pH hacen que éstos sean sensiblemente mejores que el resto, desde el punto de vista del color.

IV.3.2. Evolución de la fracción aromática de los vinos durante la conservación en botella.

Para estudiar el efecto que tiene la conservación en botella sobre el aroma de los vinos, vamos a estudiar primero su evolución en el vino testigo. El primer aspecto a destacar es la aparición, a lo largo de las muestras recogidas en el tiempo, de nuevos compuestos aromáticos no detectados con anterioridad. Estos compuestos son, fundamentalmente, terpenos con un mayor estado de oxidación, dioles, y ciertos norisoprenoides que pueden proceder de la modificación de los existentes previamente. Todos ellos aparecen recogidos en la Tabla 38. Las concentraciones determinadas en el vino testigo para estos y todos los demás compuestos estudiados en los anteriores capítulos, se encuentran en el Anexo V.

COMPUESTO	DESCRIPTOR AROMÁTICO	UMBRAL DE PERCEPCIÓN (µg/L)
TERPENOS Y DERIVADOS		
Myrcenol	Lima, bergamota	
p-ment-1-en-7,8-diol	Mentolado	
8-hidroxilinalool	Terroso	
Oxido de nerol	Flor madura, evolucionada	
NORISOPRENOIDES		
3-hidroxi-7,8-dihidro-β-ionona	Melocotón maduro	
Vitispirano	Especiado, maderizado	800*(1)
Actinidiol I y II	Cítrico (I), eucalipto (II)	Sin definir (2)
TDN (1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftaleno)	Keroseno	20(3)

(1) Eggers et al. (2006). Am. J. Enol. Vitic. 57, 226-232; (2) Mendes-Pinto, M. (2009). Archives of Biochemistry and Biophysics 483, 236-245; (3) Simpson, R.F. (1978). Chem. Ind. 1, 37.

Tabla 38. Compuestos aromáticos generados durante el envejecimiento en botella y determinados en los vinos.

En relación a los fenómenos observados en la evolución del aroma de los vinos testigo embotellados, podemos resaltar los siguientes:

- Un aumento moderado de los alcoholes C6. Entre los aldehídos, aumenta el hexanal, y disminuyen los sucesivos hasta el nonanal. El acetaldehído y benzaldehído aumentan con el tiempo de envejecimiento, pero siempre muy por debajo de su umbral de percepción.
- Un aumento de la mayoría de los derivados fenólicos, en concreto, el alcohol bencílico, el eugenol, el guaiacol y la vainillina.

- Una modificación del contenido en terpenos, en la que algunos de ellos aumentan discretamente, otros disminuyen o desaparecen, y aparecen otros nuevos. Es posible que esto se deba a la evolución de algunos de los presentes inicialmente, unido a la progresiva liberación de algunos de los precursores glicosilados.
- Un descenso considerable en el contenido en β -damascenona y β -ionona a lo largo del tiempo, y la aparición de otros compuestos norisoprenoides, como el vitispirano, actinidiol y TDN.
- Una modificación del contenido en ésteres, que podemos dividir en dos grupos: por una parte, un descenso significativo en los acetatos y los ésteres etílicos de cadena lineal, como el acetato de isoamilo o el hexanoato de etilo, y por otra, un aumento en algunos ésteres etílicos ramificados, como el 2 y el 3-metil butirato de etilo (isovalerato de etilo).

Para estudiar el efecto que las distintas técnicas pudieran tener sobre esta evolución, se han determinado los mismos compuestos en todos los vinos obtenidos, también recogidos en el Anexo V. Para la discusión de estos resultados, en esta ocasión, se han representado los grupos de compuestos que tienen una evolución más marcada a lo largo del tiempo, para todas las tecnologías estudiadas. En concreto, los alcoholes C6, el feniletanol y el alcohol bencílico, el actetaldehído y benzaldehído, dos grupos de terpenos, denominados como A y B, dos de norisoprenoides, A y B, un grupo de fenoles volátiles (eugenol, guaiacol y vainillina), dos de ésteres, A y B, y el succinato de dietilo (Fig. 117 a 129).

El grupo denominado como “Terpenos A”, comprende la mayoría de los terpenos presentes inicialmente en la uva y los vinos testigo: citronellol, geraniol, α -terpineol, limoneno, p-mentenol y eucaliptol. El denominado como “Terpenos B”, comprende terpenos de mayor estado de oxidación, dioles y otros generados a partir de los primeros durante el envejecimiento en botella, es decir, terpenos más evolucionados: oxido e hidróxido de linalool; 2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol (hotrienol); 2-metil-6-metilen-2,7-octadien-1-ol (mircenol); p-ment-1-en-7,8-diol y farnesol.

De la misma manera, en el grupo “Norisoprenoides A” se encuentran recogidos los presentes inicialmente, es decir, la β -damascenona y la β -ionona, y en el denominado como “Norisoprenoides B”, los que aparecen durante el envejecimiento en botella, y que están asociados a estructuras y aromas más evolucionados, como la 3-hidroxi-7,8-dihidro-b-ionona, vitispirano, actinidiol y TDN (1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftaleno).

En el grupo “Ésteres A”, se engloban los ésteres etílicos de cadena lineal y los acetatos, que disminuyen a lo largo de la permanencia en botella, es decir, pentanoato, hexanoato, heptanoato, octanoato y decanoato de etilo, vainillato de etilo, y acetato de isoamilo y de feniletilo. Dentro de los “Ésteres B” se encuentran recogidos los ésteres etílicos de cadena ramificada: isobutirato, 2-metil butirato, isovalerato, y 4-metil pentanoato de etilo.

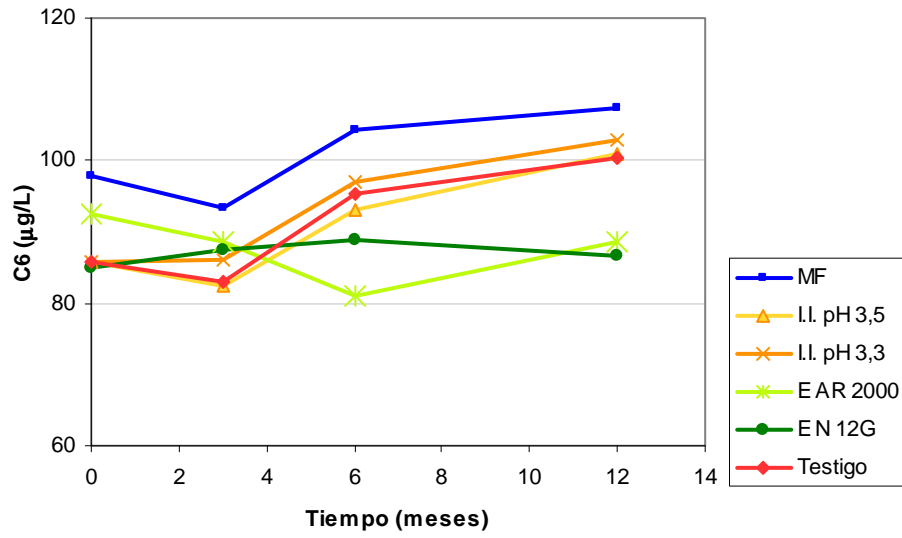


Fig 117. Evolución de los alcoholes C6 de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.

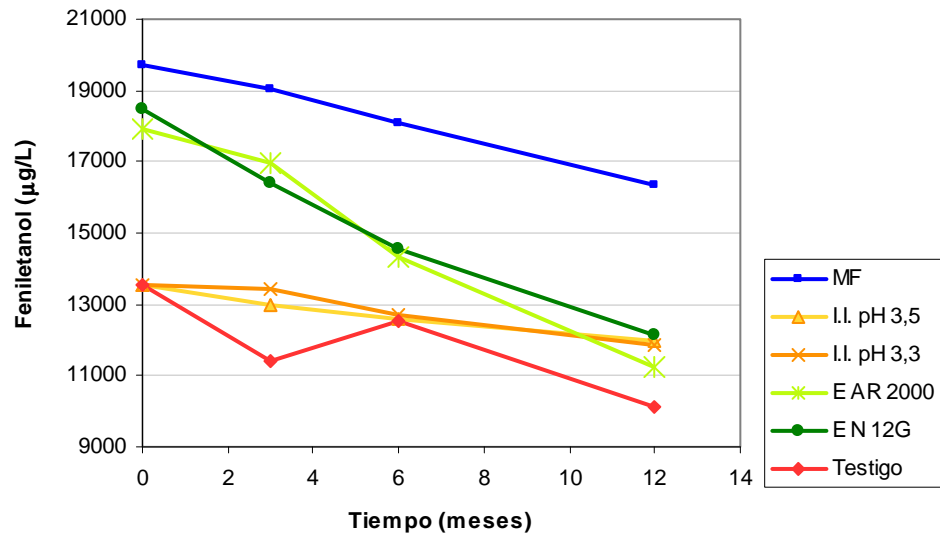


Fig 118. Evolución del alcohol de feniletanol de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.

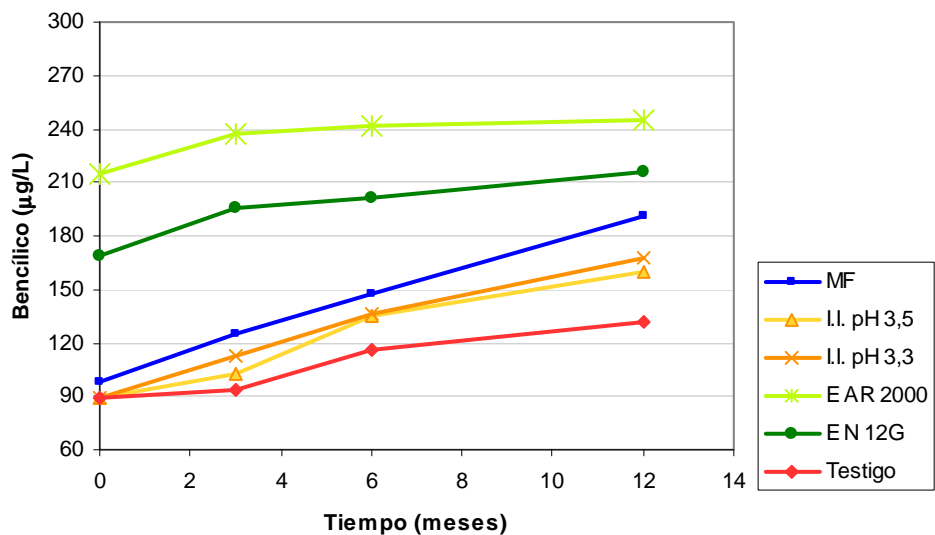


Fig 119. Evolución del alcohol bencílico de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.

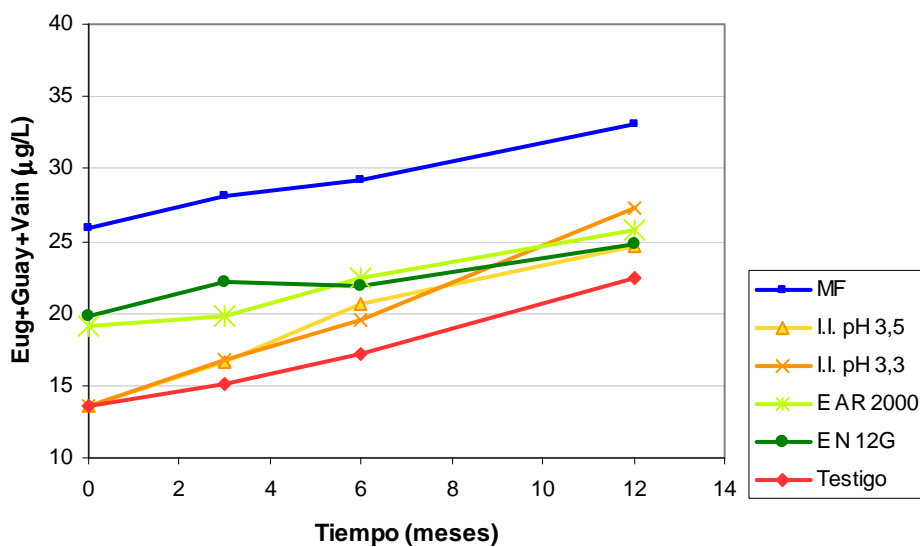


Fig 120. Evolución de los fenoles volátiles de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.

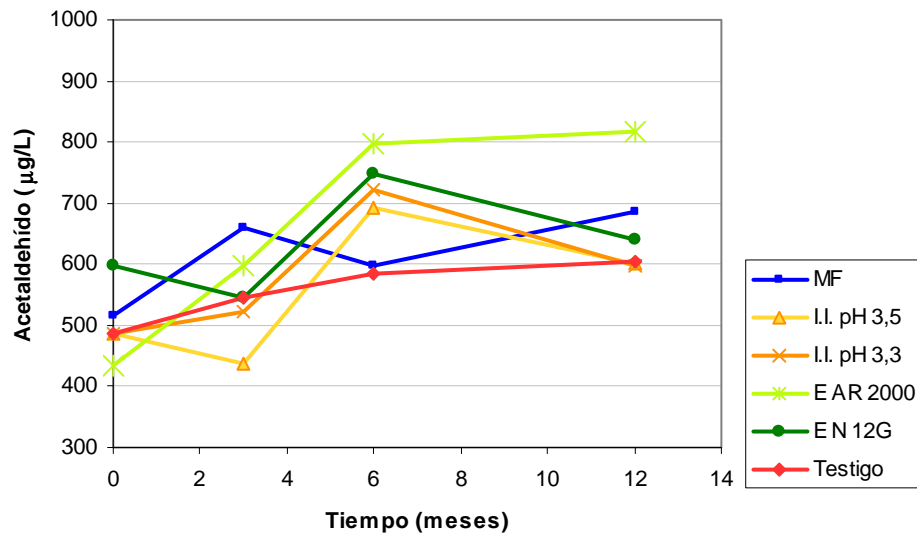


Fig 121. Evolución del acetaldehído de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.

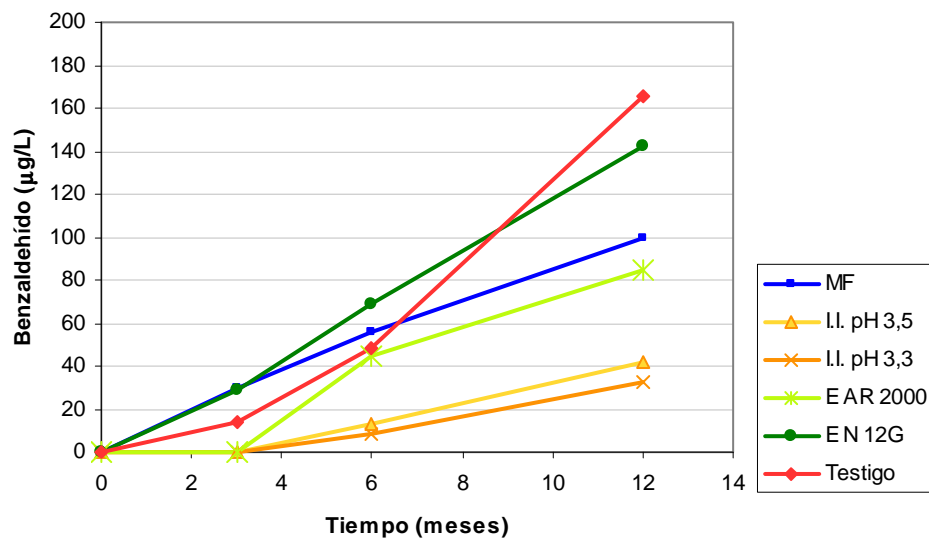


Fig 122. Evolución del benzaldehído de los vinos durante los 12 meses de permanencia en botella.

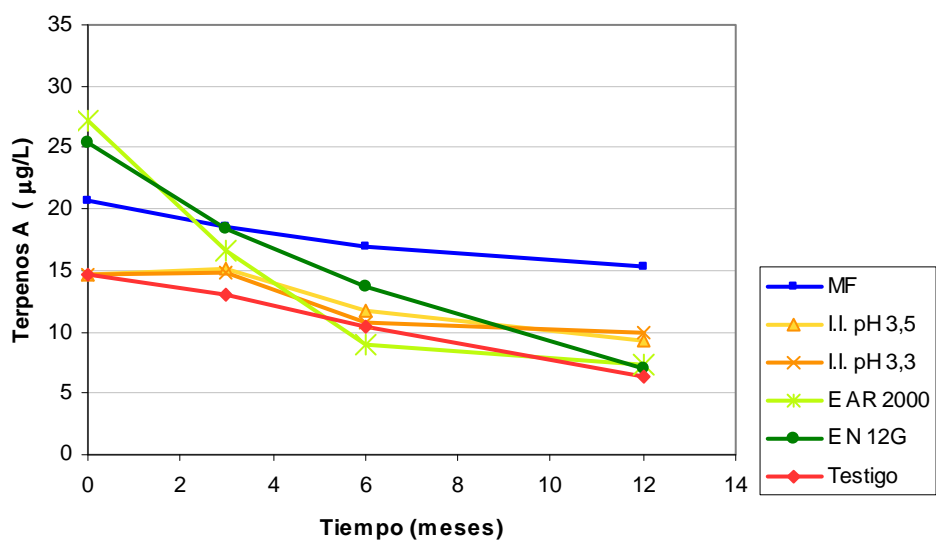


Fig 123. Evolución del grupo de terpenos denominado como “Terpenos A” durante los 12 meses de permanencia en botella.

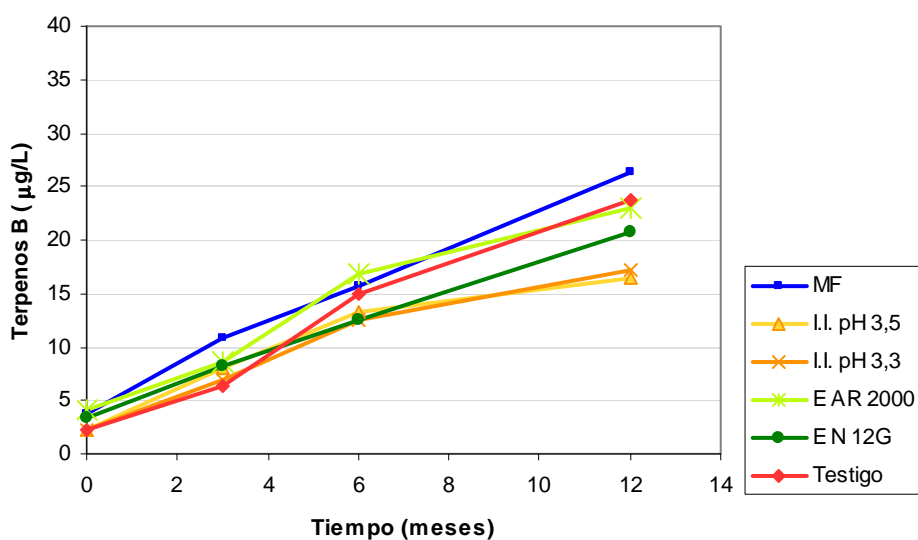


Fig 124. Evolución del grupo de terpenos denominado como “Terpenos B” durante los 12 meses de permanencia en botella.

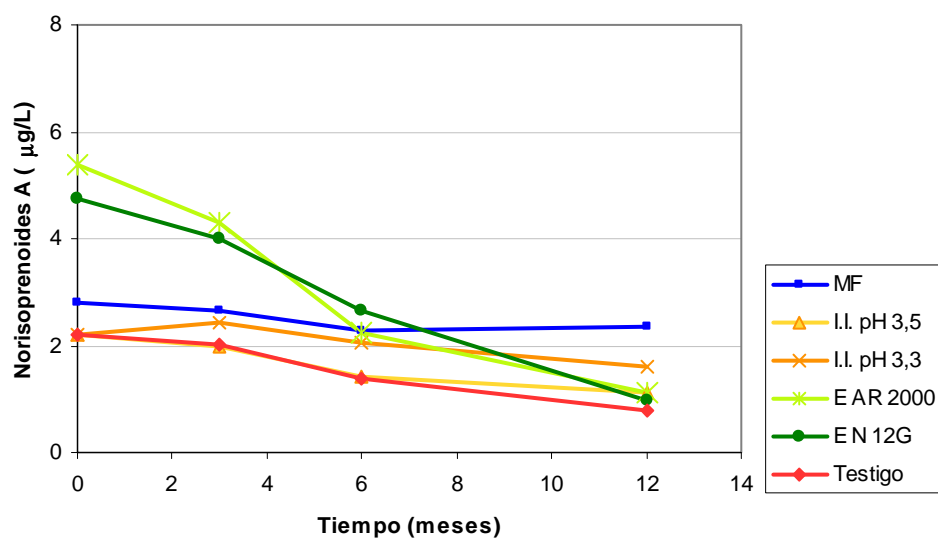


Fig 125. Evolución del grupo de norisoprenoides denominado como “Norisoprenoides A” durante los 12 meses de permanencia en botella.

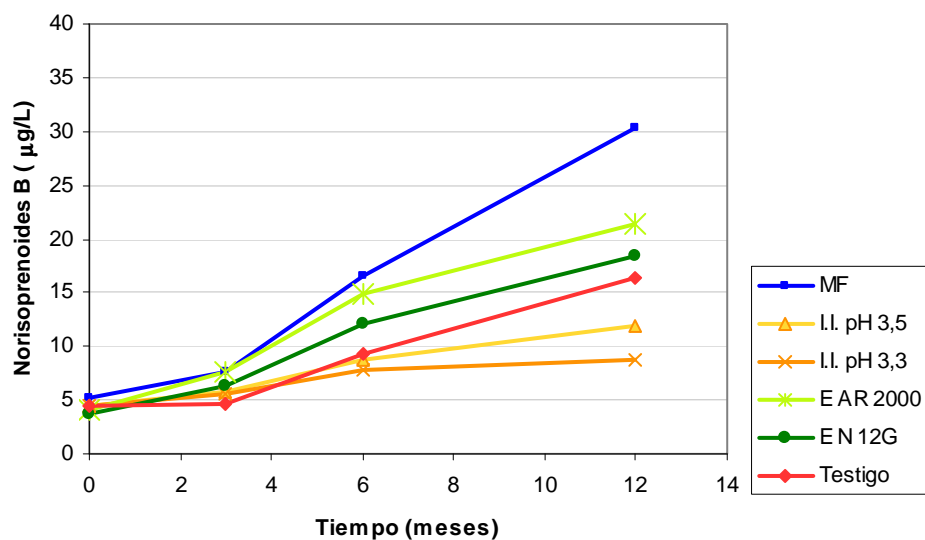


Fig 126. Evolución del grupo de norisoprenoides denominado como “Norisoprenoides B” durante los 12 meses de permanencia en botella.

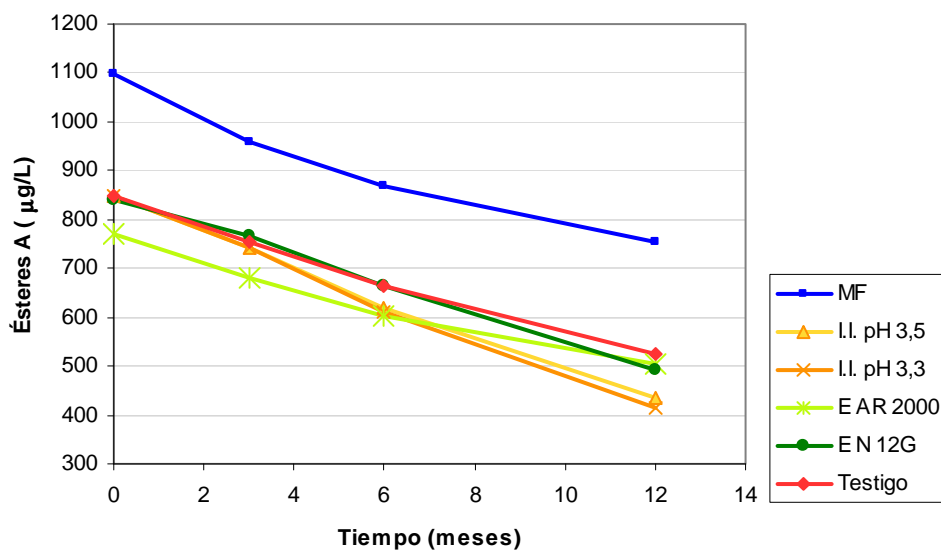


Fig 127. Evolución del grupo de ésteres denominado como “Ésteres A” durante los 12 meses de permanencia en botella.

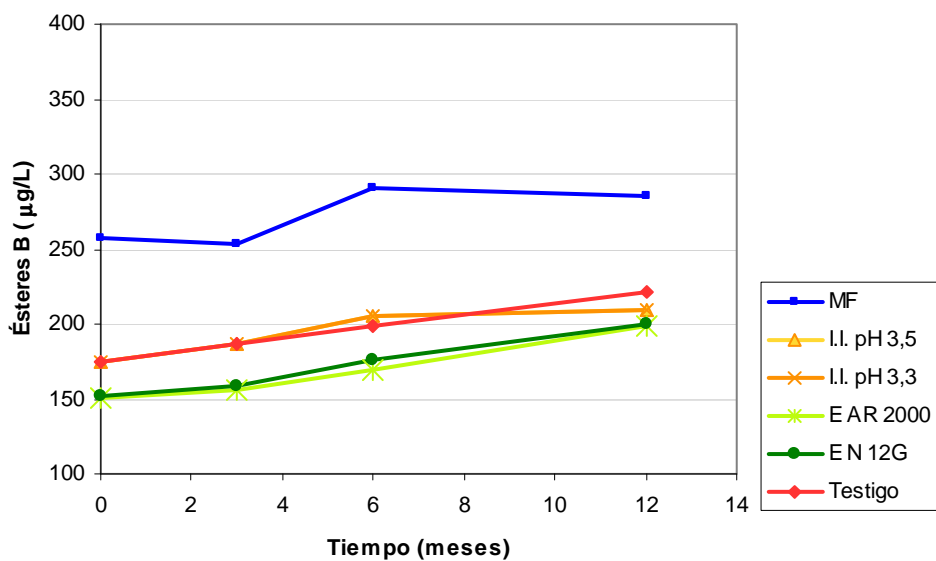


Fig 128. Evolución del grupo de ésteres denominado como “Ésteres B” durante los 12 meses de permanencia en botella.

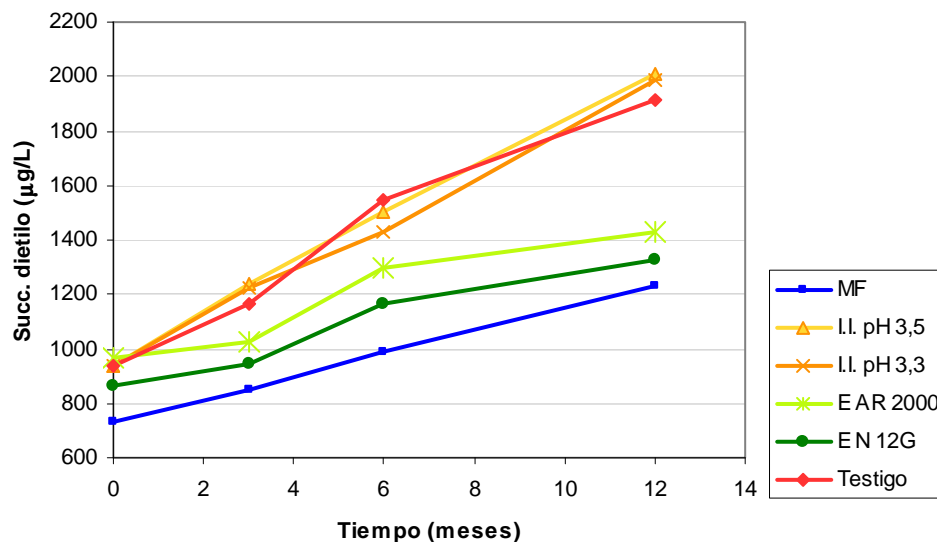


Fig 129. Evolución del succinato de dietilo durante los 12 meses de permanencia en botella.

Si observamos la evolución de los distintos grupos de compuestos en los vinos obtenidos mediante maceración en frío, podemos comprobar cómo todos ellos aparecen siempre en mayor cantidad que en el vino testigo, excepto en el caso del benzaldehído y el succinato de dietilo. Además de que estos vinos parten de concentraciones más elevadas, la velocidad de producción de ciertos compuestos es más elevada, como en el caso del alcohol bencílico o de los norisoprenoides “B”. Por otra parte, la desaparición de otros compuestos como los terpenos y los norisoprenoides “A” es más reducida. Esto puede deberse, en general, a que estos vinos presentan mayores concentraciones de compuestos glicosilados procedentes de la etapa de maceración prefermentativa, que se van liberando durante la conservación en botella.

En resumen, la maceración en frío hace que los vinos así elaborados sean más ricos en compuestos aromáticos en general, y que esta diferencia se conserve o incluso aumente durante el período de conservación en botella con respecto al vino testigo.

Con respecto a la técnica de intercambio iónico prefermentativo, una vez finalizada la fermentación, no se encontraron diferencias desde el punto de vista aromático entre el testigo, y los vinos así elaborados (pH 3,3 y pH 3,5). No obstante, es posible que el pH afecte a las reacciones que tienen lugar durante la crianza en botella, pudiendo originar las diferencias que se detectan en algunos casos al final de dicha etapa.

Así, podemos observar cómo las diferencias más significativas que se producen en la evolución del aroma de los vinos tratados mediante esta técnica con respecto al testigo son un aumento en el contenido de ácido bencílico y fenoles volátiles, un descenso en la velocidad de desaparición de terpenos y norisoprenoides tipo “A”, y también en la producción de terpenos y norisoprenoides tipo “B”. También se observa una desaparición más rápida de los ésteres de tipo “A”. Este descenso acelerado puede ser debido a una mayor actividad hidrolítica debido al menor pH de los vinos. El aumento en alcohol bencílico y fenoles volátiles, así como el descenso menos acusado en terpenos y norisoprenoides tipo “A”, puede ser atribuido a la rápida liberación de compuestos glicosilados con respecto al testigo por los bajos valores de pH (mayor actividad hidrolítica), unido a la velocidad más lenta de aparición de terpenos y norisoprenoides “B” a partir de ellos debido al efecto protector frente a la oxidación a pHs más bajos. Por la misma razón, también se genera menor cantidad de acetaldehído.

En resumen, parece que la técnica de intercambio iónico acelera los procesos hidrolíticos debido al descenso del pH. Además, se produce un efecto protector sobre la oxidación probablemente debido a la reducción en el contenido en metales, apareciendo menor cantidad de los compuestos más evolucionados. Todo esto genera, por una parte, una mejor conservación de los aromas varietales, y por otra, una pérdida más acelerada de los aromas afrutados y frescos generados durante la fermentación (procedentes en su mayor parte de los ésteres).

Si finalmente estudiamos los vinos elaborados con adición de enzimas de tipo β -glucosidasa, vemos cómo las diferencias más significativas obtenidas en los vinos recién

terminados casi se igualan con respecto al vino testigo al final de proceso de conservación. Dichas diferencias correspondían fundamentalmente a un aumento en el contenido en terpenos y norisoprenoides. No obstante, la menor cantidad de esteres que presentaban estos vinos, se sigue manteniendo hasta el final. Además, se genera menor cantidad de succinato de dietilo y benzaldehído, y mayor cantidad de acetaldehído, en especial en el caso del preparado enzimático comercial AR 2000.

IV.3.3. Valoración de los vinos durante la conservación en botella.

Por último, se realizaron análisis sensoriales de los vinos a los 3 y 6 meses de permanecer en botella, a fin de compararlos con los obtenidos en los vinos recién terminados, y establecer diferencias entre las técnicas empleadas. En la figura 130 podemos observar la cata inicial de los vinos obtenidos con cada una de las tecnologías estudiadas, y en las figuras 131 y 132 las realizadas a los 3 y 6 meses tras el embotellado.

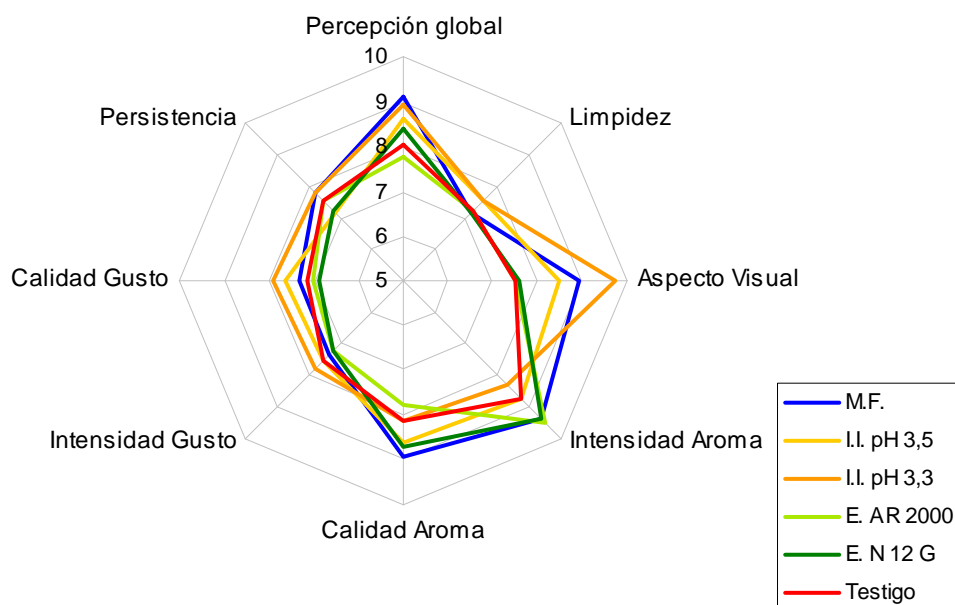


Fig 130. Análisis sensorial de los distintos vinos tras el embotellado.

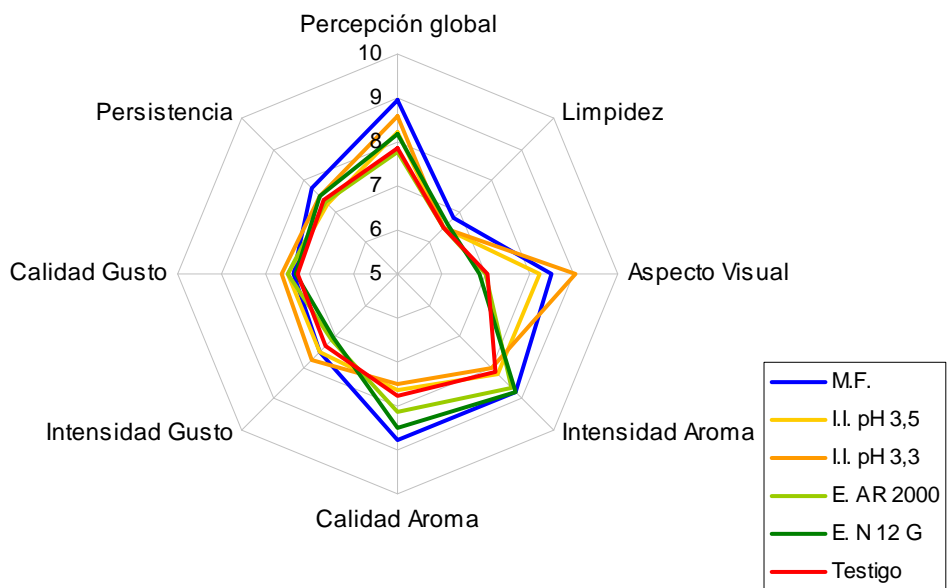


Fig 131. Análisis sensorial de los distintos vinos tras 3 meses de permanencia en botella.

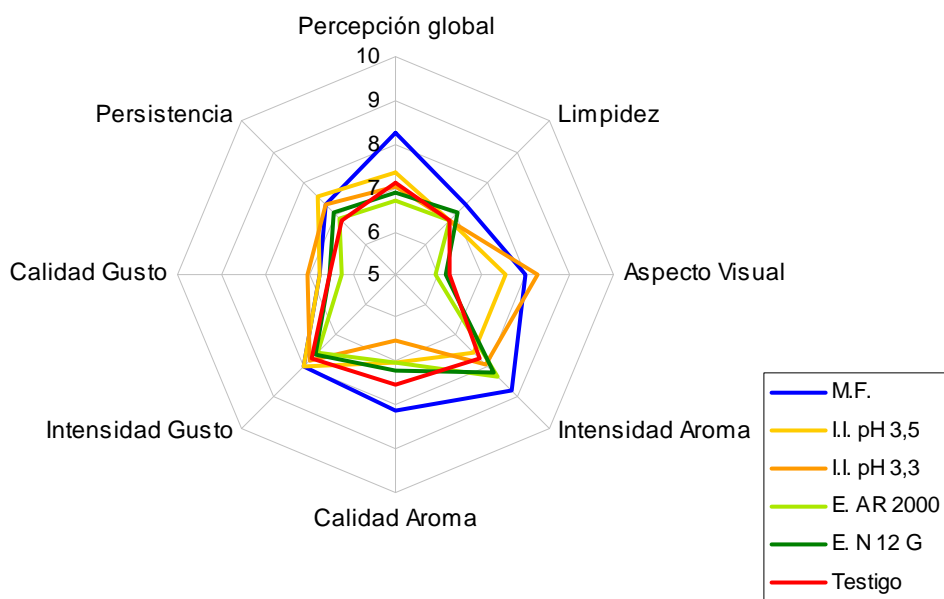


Fig 132. Análisis sensorial de los distintos vinos tras 6 meses de permanencia en botella.

Como ya se había comentado con anterioridad, los vinos con maceración en frío y los tratados mediante intercambio iónico fueron mejor valorados que el testigo, recién embotellados. Los primeros debido fundamentalmente a su aroma y color, y los segundos casi exclusivamente al color. Los elaborados mediante adición de enzimas no presentaban una preferencia tan clara, y sólo uno de ellos era mejor valorado que el testigo, debido a su mayor intensidad y calidad aromática. Una vez embotellados los vinos, y a lo largo de su permanencia en botella, estas preferencias pueden ir cambiando debido a las modificaciones que hemos visto que se producen durante este período.

Así, en los vinos de maceración en frío, podemos observar cómo las diferencias iniciales permanecen en el tiempo e incluso pueden aumentar, hasta que, pasados 6 meses de su estancia en botella, los vinos obtenidos mediante esta tecnología destacan por encima del resto de una manera significativa. Por otra parte, en los vinos tratados mediante intercambio iónico, se observa cómo las preferencias en cuanto al color siguen siendo claras, pero su evaluación con respecto al aroma va empeorando a lo largo del tiempo. En consecuencia, transcurridos 6 meses tras el embotellado, se observa una diferencia significativa en este aspecto en los vinos de menor pH, que hace que, a pesar del mejor aspecto visual, la percepción global de estos vinos se califica ligeramente por debajo de la del testigo. Finalmene, algo parecido ocurre con los vinos a los que se les adicionó algún preparado enzimático comercial. Al ir descendiendo la diferencia que presentaban en el aspecto aromático con respecto al testigo, su puntuación global va bajando hasta que, a los 6 meses, ambos preparados se califican ligeramente por debajo del vino testigo.

V. CONCLUSIONES

Sobre la maduración:

- 1ª) Se han establecido criterios eficaces para decidir el momento óptimo de vendimia de distintas variedades de uva tinta, en la zona de clima cálido del Marco del jerez.
- 2ª) Se definen tres índices de maduración: un índice de madurez industrial basado en el °Be y la acidez total del mosto; otro de madurez fenólica, basado en la intensidad colorante y el tinte; y finalmente un índice de madurez aromática, basado en el contenido del mosto en terpenos, norisoprenoides, fenoles volátiles y compuestos C6.
- 3ª) Se ha podido comprobar estadísticamente que, en la zona del Marco del jerez, es posible conjugar los tres aspectos estudiados para optimizar la fecha de vendimia. El análisis de factores por componentes principales conduce a tres factores que avalan de forma general los índices de maduración propuestos.

Sobre la técnica de maceración en frío:

- 1ª) La maceración en frío prefermentativa no afecta significativamente a las características generales de los mostos. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran un incremento en el contenido en el IPT, antocianos y taninos, lo que trae como consecuencia una mejora de las características cromáticas de los vinos.
- 2ª) Se produce un incremento importante en el contenido en compuestos aromáticos de los vinos sometidos a maceración en frío, lo que hace que aumenten los valores de aroma (VAO) para muchos de los compuestos estudiados y, por tanto, su percepción organoléptica.

- 3^a) Los resultados anteriores hacen que los vinos obtenidos mediante esta técnica sean en todos los casos mejor valorados que los testigos. Así, la aplicación de esta tecnología podría suponer una mejora importante en la calidad de los vinos tintos elaborados en zonas de clima cálido.

Sobre la técnica de intercambio iónico:

- 1^a) El intercambio iónico con resinas tipo catiónico fuerte, tanto prefermentativo como postfermentativo, supone un tratamiento eficaz para la corrección del pH de mostos y vinos en zonas de clima cálido, en las que los mostos se caracterizan por su escasa acidez.
- 2^a) Mediante la aplicación de esta técnica, se produce una ligera disminución de antocianos, y taninos, menos significativa en el caso del tratamiento prefermentativo. No obstante, las características cromáticas de mostos y vinos mejoran con el tratamiento debido fundamentalmente a la bajada del pH.
- 3^a) La tecnología estudiada no modifica el perfil aromático de los vinos obtenidos. No obstante, debido a la mejora del color, estos son mejor valorados en el análisis sensorial. Además, mejora considerablemente la estabilidad tartárica y oxidativa de los mismos.

Sobre la técnica de adición de enzimas:

- 1^a) La adición de preparados enzimáticos comerciales con actividad principal β -glucosidasa no afecta significativamente a los parámetros generales de los vinos tratados. Sin embargo, se produce un ligero descenso en el contenido en antocianos, debido a su actividad antocianasa. Esto trae como consecuencia un ligero deterioro de las características cromáticas de los vinos.

- 2ª) La adición de este tipo de enzimas produce un aumento en el contenido aromático de los vinos. Esto se debe al aumento producido en alcoholes, derivados fenólicos, terpenos y norisoprenoides libres que anteriormente se encontraban glicosilados. No obstante, se produce de forma paralela un descenso en el contenido en ésteres, lo que unido a los pequeños cambios sufridos en el color y el aspecto gustativo, hace que no se muestre una preferencia clara por ellos en el análisis sensorial.
- 3ª) Por tanto, es importante seleccionar un preparado enzimático que, además de una elevada actividad glicosidasa, no presente actividad esterasa ni antocianasa. Además, es necesario estudiar a fondo sus efectos sobre el perfil aromático.

Sobre el envejecimiento en botella:

- 1ª) Los cambios más relevantes observados en los vinos, durante su conservación en botella, son un descenso del contenido en polifenoles y una modificación del color. En cuanto al aroma, se observa un descenso en el contenido en ciertos compuestos aromáticos y la aparición de otros nuevos generados a partir de ellos.
- 2ª) Dichos cambios se producen de manera diferente según el tipo de vinificación empleado:
- En el caso de la maceración en frío, las mejoras observadas tras el tratamiento, se mantienen a lo largo del tiempo de permanencia en botella, e incluso pueden aumentar con respecto al vino testigo.
 - En el caso del intercambio iónico las mejoras obtenidas con respecto al color, se mantienen durante la conservación en botella. Sin embargo, los cambios producidos en el aroma no son bien valorados en los análisis sensoriales, lo que induciría a minimizar los plazos de comercialización de estos vinos.

- Finalmente, en el caso de la adición de enzimas, no se observan diferencias significativas en la evolución del color. Sin embargo, los aromas liberados en gran cantidad tras la fermentación, disminuyen rápidamente con el tiempo de permanencia en botella, recomendando igualmente mínimos plazos de comercialización.

VI. ANEXOS.

ANEXO I. Hojas de análisis empleadas en el control de maduración.

Muestra n°

VARIEDAD: _____

FECHA: _____

Notas de Sanidad: _____

Análisis mosto prensa	Unidades	Resultado	Observaciones
Peso Muestra	g		
Volumen Muestra	mL		
pH			
Acidez Total	g/L TH ₂		
° Be			
Ensayo extracción			
N° de Bayas			
Peso muestra	g		
Volumen molturado	mL		
Corrección Etanol	mL		
Corrección SO ₂ (50 g/L)	mL		
IPT			
Antocianos totales	mg/L		
Taninos totales	g/L		
Muestra guardada	Código		

MICROVINIFICACIÓN

Muestra nº

VARIEDAD:

FECHA:

Mosto de partida	Unidades	Resultado	Observaciones
Volumen	mL		
pH / TH ₂ añadido / pH corregido	g/L		
Acidez Total	g/L TH ₂		
Meta añadido / SO ₂ total	mg/L		
Levadura	g/hL		
Vino resultante			
% v/v			
pH / Acidez total vino	g/L TH ₂		
IPT			
Antocianos	mg/L		
Taninos	g/L		

CONTROL DE FERMENTACIÓN

Día	Densidad	Tª (°C)	IPT	Antoc (mg/L)	Taninos (g/L)

Muestra n°**MÉTODO DE GLORIES**

Análisis	Unidades	Resultado	Observaciones
Antocianos pH 1	mg/L		
Antocianos pH 3,2	mg/L		
Taninos pH 3,2	g/L		
Taninos Hollejo	g/L		
Taninos Totales	g/L		
EA%			
MP %			

ANEXO II. Ficha de cata empleada en los análisis sensoriales.

FICHA DE CATA						
Muestra:						Fecha:
	Excelente	Muy bueno	Bueno	Correcto	Insuficiente	Notas
VISTA						
Limpidez	5	4	3	2	1	
Aspecto	10	8	6	4	2	
AROMA						
Intensidad	8	7	6	4	2	
Franqueza	6	5	4	3	2	
Calidad	16	14	12	10	8	
GUSTO						
Intensidad	8	7	6	4	2	
Franqueza	6	5	4	3	2	
Calidad	22	19	16	13	10	
Persistencia	8	7	6	5	4	
★ Puntuación global	11	10	9	8	7	

Tempranillo

	18-jul		25-jul		01-ago	
	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado
C-6 alcoholes y aldehídos						
1-hexanol	112,62 ± 4,51	48,43 ± 2,28	92,93 ± 3,78	38,10 ± 2,59	62,93 ± 4,51	23,29 ± 1,42
trans-2-hexen-1-ol	69,39 ± 3,69	2,46 ± 0,12	54,93 ± 3,02	4,50 ± 0,22	32,93 ± 1,82	2,14 ± 0,14
cis-3-hexen-1-ol	87,92 ± 4,76	37,80 ± 1,54	65,93 ± 4,59	23,01 ± 1,74	51,26 ± 3,33	26,04 ± 1,36
trans-3-hexen-1-ol	48,03 ± 1,96	0,67 ± 0,04	39,28 ± 1,74	0,40 ± 0,03	31,33 ± 2,06	1,88 ± 0,08
Hexanal	53,93 ± 4,11	21,26 ± 1,47	48,94 ± 2,25	23,16 ± 1,47	41,93 ± 2,58	19,26 ± 1,12
T-2-Hexenal	61,28 ± 2,98	33,16 ± 1,48	75,12 ± 4,22	41,95 ± 3,02	79,12 ± 5,55	38,15 ± 2,54
Total	433,17 ± 22,01	143,76 ± 6,93	377,13 ± 19,60	131,12 ± 9,07	299,50 ± 19,85	110,76 ± 6,66
Otros alcoholes y aldehídos						
1-octanol	18,90 ± 1,10	nd	18,35 ± 1,20	nd	16,84 ± 0,94	nd
T-2-Heptenal	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Heptanal	0,42 ± 0,03	nd	0,99 ± 0,07	0,33 ± 0,03	0,75 ± 0,06	0,29 ± 0,03
Octanal	0,13 ± 0,02	nd	0,16 ± 0,02	nd	0,19 ± 0,03	nd
2-Octenal	0,18 ± 0,02	nd	0,20 ± 0,03	nd	0,11 ± 0,02	nd
Nonanal	nd	nd	nd	nd	nd	nd
T-2-Nonenal	0,84 ± 0,06	nd	0,90 ± 0,06	nd	1,72 ± 0,11	0,82 ± 0,06
Total	20,46 ± 1,23	0,00 ± 0,00	20,59 ± 1,38	0,33 ± 0,03	19,62 ± 1,16	1,11 ± 0,09
Derivados fenólicos						
Alcohol feniletílico	23,60 ± 1,74	82,02 ± 3,65	46,37 ± 2,56	173,85 ± 6,59	69,94 ± 4,12	337,10 ± 13,25
Alcohol bencílico	21,94 ± 1,55	161,59 ± 7,45	26,65 ± 1,84	158,05 ± 7,41	32,88 ± 1,89	275,79 ± 11,87
Eugenol	0,61 ± 0,05	1,68 ± 0,12	0,85 ± 0,09	2,03 ± 0,18	0,79 ± 0,05	3,21 ± 0,22
Guaiacol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Vainillina	1,23 ± 0,09	0,23 ± 0,03	1,65 ± 0,15	0,29 ± 0,03	1,43 ± 0,12	0,41 ± 0,04
Total	47,39 ± 3,43	245,53 ± 11,25	75,52 ± 4,64	334,22 ± 14,21	105,04 ± 6,18	616,51 ± 25,38

ANEXO III. Composición aromática de los mostos (µg/L). Evolución durante la maduración.

Tempranillo

	18-jul		25-jul		01-ago	
	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado
Terpenos y derivados						
Citronelol	nd	nd	nd	1,64 ± 0,11	nd	3,84 ± 0,37
trans-Geraniol	1,12 ± 0,08	3,64 ± 0,12	0,72 ± 0,06	3,22 ± 0,15	1,19 ± 0,10	4,56 ± 0,22
α-terpineol	0,36 ± 0,03	1,28 ± 0,09	0,45 ± 0,04	1,19 ± 0,12	0,96 ± 0,08	1,86 ± 0,16
Limoneno	0,91 ± 0,06	3,62 ± 0,19	0,34 ± 0,03	4,00 ± 0,29	0,46 ± 0,03	4,62 ± 0,27
p-ment-1-en-4-ol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Eucaliptol	nd	nd	nd	0,26 ± 0,03	nd	1,28 ± 0,09
Hidroxilinalol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Nerolidol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ac. geránico	3,63 ± 0,15	3,27 ± 0,15	3,29 ± 0,26	4,01 ± 0,36	5,63 ± 0,32	4,97 ± 0,25
Total	6,02 ± 0,32	11,81 ± 0,55	4,80 ± 0,39	14,31 ± 1,06	8,23 ± 0,53	21,14 ± 1,36
Norisoprenoides						
b-Damascenona	nd	1,97 ± 0,14	nd	2,04 ± 0,10	0,37 ± 0,03	5,67 ± 0,32
b-ionona	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ionol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Total	0,00 ± 0,00	1,97 ± 0,14	0,00 ± 0,00	2,04 ± 0,10	0,37 ± 0,03	5,67 ± 0,32

Tempranillo

	08-ago		15-ago		22-ago	
	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado
	C-6 alcoholes y aldehídos					
1-hexanol	73,62 ± 2,99	26,50 ± 1,36	56,95 ± 2,47	22,78 ± 1,74	36,76 ± 1,69	13,97 ± 0,74
trans-2-hexen-1-ol	41,83 ± 2,96	4,48 ± 0,25	27,89 ± 1,33	3,38 ± 0,19	21,29 ± 0,88	nd
cis-3-hexen-1-ol	27,92 ± 1,58	11,70 ± 0,81	16,84 ± 1,07	6,68 ± 2,58	9,19 ± 0,65	3,66 ± 0,21
trans-3-hexen-1-ol	19,92 ± 1,18	nd	11,92 ± 0,68	nd	7,98 ± 0,46	nd
Hexanal	21,83 ± 1,63	11,92 ± 0,48	16,28 ± 0,97	9,21 ± 0,77	14,97 ± 0,93	7,36 ± 0,46
T-2-Hexenal	58,90 ± 2,97	26,10 ± 0,13	42,92 ± 2,36	20,06 ± 1,62	31,33 ± 1,87	12,12 ± 0,69
Total	244,01 ± 13,31	80,69 ± 3,03	172,81 ± 8,88	62,12 ± 6,90	121,52 ± 6,48	37,11 ± 2,10
Otros alcoholes y aldehídos						
1-octanol	19,41 ± 1,15	nd	18,37 ± 0,84	nd	21,12 ± 0,98	nd
T-2-Heptenal	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Heptanal	1,53 ± 0,11	0,46 ± 0,03	1,31 ± 0,08	0,39 ± 0,03	1,15 ± 0,08	0,32 ± 0,03
Octanal	0,53 ± 0,04	nd	0,21 ± 0,03	nd	0,18 ± 0,02	nd
2-Octenal	0,26 ± 0,03	nd	0,14 ± 0,02	nd	0,28 ± 0,03	nd
Nonanal	nd	nd	nd	nd	nd	nd
T-2-Nonenal	3,92 ± 0,25	1,26 ± 0,08	1,17 ± 0,07	0,53 ± 0,03	1,57 ± 0,11	nd
Total	25,65 ± 0,00	1,73 ± 0,11	21,21 ± 1,04	0,92 ± 0,06	24,29 ± 1,22	0,32 ± 0,03
Derivados fenólicos						
Alcohol feniletilo	94,87 ± 4,51	329,56 ± 14,23	83,39 ± 6,23	365,59 ± 15,79	72,85 ± 4,78	312,08 ± 10,85
Alcohol bencílico	41,28 ± 2,36	263,55 ± 11,54	45,83 ± 1,94	383,76 ± 17,32	47,19 ± 3,11	374,53 ± 9,26
Eugenol	1,52 ± 0,11	4,28 ± 0,34	3,16 ± 0,24	4,86 ± 0,36	1,32 ± 0,12	3,09 ± 0,25
Guaiacol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Vainillina	2,08 ± 0,18	0,39 ± 0,03	1,69 ± 0,11	0,46 ± 0,05	1,23 ± 0,09	0,39 ± 0,03
Total	139,75 ± 7,16	597,78 ± 26,14	134,07 ± 8,52	754,67 ± 33,52	122,59 ± 8,10	690,08 ± 20,39

Tempranillo						
	08-ago		15-ago		22-ago	
	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado
Terpenos y derivados						
Citronelol	nd	2,56 ± 0,11	nd	3,52 ± 0,25	nd	2,11 ± 0,19
trans-Geraniol	1,23 ± 0,08	8,03 ± 0,47	1,53 ± 0,07	8,35 ± 0,36	1,39 ± 0,08	4,26 ± 0,21
a-terpineol	0,85 ± 0,07	2,11 ± 0,16	1,20 ± 0,11	4,52 ± 0,41	0,65 ± 0,06	3,76 ± 0,32
Limoneno	0,10 ± 0,01	6,00 ± 0,41	0,70 ± 0,04	6,75 ± 0,47	0,56 ± 0,04	5,97 ± 0,25
p-ment-1-en-4-ol	0,32 ± 0,03	nd	nd	nd	nd	nd
Eucaliptol	nd	1,93 ± 0,10	nd	2,18 ± 0,14	nd	1,39 ± 0,07
Hidroxilinalol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Nerolidol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ac. geránico	11,32 ± 0,09	13,43 ± 0,84	9,55 ± 0,48	12,13 ± 0,09	11,97 ± 0,93	12,67 ± 0,83
Total	13,82 ± 0,28	34,06 ± 2,09	12,99 ± 0,70	37,46 ± 1,72	14,56 ± 1,11	30,16 ± 1,87
Norisoprenoides						
b-Damascenona	0,56 ± 0,04	4,74 ± 0,15	2,97 ± 0,18	11,62 ± 0,76	2,30 ± 0,12	9,03 ± 0,53
b-ionona	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ionol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Total	0,56 ± 0,04	4,74 ± 0,15	2,97 ± 0,18	11,62 ± 0,76	2,30 ± 0,12	9,03 ± 0,53

Tempranillo				
	29-ago		06-sep	
	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado
C-6 alcoholes y aldehídos				
1-hexanol	30,45 ± 1,48	11,88 ± 0,55	18,62 ± 0,94	7,26 ± 0,21
trans-2-hexen-1-ol	13,90 ± 0,96	nd	16,91 ± 1,07	nd
cis-3-hexen-1-ol	3,83 ± 0,19	0,88 ± 0,06	1,98 ± 0,13	0,51 ± 0,04
trans-3-hexen-1-ol	2,48 ± 0,11	nd	0,98 ± 0,07	nd
Hexanal	11,02 ± 0,71	3,16 ± 0,19	6,12 ± 0,32	1,92 ± 0,11
T-2-Hexenal	17,03 ± 1,13	8,59 ± 0,46	16,32 ± 1,14	7,30 ± 0,58
Total	78,71 ± 4,58	24,50 ± 1,26	60,93 ± 3,67	16,99 ± 0,94
Otros alcoholes y aldehídos				
1-octanol	16,60 ± 1,06	nd	17,07 ± 1,11	nd
T-2-Heptenal	nd	nd	nd	nd
Heptanal	0,76 ± 0,05	0,25 ± 0,02	0,52 ± 0,03	nd
Octanal	0,26 ± 0,02	nd	nd	nd
2-Octenal	0,23 ± 0,03	nd	0,26 ± 0,03	nd
Nonanal	nd	nd	nd	nd
T-2-Nonenal	1,54 ± 0,10	0,63 ± 0,05	1,22 ± 0,08	0,43 ± 0,03
Total	17,85 ± 1,16	0,25 ± 0,02	17,85 ± 1,17	0,00 ± 0,00
Derivados fenólicos				
Alcohol feniletilo	98,14 ± 5,62	308,47 ± 16,31	86,14 ± 3,96	282,06 ± 14,23
Alcohol bencílico	43,29 ± 2,01	405,82 ± 17,45	39,72 ± 1,63	315,29 ± 12,31
Eugenol	0,99 ± 0,06	1,86 ± 0,13	0,52 ± 0,05	1,26 ± 0,10
Guaiacol	nd	nd	nd	nd
Vainillina	1,29 ± 0,13	0,31 ± 0,04	0,96 ± 0,07	0,32 ± 0,03
Total	143,71 ± 7,82	716,46 ± 33,93	127,35 ± 5,71	598,93 ± 26,67

Tempranillo				
	29-ago		06-sep	
	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado
Terpenos y derivados				
Citronelol	nd	2,39 ± 0,11	nd	1,67 ± 0,11
trans-Geraniol	0,97 ± 0,06	3,29 ± 0,18	1,01 ± 0,07	3,70 ± 0,19
a-terpineol	0,61 ± 0,05	2,51 ± 0,24	nd	1,96 ± 0,13
Limoneno	0,99 ± 0,07	6,10 ± 0,38	0,18 ± 0,02	5,12 ± 0,29
p-ment-1-en-4-ol	nd	nd	nd	nd
Eucaliptol	nd	0,82 ± 0,04	nd	0,46 ± 0,03
Hidroxilinalol	nd	nd	nd	nd
2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol	nd	nd	nd	nd
Nerolidol	nd	nd	nd	nd
Ac. geránico	7,62 ± 0,46	6,94 ± 0,36	5,36 ± 0,38	3,64 ± 0,26
Total	10,19 ± 0,64	22,04 ± 1,31	6,54 ± 0,47	16,55 ± 1,01
Norisoprenoides				
b-Damascenona	2,65 ± 0,09	6,31 ± 0,25	1,65 ± 0,07	7,01 ± 0,51
b-ionona	nd	nd	nd	nd
ionol	nd	nd	nd	nd
Total	2,65 ± 0,09	6,31 ± 0,25	1,65 ± 0,07	7,01 ± 0,51

Syrah

	20-jul		27-jul		3-ago	
	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado
C-6 alcoholes y aldehídos						
1-hexanol	48,28 ± 0,40	10,14 ± 0,08	43,58 ± 3,65	6,97 ± 0,52	56,69 ± 4,87	5,10 ± 0,43
trans-2-hexen-1-ol	47,93 ± 0,36	5,27 ± 0,03	38,93 ± 2,96	3,50 ± 0,28	31,94 ± 2,29	1,74 ± 0,12
cis-3-hexen-1-ol	35,36 ± 0,21	17,33 ± 1,00	42,10 ± 2,68	21,86 ± 1,79	22,10 ± 2,08	7,27 ± 0,41
trans-3-hexen-1-ol	9,93 ± 0,04	0,91 ± 0,07	7,93 ± 0,81	nd	5,93 ± 0,46	1,14 ± 0,08
Hexanal	33,20 ± 0,19	4,56 ± 0,31	27,19 ± 0,11	3,62 ± 0,22	31,28 ± 2,66	2,98 ± 0,20
T-2-Hexenal	0,92 ± 0,07	nd	1,86 ± 0,10	nd	nd	nd
Total	175,60 ± 1,27	38,21 ± 1,49	161,59 ± 10,31	35,96 ± 2,81	147,94 ± 12,36	18,23 ± 1,24
Otros alcoholes y aldehídos						
1-octanol	2,25 ± 0,18	nd	5,66 ± 0,35	nd	19,72 ± 1,41	0,89 ± 0,07
T-2-Heptenal	0,68 ± 0,05	nd	0,72 ± 0,05	nd	2,24 ± 0,16	nd
Heptanal	0,87 ± 0,04	nd	0,23 ± 0,03	nd	1,27 ± 0,08	nd
Octanal	nd	0,94 ± 0,04	nd	1,73 ± 0,09	0,65 ± 0,05	1,90 ± 0,11
2-Octenal	0,17 ± 0,03	nd	nd	nd	0,50 ± 0,04	0,30 ± 0,03
Nonanal	0,19 ± 0,03	nd	0,17 ± 0,03	nd	0,51 ± 0,04	nd
T-2-Nonenal	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Total	4,16 ± 0,33	0,94 ± 0,04	6,78 ± 0,46	1,73 ± 0,09	24,88 ± 1,78	3,09 ± 0,21
Derivados fenólicos						
Alcohol feniletílico	16,64 ± 1,01	33,76 ± 2,20	12,96 ± 0,86	28,28 ± 1,24	32,47 ± 1,95	57,90 ± 3,21
Alcohol bencílico	49,83 ± 2,63	517,21 ± 20,41	54,83 ± 2,54	399,90 ± 18,13	75,84 ± 4,56	703,03 ± 26,95
Eugenol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Guaiacol	2,36 ± 0,21	9,63 ± 0,87	4,99 ± 0,41	17,32 ± 1,45	8,51 ± 0,71	32,33 ± 3,32
Vainillina	1,25 ± 0,11	0,96 ± 0,06	3,21 ± 0,20	1,85 ± 0,19	5,63 ± 0,52	2,69 ± 0,21
Total	70,08 ± 3,96	561,55 ± 23,54	75,99 ± 4,01	447,34 ± 21,01	122,45 ± 7,74	795,94 ± 33,69

Syrah

	20-jul		27-jul		3-ago	
	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado
	Terpenos y derivados					
Citronelol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
trans-Geraniol	nd	1,64 ± 0,10	1,50 ± 0,10	4,26 ± 0,23	2,64 ± 0,18	3,00 ± 0,19
a-terpineol	nd	1,36 ± 0,12	0,69 ± 0,07	2,56 ± 0,21	0,98 ± 0,08	3,19 ± 0,26
Limoneno	0,44 ± 0,03	2,36 ± 0,12	0,53 ± 0,04	4,62 ± 0,19	0,87 ± 0,05	5,63 ± 0,35
p-ment-1-en-4-ol	nd	1,01 ± 0,08	nd	1,17 ± 0,06	nd	3,76 ± 0,26
Eucaliptol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Hidroxiinalol	nd	2,32 ± 0,14	nd	1,00 ± 0,07	nd	4,52 ± 0,31
2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol	nd	3,66 ± 0,21	nd	3,63 ± 0,11	nd	5,75 ± 0,34
Nerolidol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ac. geránico	2,37 ± 0,08	6,33 ± 0,31	2,16 ± 0,14	6,95 ± 0,38	3,30 ± 0,22	8,01 ± 0,62
Total	2,81 ± 0,11	18,67 ± 1,08	4,89 ± 0,35	24,18 ± 1,25	7,78 ± 0,53	33,86 ± 2,33
Norisoprenoides						
b-Damascenona	2,34 ± 0,11	5,32 ± 0,44	4,93 ± 0,28	6,66 ± 0,45	6,13 ± 0,41	9,56 ± 0,78
b-ionona	0,36 ± 0,03	1,63 ± 0,06	1,94 ± 0,86	3,68 ± 0,12	2,87 ± 0,11	8,01 ± 0,53
ionol	nd	nd	7,34 ± 0,52	2,65 ± 0,19	15,71 ± 1,02	4,27 ± 0,33
Total	2,69 ± 0,14	6,95 ± 0,50	14,21 ± 1,66	12,99 ± 0,76	24,71 ± 1,54	21,83 ± 1,64

Syrah

	10-ago		17-ago		24-ago	
	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado
	C-6 alcoholes y aldehidos					
1-hexanol	38,89 ± 2,36	4,67 ± 0,31	24,87 ± 1,98	2,74 ± 0,12	16,13 ± 1,18	2,26 ± 0,10
trans-2-hexen-1-ol	21,94 ± 1,27	0,55 ± 0,04	23,28 ± 1,58	0,75 ± 0,04	9,29 ± 0,77	0,18 ± 0,03
cis-3-hexen-1-ol	18,83 ± 1,02	6,74 ± 0,44	14,78 ± 1,01	4,42 ± 0,26	12,81 ± 0,95	4,74 ± 0,39
trans-3-hexen-1-ol	4,55 ± 0,24	nd	3,19 ± 0,26	nd	3,93 ± 0,12	nd
Hexanal	15,30 ± 1,00	1,85 ± 0,11	11,28 ± 0,61	0,98 ± 0,07	10,27 ± 0,88	1,19 ± 0,06
T-2-Hexenal	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Total	99,51 ± 5,89	13,80 ± 0,90	77,41 ± 5,44	8,88 ± 0,49	52,44 ± 3,90	8,37 ± 0,58
Otros alcoholes y aldehidos						
1-octanol	21,48 ± 1,54	1,54 ± 0,09	34,19 ± 2,84	1,87 ± 0,11	35,85 ± 2,20	2,20 ± 0,10
T-2-Heptenal	1,00 ± 0,07	nd	1,07 ± 0,08	nd	2,50 ± 0,14	nd
Heptanal	1,04 ± 0,09	nd	0,78 ± 0,06	nd	2,06 ± 0,06	nd
Octanal	nd	1,40 ± 0,10	nd	0,68 ± 0,03	nd	0,33 ± 0,03
2-Octenal	0,27 ± 0,03	0,19 ± 0,03	0,25 ± 0,03	0,22 ± 0,03	0,57 ± 0,04	0,32 ± 0,03
Nonanal	0,28 ± 0,03	nd	0,23 ± 0,03	nd	0,74 ± 0,05	nd
T-2-Nonenal	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Total	24,07 ± 1,76	3,13 ± 0,22	36,52 ± 3,04	2,77 ± 0,17	41,72 ± 2,49	2,85 ± 0,16
Derivados fenólicos						
Alcohol feniletilo	40,74 ± 2,59	111,43 ± 5,23	69,47 ± 4,21	169,25 ± 8,05	121,43 ± 4,52	318,64 ± 11,61
Alcohol bencílico	79,03 ± 3,65	642,05 ± 22,87	73,92 ± 6,55	512,77 ± 22,45	87,91 ± 3,69	662,67 ± 19,30
Eugenol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Guaiacol	12,87 ± 1,20	56,21 ± 4,87	21,03 ± 1,74	77,20 ± 6,93	23,61 ± 2,11	72,06 ± 6,85
Vainillina	7,85 ± 0,80	2,63 ± 0,21	21,30 ± 1,86	8,63 ± 0,74	17,43 ± 1,80	7,41 ± 0,61
Total	140,49 ± 8,24	812,32 ± 33,18	185,72 ± 14,36	767,85 ± 38,17	250,38 ± 12,12	1060,78 ± 38,37

Syrah

	10-ago		17-ago		24-ago	
	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado
Terpenos y derivados						
Citronelol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
trans-Geraniol	1,93 ± 0,10	6,54 ± 0,46	1,73 ± 0,09	9,37 ± 0,46	1,31 ± 0,07	7,08 ± 0,54
a-terpineol	0,84 ± 0,07	3,08 ± 0,32	1,08 ± 0,09	4,15 ± 0,41	0,85 ± 0,07	3,98 ± 0,34
Limoneno	0,67 ± 0,05	9,66 ± 0,65	0,44 ± 0,03	17,02 ± 0,56	0,40 ± 0,03	11,49 ± 0,93
p-ment-1-en-4-ol	nd	3,96 ± 0,20	nd	5,26 ± 0,25	nd	5,29 ± 0,24
Eucaliptol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Hidroxiinanol	0,56 ± 0,04	6,33 ± 0,32	1,59 ± 0,09	14,32 ± 0,78	1,27 ± 0,06	9,32 ± 0,37
2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol	0,62 ± 0,04	8,26 ± 0,41	nd	6,55 ± 0,40	1,26 ± 0,08	16,70 ± 1,04
Nerolidol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ac. geránico	3,69 ± 0,21	11,36 ± 0,70	3,50 ± 0,10	10,65 ± 0,66	4,16 ± 0,22	11,30 ± 0,60
Total	8,31 ± 0,51	49,20 ± 3,06	8,34 ± 0,40	67,33 ± 3,52	9,25 ± 0,53	65,16 ± 4,06
Norisoprenoides						
b-Damascenona	7,93 ± 0,56	12,52 ± 0,99	7,83 ± 0,41	14,52 ± 0,81	9,59 ± 0,70	17,37 ± 1,01
b-ionona	2,13 ± 0,16	11,32 ± 0,74	2,57 ± 0,09	9,32 ± 0,45	2,11 ± 0,10	12,36 ± 0,89
ionol	23,00 ± 1,89	8,14 ± 0,71	27,42 ± 1,66	9,32 ± 0,62	34,87 ± 2,91	16,67 ± 1,50
Total	33,05 ± 2,61	31,98 ± 2,44	37,82 ± 2,16	33,16 ± 1,88	46,57 ± 3,71	46,40 ± 3,40

Merlot				
	25-jul		01-ago	
	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado
C-6 alcoholes y aldehidos				
1-hexanol	89,77 ± 5,63	19,75 ± 0,87	68,99 ± 4,26	18,63 ± 1,15
trans-2-hexen-1-ol	86,60 ± 4,78	7,79 ± 0,32	79,00 ± 3,65	9,48 ± 0,74
cis-3-hexen-1-ol	72,84 ± 7,85	31,47 ± 3,68	30,38 ± 1,28	11,73 ± 0,89
trans-3-hexen-1-ol	36,35 ± 1,63	3,02 ± 0,17	18,83 ± 1,12	1,47 ± 0,09
Hexanal	12,75 ± 0,85	2,55 ± 0,19	16,93 ± 0,96	2,86 ± 2,33
T-2-Hexenal	16,55 ± 0,64	1,30 ± 0,10	19,35 ± 2,10	2,65 ± 2,06
Total	314,85 ± 21,38	65,87 ± 5,33	233,48 ± 13,37	46,83 ± 7,26
Otros alcoholes y aldehidos				
1-octanol	14,29 ± 0,93	0,56 ± 0,05	18,73 ± 2,11	1,78 ± 0,11
T-2-Heptenal	nd	1,50 ± 0,03	nd	1,02 ± 0,30
Heptanal	1,25 ± 0,10	nd	0,83 ± 0,07	nd
Octanal	0,59 ± 0,03	nd	0,86 ± 0,05	nd
2-Octenal	nd	nd	nd	nd
Nonanal	1,82 ± 0,05	nd	0,16 ± 0,03	nd
T-2-Nonenal	0,30 ± 0,03	nd	nd	nd
Total	18,26 ± 1,14	2,06 ± 0,08	20,58 ± 2,26	2,80 ± 0,41
Derivados fenolicos				
Alcohol feniletilo	20,91 ± 1,55	41,31 ± 4,18	39,01 ± 4,01	114,56 ± 12,63
Alcohol bencílico	49,83 ± 3,71	317,90 ± 26,19	54,83 ± 4,13	459,68 ± 31,25
Eugenol	nd	nd	0,56 ± 0,03	1,27 ± 0,09
Guaiacol	nd	nd	nd	nd
Vainillina	nd	nd	nd	nd
Total	70,73 ± 5,26	359,21 ± 30,37	94,40 ± 8,17	575,51 ± 43,97

Merlot				
	25-jul		01-ago	
	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado
Terpenos y derivados				
Citronelol	nd	nd	nd	nd
trans-Geraniol	1,23 ± 0,06	3,70 ± 0,21	1,08 ± 0,09	5,32 ± 0,47
α-terpineol	nd	nd	nd	nd
Limoneno	0,25 ± 0,03	0,97 ± 0,07	1,05 ± 0,07	2,31 ± 0,22
p-ment-1-en-4-ol	0,63 ± 0,04	3,14 ± 0,21	0,86 ± 0,05	3,54 ± 0,26
Eucaliptol	nd	1,83 ± 0,08	nd	1,78 ± 0,04
Hidroxiinalol	nd	nd	nd	nd
2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol	nd	nd	nd	nd
Nerolidol	nd	nd	nd	nd
Ac. geránico	nd	nd	nd	nd
Total	2,10 ± 0,13	9,63 ± 0,57	3,00 ± 0,21	12,96 ± 0,99
Norisoprenoides				
b-Damascenona	nd	nd	nd	nd
b-ionona	nd	nd	nd	nd
ionol	0,89 ± 0,06	nd	1,74 ± 0,06	nd
Total	0,89 ± 0,06	0,00 ± 0,00	1,74 ± 0,06	0,00 ± 0,00

Merlot				
	08-ago		15-ago	
	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado
C-6 alcoholes y aldehidos				
1-hexanol	77,90 ± 5,62	14,02 ± 2,69	52,02 ± 2,56	14,57 ± 0,51
trans-2-hexen-1-ol	84,31 ± 5,32	11,97 ± 0,44	75,07 ± 3,67	6,38 ± 0,29
cis-3-hexen-1-ol	21,58 ± 1,11	10,21 ± 0,46	19,95 ± 0,95	8,24 ± 0,75
trans-3-hexen-1-ol	21,47 ± 0,93	3,16 ± 0,06	6,83 ± 0,12	0,68 ± 0,07
Hexanal	19,93 ± 0,57	2,55 ± 0,12	19,29 ± 0,83	3,17 ± 0,11
T-2-Hexenal	18,62 ± 0,76	1,94 ± 0,07	12,15 ± 0,61	0,75 ± 0,03
Total	243,81 ± 14,31	43,84 ± 3,84	185,32 ± 8,74	33,78 ± 1,76
Otros alcoholes y aldehidos				
1-octanol	14,31 ± 1,12	2,13 ± 0,19	13,20 ± 0,83	1,82 ± 0,12
T-2-Heptenal	nd	3,13 ± 0,18	nd	1,39 ± 0,11
Heptanal	1,48 ± 0,09	nd	nd	nd
Octanal	0,47 ± 0,03	nd	1,18 ± 0,21	nd
2-Octenal	nd	nd	nd	nd
Nonanal	0,29 ± 0,05	nd	0,10 ± 0,03	nd
T-2-Nonenal	0,35 ± 0,06	nd	nd	nd
Total	16,90 ± 1,35	5,26 ± 0,37	14,49 ± 1,07	3,21 ± 0,23
Derivados fenolicos				
Alcohol feniletilo	72,20 ± 4,32	237,07 ± 21,06	56,02 ± 3,21	153,21 ± 9,27
Alcohol bencifico	75,84 ± 5,97	553,14 ± 28,65	79,03 ± 7,03	592,16 ± 30,26
Eugenol	0,72 ± 0,04	3,02 ± 0,11	0,98 ± 0,06	3,25 ± 0,28
Guaiacol	nd	nd	nd	nd
Vainillina	nd	nd	nd	nd
Total	148,76 ± 10,33	793,24 ± 49,82	136,03 ± 10,30	748,62 ± 39,81

Merlot				
	08-ago		15-ago	
	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado
Terpenos y derivados				
Citronelol	nd	0,45 ± 0,03	nd	0,71 ± 0,05
trans-Geraniol	1,11 ± 0,80	7,24 ± 0,42	0,76 ± 0,07	7,45 ± 0,36
a-terpineol	nd	nd	nd	nd
Limoneno	1,24 ± 0,09	4,09 ± 0,31	2,07 ± 0,16	4,77 ± 0,48
p-ment-1-en-4-ol	1,24 ± 0,03	2,34 ± 0,21	1,00 ± 0,09	1,39 ± 0,06
Eucaliptol	nd	1,95 ± 0,11	nd	1,03 ± 0,09
Hidroxiinalol	nd	nd	nd	nd
2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol	nd	nd	nd	nd
Nerolidol	nd	nd	nd	nd
Ac. geránico	nd	nd	nd	nd
Total	3,59 ± 0,92	16,06 ± 1,08	3,83 ± 0,32	15,36 ± 1,04
Norisoprenoides				
b-Damascenona	nd	nd	nd	nd
b-ionona	nd	nd	nd	nd
ionol	6,83 ± 0,23	2,95 ± 0,10	6,93 ± 0,26	1,66 ± 0,08
Total	6,83 ± 0,23	2,95 ± 0,10	6,93 ± 0,26	1,66 ± 0,08

Cabernet Sauvignon

	27-jul		03-ago		10-ago	
	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado
C-6 alcoholes y aldehídos						
1-hexanol	214,18 ± 15,32	27,84 ± 1,96	139,61 ± 11,26	29,32 ± 2,05	126,82 ± 8,15	21,56 ± 1,59
trans-2-hexen-1-ol	79,93 ± 6,96	17,58 ± 1,52	82,29 ± 6,34	16,26 ± 1,12	53,94 ± 5,06	5,35 ± 0,26
cis-3-hexen-1-ol	65,23 ± 5,21	19,44 ± 2,05	43,82 ± 3,58	11,66 ± 0,87	29,24 ± 2,11	8,16 ± 0,49
trans-3-hexen-1-ol	23,92 ± 1,11	0,96 ± 0,07	38,93 ± 1,54	2,45 ± 0,19	21,93 ± 1,22	nd
Hexanal	31,28 ± 2,63	2,18 ± 0,16	47,28 ± 3,21	4,16 ± 0,32	49,27 ± 3,61	5,17 ± 0,22
T-2-Hexenal	26,16 ± 2,01	4,20 ± 0,30	29,42 ± 1,97	4,62 ± 0,24	52,18 ± 3,38	9,49 ± 0,49
Total	440,70 ± 33,24	72,20 ± 6,06	381,35 ± 27,90	68,47 ± 4,79	333,38 ± 23,53	49,73 ± 3,05
Otros alcoholes y aldehídos						
1-octanol	23,98 ± 1,65	1,95 ± 0,15	30,98 ± 2,36	2,08 ± 0,18	36,36 ± 2,08	2,19 ± 0,12
T-2-Heptenal	1,35 ± 0,06	nd	2,99 ± 0,14	nd	4,81 ± 0,33	0,96 ± 0,05
Heptanal	1,40 ± 0,09	0,81 ± 0,07	0,96 ± 0,08	0,42 ± 0,04	1,42 ± 1,11	0,39 ± 0,03
Octanal	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2-Octenal	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Nonanal	nd	nd	nd	nd	nd	nd
T-2-Nonenal	1,27 ± 0,09	nd	0,35 ± 0,03	nd	0,67 ± 0,04	nd
Total	27,99 ± 1,89	2,76 ± 0,22	35,29 ± 2,61	2,50 ± 0,22	43,27 ± 3,56	3,54 ± 0,20
Derivados fenólicos						
Alcohol feniletílico	40,01 ± 3,10	62,57 ± 4,58	63,41 ± 4,44	86,40 ± 8,73	76,65 ± 5,51	96,81 ± 7,54
Alcohol bencílico	41,28 ± 2,69	199,64 ± 11,26	52,87 ± 3,96	297,70 ± 20,61	59,83 ± 2,98	294,77 ± 18,32
Eugenol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Guaiacol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Vainillina	2,36 ± 0,21	1,05 ± 0,08	4,11 ± 0,42	1,85 ± 0,14	3,86 ± 0,29	1,98 ± 0,17
Total	83,65 ± 6,00	263,26 ± 15,92	120,39 ± 8,82	385,95 ± 29,48	140,34 ± 8,78	393,56 ± 26,03

Cabernet Sauvignon

	27-jul		03-ago		10-ago	
	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado
Terpenos y derivados						
Citronelol	0,21 ± 0,03	1,69 ± 0,14	0,18 ± 0,03	2,26 ± 0,18	2,36 ± 0,12	6,66 ± 0,52
trans-Geraniol	nd	0,32 ± 0,03	nd	0,98 ± 0,06	0,56 ± 0,04	2,96 ± 0,19
α-terpineol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Limoneno	nd	0,12 ± 0,03	0,72 ± 0,05	2,16 ± 0,16	0,89 ± 0,06	2,46 ± 0,13
p-ment-1-en-4-ol	nd	0,33 ± 0,03	nd	0,90 ± 0,09	nd	2,54 ± 0,16
Eucaliptol	nd	nd	nd	1,30 ± 0,09	nd	1,97 ± 0,11
Hidroxilinalol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Nerolidol	0,32 ± 0,03	1,35 ± 0,11	0,56 ± 0,05	3,21 ± 0,31	0,99 ± 0,09	6,32 ± 0,51
Ac. geránico	nd	0,66 ± 0,04	nd	0,94 ± 0,08	nd	0,73 ± 0,05
Total	0,53 ± 0,06	4,46 ± 0,38	1,46 ± 0,13	11,74 ± 0,97	4,80 ± 0,31	23,63 ± 1,67
Norisoprenoides						
b-Damascenona	0,66 ± 0,05	3,94 ± 0,26	0,71 ± 0,08	4,83 ± 0,20	1,56 ± 0,08	7,29 ± 0,21
b-ionona	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ionol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Total	0,66 ± 0,05	3,94 ± 0,26	0,71 ± 0,08	4,83 ± 0,20	1,56 ± 0,08	7,29 ± 0,21

Cabernet Sauvignon

	17-ago		24-ago		29-ago	
	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado
	C-6 alcoholes y aldehídos					
1-hexanol	103,19 ± 7,85	22,70 ± 1,89	79,15 ± 5,86	11,08 ± 0,84	61,16 ± 5,55	6,12 ± 0,52
trans-2-hexen-1-ol	61,92 ± 6,10	7,37 ± 0,65	19,28 ± 1,45	3,35 ± 0,25	44,92 ± 3,26	7,51 ± 0,38
cis-3-hexen-1-ol	33,45 ± 1,68	11,00 ± 0,50	12,32 ± 1,02	5,66 ± 0,41	10,99 ± 0,87	4,48 ± 0,20
trans-3-hexen-1-ol	11,84 ± 0,27	0,70 ± 0,06	10,19 ± 0,84	1,09 ± 0,08	7,73 ± 0,65	nd
Hexanal	46,28 ± 3,91	6,28 ± 0,62	29,22 ± 2,30	3,94 ± 0,20	18,22 ± 0,96	3,19 ± 0,11
T-2-Hexenal	38,16 ± 2,70	7,09 ± 0,54	41,49 ± 2,59	7,95 ± 0,56	22,16 ± 1,09	4,58 ± 0,19
Total	294,84 ± 22,51	55,14 ± 4,26	191,66 ± 14,06	33,07 ± 2,34	165,19 ± 12,38	25,89 ± 1,40
Otros alcoholes y aldehídos						
1-octanol	56,81 ± 4,62	3,89 ± 0,22	46,28 ± 3,11	3,16 ± 0,29	48,95 ± 4,17	2,96 ± 0,22
T-2-Heptenal	4,19 ± 0,29	1,92 ± 0,09	2,17 ± 0,16	nd	1,81 ± 0,12	nd
T-T-2,4-Heptadienal	1,13 0,74	0,32 ± 0,20	1,68 ± 0,11	1,05 ± 0,07	1,54 ± 0,09	0,88 ± 0,04
Octanal	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2-Octenal	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Nonanal	nd	nd	nd	nd	nd	nd
T-2-Nonenal	3,56 ± 0,30	nd	nd	nd	nd	nd
Total	65,70 ± 5,95	6,13 ± 0,51	50,13 ± 3,38	4,21 ± 0,36	52,31 ± 4,38	3,84 ± 0,26
Derivados fenólicos						
Alcohol feniletilo	92,91 ± 5,32	180,02 ± 11,27	117,03 ± 6,33	191,70 ± 12,12	140,56 ± 11,96	201,91 ± 25,24
Alcohol bencílico	61,28 ± 4,62	323,26 ± 19,64	56,28 ± 4,05	338,26 ± 20,61	64,29 ± 5,11	339,91 ± 30,29
Eugenol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Guaiacol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Vainillina	5,21 ± 0,41	2,78 ± 0,28	4,96 ± 0,39	2,11 ± 0,17	4,78 ± 0,40	2,31 ± 0,19
Total	159,40 ± 10,35	506,06 ± 31,19	178,28 ± 10,77	532,07 ± 32,90	209,62 ± 17,47	544,13 ± 55,72

Cabernet Sauvignon

	17-ago		24-ago		29-ago	
	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado
Terpenos y derivados						
Citronelol	3,21 ± 0,31	14,36 ± 1,02	3,38 ± 0,25	19,57 ± 1,65	3,03 ± 0,31	14,21 ± 1,11
trans-Geraniol	0,92 ± 0,09	5,93 ± 0,42	1,02 ± 0,14	7,89 ± 0,62	1,21 ± 0,09	6,32 ± 0,55
a-terpineol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Limoneno	1,35 ± 0,10	3,20 ± 0,16	3,56 ± 0,28	2,97 ± 0,21	3,35 ± 0,27	3,57 ± 0,22
p-ment-1-en-4-ol	nd	2,63 ± 0,12	nd	3,61 ± 0,29	nd	3,96 ± 0,30
Eucaliptol	nd	1,16 ± 0,09	nd	2,16 ± 0,11	nd	2,34 ± 0,18
Hidroxilinalol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Nerolidol	2,51 ± 0,20	11,65 ± 0,89	2,86 ± 0,21	12,55 ± 1,02	2,11 ± 0,18	9,63 ± 0,74
Ac. geránico	nd	1,20 ± 0,10	nd	1,16 ± 0,08	nd	1,26 ± 0,07
Total	7,99 ± 0,70	40,13 ± 2,80	10,82 ± 0,88	49,91 ± 3,98	9,70 ± 0,85	41,29 ± 3,17
Norisoprenoides						
b-Damasconona	1,70 ± 0,09	13,94 ± 0,11	1,87 ± 0,06	18,95 ± 0,15	0,27 ± 0,03	9,30 ± 0,08
b-ionona	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ionol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Total	1,70 ± 0,09	13,94 ± 0,11	1,87 ± 0,06	18,95 ± 0,15	0,27 ± 0,03	9,30 ± 0,08

Tintilla de Rota

	3-ago		10-ago		17-ago	
	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado
	C-6 alcoholes y aldehídos					
1-hexanol	108,15 ± 8,25	46,50 ± 3,26	119,22 ± 7,32	42,92 ± 2,65	84,36 ± 5,65	36,30 ± 2,26
trans-2-hexen-1-ol	18,74 ± 1,43	3,93 ± 0,26	22,19 ± 2,01	4,31 ± 0,21	19,19 ± 1,28	1,50 ± 0,11
cis-3-hexen-1-ol	23,88 ± 1,89	14,90 ± 1,56	18,37 ± 0,98	10,27 ± 0,98	19,27 ± 1,08	9,62 ± 4,51
trans-3-hexen-1-ol	56,93 ± 3,20	13,09 ± 1,02	41,73 ± 1,23	10,27 ± 0,76	31,53 ± 0,98	6,10 ± 3,26
Hexanal	17,93 ± 1,11	14,15 ± 0,96	22,19 ± 0,68	16,18 ± 1,21	25,13 ± 0,86	8,20 ± 0,71
T-2-Hexenal	36,42 ± 1,85	11,58 ± 0,97	41,65 ± 3,65	14,65 ± 1,03	38,20 ± 2,54	11,98 ± 1,35
Total	262,03 ± 17,73	104,16 ± 8,03	265,36 ± 15,87	98,59 ± 6,84	217,68 ± 12,39	73,69 ± 12,20
Otros alcoholes y aldehídos						
1-octanol	18,76 ± 1,15	2,56 ± 0,08	20,10 ± 1,86	2,38 ± 0,16	36,29 ± 0,21	4,51 ± 0,22
T-2-Heptenal	6,17 ± 0,41	3,16 ± 0,20	7,63 ± 0,35	5,18 ± 0,40	7,33 ± 0,09	6,19 ± 0,33
Heptanal	0,27 ± 0,03	0,13 ± 0,02	0,26 ± 0,03	0,15 ± 0,02	0,22 ± 0,03	0,34 ± 0,03
Octanal	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2-Octenal	nd	0,69 ± 0,04	nd	0,77 ± 0,08	nd	0,34 ± 0,03
Nonanal	0,87 ± 0,06	nd	0,43 ± 0,03	nd	1,13 ± 0,75	nd
T-2-Nonenal	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Total	26,08 ± 1,65	6,53 ± 0,34	28,42 ± 2,27	8,48 ± 0,66	44,97 ± 1,08	11,38 ± 0,61
Derivados fenólicos						
Alcohol feniletilo	31,30 ± 2,08	94,42 ± 7,36	41,83 ± 2,51	122,81 ± 4,29	57,13 ± 4,37	182,37 ± 6,32
Alcohol bencílico	111,83 ± 6,35	367,13 ± 20,06	189,83 ± 7,46	454,58 ± 10,63	204,29 ± 11,21	598,63 ± 39,65
Eugenol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Guaiacol	0,66 ± 0,06	1,33 ± 0,11	0,89 ± 0,06	1,56 ± 0,12	1,09 ± 0,09	3,26 ± 0,27
Vainillina	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Total	143,78 ± 8,49	462,88 ± 27,53	232,55 ± 10,03	578,95 ± 15,04	262,51 ± 15,67	784,26 ± 46,24

Tintilla de Rota

	3-ago		10-ago		17-ago	
	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado
Terpenos y derivados						
Citronelol	nd	1,64 ± 0,11	0,16 ± 0,03	1,02 ± 0,07	3,57 ± 0,33	5,38 ± 0,46
trans-Geraniol	nd	2,52 ± 0,13	nd	2,07 ± 0,09	nd	1,97 ± 0,08
a-terpineol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Limoneno	0,87 ± 0,06	2,97 ± 0,22	0,30 ± 0,03	3,18 ± 0,18	0,93 ± 0,10	4,33 ± 0,03
p-ment-1-en-4-ol	nd	0,78 ± 0,05	nd	1,20 ± 0,06	nd	1,31 ± 0,03
Eucaliptol	nd	1,36 ± 0,11	nd	1,90 ± 0,08	0,39 ± 0,03	3,11 ± 0,04
Hidroxiinalol	nd	nd	nd	nd	nd	0,16 ± 0,03
2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol	4,93 ± 0,21	5,96 ± 0,27	5,13 ± 0,23	7,41 ± 0,50	5,40 ± 0,12	8,32 ± 0,63
Nerolidol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ac. geránico	1,30 ± 0,06	1,96 ± 0,18	1,90 ± 0,10	2,47 ± 0,21	1,18 ± 0,06	2,63 ± 0,14
Total	7,10 ± 0,33	17,20 ± 1,07	7,49 ± 0,39	19,23 ± 1,19	11,48 ± 0,64	27,21 ± 1,44
Norisoprenoides						
b-Damascenona	2,68 ± 0,11	3,17 ± 0,26	2,97 ± 0,21	3,06 ± 0,27	4,29 ± 0,31	4,33 ± 0,22
b-ionona	nd	nd	nd	0,66 ± 0,03	0,67 ± 0,05	1,22 ± 0,08
ionol	nd	nd	nd	1,46 ± 0,04	nd	1,00 ± 0,03
Total	2,68 ± 0,11	3,17 ± 0,26	2,97 ± 0,21	5,18 ± 0,34	4,97 ± 0,36	6,54 ± 0,33

Tintilla de Rota				
	24-ago		29-ago	
	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado
C-6 alcoholes y aldehídos				
1-hexanol	62,68 ± 3,26	23,82 ± 1,85	67,94 ± 3,54	23,78 ± 2,10
trans-2-hexen-1-ol	17,29 ± 1,68	1,98 ± 0,74	12,19 ± 0,64	1,32 ± 0,03
cis-3-hexen-1-ol	13,28 ± 0,67	6,08 ± 3,21	9,23 ± 0,76	4,92 ± 0,33
trans-3-hexen-1-ol	32,94 ± 3,06	5,87 ± 0,43	19,28 ± 1,12	5,25 ± 0,23
Hexanal	13,27 ± 0,65	19,95 ± 1,99	11,29 ± 0,86	5,19 ± 0,36
T-2-Hexenal	32,46 ± 0,99	13,16 ± 1,11	18,16 ± 0,78	7,16 ± 0,68
Total	171,93 ± 10,31	70,86 ± 9,33	138,10 ± 7,70	47,62 ± 3,73
Otros alcoholes y aldehídos				
1-Octanol	36,77 ± 2,14	2,95 ± 0,12	54,44 ± 3,62	4,08 ± 0,32
T-2-Heptenal	3,49 ± 0,09	2,20 ± 0,22	5,25 ± 0,21	2,99 ± 0,21
Heptanal	1,59 ± 0,12	0,19 ± 0,03	1,56 ± 0,09	0,28 ± 0,03
Octanal	nd	nd	nd	nd
2-Octenal	nd	0,24 ± 0,03	nd	nd
Nonanal	1,12 ± 0,10	nd	0,49 ± 0,03	nd
T-2-Nonenal	nd	nd	nd	nd
Total	42,97 ± 2,45	5,57 ± 0,40	61,74 ± 3,95	7,35 ± 0,56
Derivados fenólicos				
Alcohol feniletílico	55,57 ± 4,21	131,96 ± 5,29	70,39 ± 4,89	186,43 ± 6,35
Alcohol bencílico	213,93 ± 17,46	711,74 ± 25,66	263,30 ± 11,34	746,71 ± 35,12
Eugenol	nd	nd	nd	nd
Guaiacol	1,02 ± 0,08	3,02 ± 0,31	1,55 ± 0,14	4,55 ± 0,32
Vainillina	nd	nd	nd	nd
Total	270,52 ± 21,75	846,72 ± 31,26	335,23 ± 16,37	937,69 ± 41,79

Tintilla de Rota				
	24-ago		29-ago	
	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado
Terpenos y derivados				
Citronelol	5,48 ± 0,28	8,23 ± 0,65	4,99 ± 0,33	11,28 ± 0,08
trans-Geraniol	nd	2,02 ± 0,17	nd	1,79 ± 0,04
a-terpineol	nd	nd	nd	nd
Limoneno	0,69 ± 0,04	5,77 ± 0,26	0,78 ± 0,05	8,32 ± 0,66
p-ment-1-en-4-ol	nd	1,15 ± 0,07	nd	1,64 ± 0,07
Eucaliptol	0,77 ± 0,04	4,29 ± 0,22	0,93 ± 0,06	3,81 ± 0,14
Hidroxiinalol	nd	0,80 ± 0,06	nd	1,66 ± 0,06
2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol	6,46 ± 0,24	10,38 ± 0,09	5,74 ± 0,41	9,18 ± 0,81
Nerolidol	nd	nd	nd	nd
Ac. geránico	1,94 ± 0,11	2,10 ± 0,03	2,19 ± 0,10	3,21 ± 0,18
Total	15,34 ± 0,71	34,74 ± 1,55	14,64 ± 0,95	40,89 ± 2,04
Norisoprenoides				
b-Damascenona	3,19 ± 0,09	4,12 ± 0,19	3,79 ± 0,15	6,23 ± 0,41
b-ionona	0,50 ± 0,03	1,65 ± 0,11	0,56 ± 0,03	0,99 ± 0,07
ionol	nd	1,04 ± 0,08	nd	2,89 ± 0,12
Total	3,69 ± 0,12	6,81 ± 0,38	4,35 ± 0,18	10,11 ± 0,60

Tintilla de Rota				
	06-sep		13-sep	
	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado
C-6 alcoholes y aldehídos				
1-hexanol	62,11 ± 3,62	16,77 ± 1,20	59,32 ± 4,1	17,01 ± 1,2
trans-2-hexen-1-ol	9,92 ± 0,90	1,26 ± 0,06	9,87 ± 0,62	1,16 ± 0,11
cis-3-hexen-1-ol	8,21 ± 0,23	3,64 ± 0,40	7,98 ± 0,71	1,65 ± 0,12
trans-3-hexen-1-ol	15,93 ± 0,74	2,54 ± 0,14	13,46 ± 0,98	2,81 ± 0,23
Hexanal	9,29 ± 0,18	4,22 ± 0,31	9,01 ± 0,63	2,02 ± 0,14
T-2-Hexenal	16,27 ± 1,02	3,05 ± 0,09	10,58 ± 1,02	1,78 ± 0,16
Total	121,72 ± 6,69	31,47 ± 2,20	110,22 ± 8,06	26,43 ± 1,96
Otros alcoholes y aldehídos				
1-octanol	51,49 ± 0,41	4,12 ± 0,32	51,95 ± 3,96	4,60 ± 0,32
T-2-Heptenal	6,86 ± 0,08	2,15 ± 0,22	6,03 ± 0,52	2,30 ± 0,12
Heptanal	1,34 ± 0,10	0,20 ± 0,03	1,359 ± 0,13	0,27 ± 0,03
Octanal	nd	nd	nd	nd
2-Octenal	nd	0,39 ± 0,03	0 ± 0	0,45 ± 0,03
Nonanal	0,62 ± 0,06	nd	0,7556 ± 0,06	nd
T-2-Nonenal	nd	nd	nd	nd
Total	60,31 ± 0,65	6,86 ± 0,60	60,09 ± 4,67	7,63 ± 0,50
Derivados fenólicos				
Alcohol feniletilo	72,58 ± 6,35	198,71 ± 11,65	75,21 ± 6,52	208,45 ± 11,06
Alcohol bencílico	271,83 ± 19,36	763,83 ± 42,15	270,54 ± 12,23	758,83 ± 26,98
Eugenol	nd	nd	nd	nd
Guaiacol	1,26 ± 0,10	4,12 ± 0,38	1,29 ± 0,09	4,20 ± 0,38
Vainillina	nd	nd	nd	nd
Total	345,66 ± 25,81	966,67 ± 54,18	347,04 ± 18,84	971,48 ± 38,42

Tintilla de Rota				
	06-sep		13-sep	
	Libre	Glicosilado	Libre	Glicosilado
Terpenos y derivados				
Citronelol	4,61 ± 0,32	12,37 ± 1,03	3,65 ± 0,23	10,98 ± 1,02
trans-Geraniol	nd	1,04 ± 0,08	nd	1,02 ± 0,08
α-terpineol	nd	nd	nd	nd
Limoneno	1,03 ± 0,03	6,88 ± 0,44	0,52 ± 0,04	5,11 ± 0,40
p-ment-1-en-4-ol	nd	1,71 ± 0,13	nd	1,69 ± 0,12
eucaliptol	0,97 ± 0,06	3,07 ± 0,22	0,28 ± 0,03	3,49 ± 0,21
hidroxilinalol	nd	1,43 ± 0,05	nd	1,20 ± 0,09
2.6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol	4,81 ± 0,32	8,96 ± 1,01	1,65 ± 0,12	10,31 ± 1,02
nerolidol	nd	nd	nd	nd
Geránico	1,90 ± 0,12	2,01 ± 0,16	1,74 ± 0,11	2,86 ± 0,25
Total	13,31 ± 0,85	37,46 ± 3,12	7,84 ± 0,53	36,66 ± 3,19
Norisoprenoides				
b-Damascenona	3,01 ± 0,22	6,18 ± 0,22	2,56 ± 0,15	5,00 ± 0,31
b-ionona	0,64 ± 0,05	1,56 ± 0,09	0,31 ± 0,03	1,56 ± 0,11
ionol	nd	1,76 ± 0,08	nd	1,16 ± 0,08
Total	3,65 ± 0,27	9,50 ± 0,39	2,87 ± 0,18	7,73 ± 0,50

ANEXO IV. Composición aromática de los vinos ($\mu\text{g/L}$) elaborados con maceración en frío prefementativa.

Tempranillo						
	Testigo	VAO	MF	VAO	%	Serie
C-6 alcoholes y aldehídos						
1-hexanol	46,59 \pm 2,98	0,0058	54,79 \pm 2,51	0,0068	17,60	H
trans-2-hexen-1-ol	nd	0,0000	nd	0,0000		H
cis-3-hexen-1-ol	16,56 \pm 0,69	0,0414	16,31 \pm 0,56	0,0408	-1,51	H
trans-3-hexen-1-ol	19,41 \pm 0,85	0,0485	22,61 \pm 0,90	0,0565	16,49	H
Hexanal	3,26 \pm 0,25	0,7244	4,18 \pm 0,35	0,9289	28,22	H
T-2-Hexenal	nd	0,0000	nd	0,0000		H
Total	85,82 \pm 4,77		97,89 \pm 4,32		14,06	
Otros alcoholes y aldehídos						
Isobutanol	3,18 \pm 0,12	0,0001	2,51 \pm 0,09	0,0001	-21,07	A
1-octanol	8,95 \pm 0,66	0,0112	9,12 \pm 0,50	0,0114	1,90	F
T-2-Heptenal	2,36 \pm 0,14	0,7867	2,95 \pm 0,15	0,9833	25,00	FS
Heptanal	nd	0,0000	nd	0,0000		A
Octanal	1,18 \pm 0,21	0,1971	nd	0,0000	-100,00	E
2-Octenal	nd	0,0000	nd	0,0000		FS
Nonanal	0,10 \pm 0,03	0,1019	nd	0,0000	-100,00	O
T-2-Nonenal	nd	0,0000	nd	0,0000		O
Metional	nd	0,0000	nd	0,0000		D
Total	12,59 \pm 1,04		12,07 \pm 0,65		-4,16	
Derivados fenólicos						
Alcohol feniletilo	13562,32 \pm 351,69	0,9687	19684,21 \pm 398,62	1,4060	45,14	F
Alcohol bencílico	89,26 \pm 6,35	0,0992	98,31 \pm 6,10	0,1092	10,14	F
Eugenol	8,49 \pm 0,32	1,4150	14,98 \pm 0,61	2,4967	76,44	E
Guaiacol	3,25 \pm 0,21	0,3421	7,92 \pm 0,33	0,8337	143,69	E
Vainillina	1,89 \pm 0,11	0,0315	2,95 \pm 0,19	0,0492	56,08	D
Total	13665,21 \pm 358,68		19808,37 \pm 405,85		44,95	
Terpenos y derivados						
Citronelol	6,89 \pm 0,45	0,3828	9,56 \pm 0,70	0,5311	38,75	A
trans-Geraniol	nd	0,0000	nd	0,0000		F
a-terpineol	1,56 \pm 0,09	0,0062	3,14 \pm 0,10	0,0126	101,28	F
Limoneno	5,84 \pm 0,21	0,3893	7,40 \pm 0,39	0,4933	26,71	A
p-ment-1-en-4-ol	nd		nd			B
Eucaliptol	0,32 \pm 0,02	0,2909	0,63 \pm 0,05	0,5727	96,88	B
Oxido de linalool	nd	0,0000	nd	0,0000		F
2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol	nd	0,0000	nd	0,0000		F
Nerolidol	nd	0,0000	nd	0,0000		F
Farnesol	2,25 \pm 0,11	0,1125	2,34 \pm 0,09	0,1170	4,00	D
Total	14,61 \pm 0,77		20,73 \pm 1,24		41,89	

A: Afrutada; B: Balsámica; D: Dulce; E: Especiada; F:Floral; FR: Frutos rojos; FS: Frutos secos; H: Herbácea; O :Oxidada

Tempranillo								
	Testigo		VAO	MF		VAO	%	Serie
Norisoprenoides								
b-Damascenona	2,06 ±	0,18	20,6000	2,58 ±	0,14	25,8000	25,24	A
b-ionona	0,16 ±	0,02	1,7778	0,23 ±	0,02	2,5556	43,75	F
3-oxo-ionol	4,41 ±	0,21	0,0000	5,26 ±	0,18	0,0000	19,27	D
Total	6,63 ±	0,41		8,07 ±	0,34		21,72	
Ésteres								
Acetato de isoamilo	8,91 ±	1,05	0,2970	8,43 ±	1,15	0,2810	-5,39	A
Butirato de etilo	nd		0,0000	nd		0,0000		A
Hexanoato de etilo	179,6 ±	10,63	12,8286	297,13 ±	14,32	21,2236	65,44	A
Acetato de hexilo	nd		0,0000	nd		0,0000		A
Heptanoato de etilo	41,02 ±	2,63	0,0041	48,75 ±	2,98	0,0049	18,84	A
Lactato de etilo	253,32 ±	12,2	0,0253	278,13 ±	14,21	0,0278	9,79	D
Octanoato de etilo	106,32 ±	7,76	21,2640	141,15 ±	10,08	28,2300	32,76	A
3-hidroxi butirato de etilo	nd		0,0000	nd				O
2-metilbutirato de etilo	21,65 ±	1,18	1,2028	40,06 ±	3,11	2,2256	85,03	FR
Decanoato de etilo	32,28 ±	1,99	0,1614	37,69 ±	2,54	0,1885	16,76	A
Succinato de dietilo	936,24 ±	31,15	0,7802	728,96 ±	22,48	0,6075	-22,14	A
Etil hidrógeno succinato	nd		0,0000	nd		0,0000		
Isovalerato de etilo	42,35 ±	2,89	14,1167	48,36 ±	3,71	16,1200	14,19	FR
Acetato de feniletilo	422,63 ±	22,49	1,6905	493,57 ±	23,56	1,9743	16,79	FR
Vainillato de etilo	56,32 ±	3,62	0,0569	71,21 ±	4,51	0,0719	26,44	D
Pentanoato de etilo	0,76	0,04	0,5067	0,89	0,05	0,5933	17,11	FR
4-metil pentan. etilo	0,18 ±	0,02	18,0000	0,24 ±	0,02	24,0000	33,33	FR
Isobutirato de etilo	110,26 nc	8,32	7,3507	168,11 nc	11,1	11,2073	52,47	FR
Total	2211,84 ±	105,97		2362,68 ±	113,82		6,82	
Lactonas								
Butirolactona	322,51 ±	20,14	0,0032	301,59 ±	15,63	0,0030	-6,49	D
Pantolactona	nd		0,0000	nd		0,0000		D
Furaneol	23,19 ±	1,16	0,6268	26,31 ±	1,86	0,7111	13,45	D
Homofuraneol	19,68	1,13	0,4920	22,36 ±	1,8	0,5590	13,62	D
Total	365,38 ±	22,43		350,26 ±	19,29		-4,14	

A: Afrutada; B: Balsámica; D: Dulce; E: Especiada; F:Floral; FR: Frutos rojos; FS: Frutos secos; H: Herbácea; O: Oxidada

Merlot						
	Testigo	VAO	MF	VAO	%	Serie
C-6 alcoholes y aldehídos						
1-hexanol	35,41 ± 2,56	0,0044	34,12 ± 1,51	0,0043	-3,64	H
trans-2-hexen-1-ol	8,07 ± 0,36	0,0005	13,75 ± 0,29	0,0009	70,38	H
cis-3-hexen-1-ol	6,06 ± 0,32	0,0152	10,21 ± 0,42	0,0255	68,48	H
trans-3-hexen-1-ol	6,83 ± 0,12	0,0171	0,68 ± 0,07	0,0017	-90,01	H
Hexanal	16,29 ± 0,83	3,6206	18,17 ± 1,10	4,0368	11,49	H
T-2-Hexenal	12,15 ± 0,61	0,2585	0,75 ± 0,03	0,0159	-93,84	H
Total	84,81 ± 4,80		77,68 ± 3,42		-8,41	
Otros alcoholes y aldehídos						
Isobutanol	2,41 ± 0,12	0,0006	1,96 ± 0,09	0,0005	-18,67	A
1-octanol	13,20 ± 0,83	0,0165	9,82 ± 0,56	0,0123	-25,63	F
T-2-Heptenal	nd	0,0000	1,39 ± 0,11	0,4635		FS
Heptanal	nd	0,0000	nd	0,0000		A
Octanal	1,18 ± 0,21	0,1971	nd	0,0000	-100,00	E
2-Octenal	nd	0,0000	nd	0,0000		FS
Nonanal	0,10 ± 0,03	0,1019	nd	0,0000	-100,00	O
T-2-Nonenal	nd	0,0000	nd	0,0000		O
Metional	0,98 ± 0,05	1,9600	1,21 ± 0,06	2,4200	23,47	D
Total	14,49 ± 1,07		11,21 ± 0,67		-22,62	
Derivados fenólicos						
Alcohol feniletílico	11777,87 ± 321,56	0,8413	18564,70 ± 478,28	1,3261	57,62	F
Alcohol bencílico	79,03 ± 7,03	0,0878	68,35 ± 4,52	0,0759	-13,51	F
Eugenol	0,98 ± 0,06	0,1633	3,25 ± 0,28	0,5417	231,63	E
Guaiacol	5,98 ± 0,36	0,6295	5,15 ± 0,41	0,5421	-13,88	E
Vainillina	nd	0,0000	nd	0,0000		D
Total	11863,86 ± 329,01		18641,45 ± 483,49		57,13	
Terpenos y derivados						
Citronelol	nd	0,0000	2,14 ± 0,07	0,1189		A
trans-Geraniol	3,21 ± 0,12	0,1070	5,26 ± 0,42	0,1753	63,86	F
a-terpineol	nd	0,0000	nd	0,0000		F
Limoneno	4,48 ± 0,15	0,2987	6,21 ± 0,41	0,4140	38,62	A
p-ment-1-en-4-ol	0,89 ± 0,06		1,72 ± 0,04		93,26	B
Eucaliptol	0,68 ± 0,02	0,6182	1,84 ± 0,07	1,6727	170,59	B
Oxido de linalool	nd	0,0000	nd	0,0000		F
2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol	nd	0,0000	nd	0,0000		F
Nerolidol	nd	0,0000	nd	0,0000		F
Farnesol	2,25 ± 0,11	0,1125	2,91 ± 0,09	0,1455	29,33	D
Total	9,26 ± 0,35		17,17 ± 1,01		85,42	

A: Afrutada; B: Balsámica; D: Dulce; E: Especiada; F: Floral; FR: Frutos rojos; FS: Frutos secos; H: Herbácea; O: Oxidada

	Merlot					
	Testigo	VAO	MF	VAO	%	Serie
Norisoprenoides						
b-Damascenona	2,36 ± 0,18	23,6000	2,98 ± 0,14	29,8000	26,27	A
b-ionona	nd	0,0000	nd	0,0000		F
3-oxo-ionol	2,15 ± 0,13	0,0000	3,08 ± 0,20	0,0000	43,26	D
Total	4,51 ± 0,31		6,06 ± 0,34		34,37	
Ésteres						
Acetato de isoamilo	14,56 ± 0,96	0,4853	19,31 ± 1,24	0,6437	32,62	A
Butirato de etilo	3,65 ± 0,21	0,1825	3,96 ± 0,17	0,1980		A
Hexanoato de etilo	196,31 ± 12,37	14,0221	283,45 ± 18,1	20,2464	44,39	A
Acetato de hexilo	23,62 ± 1,81	0,0353	38,74 ± 2,11	0,0578	64,01	A
Heptanoato de etilo	nd	0,0000	nd	0,0000		A
Lactato de etilo	99,3 ± 6,59	0,0099	114,37 ± 8,74	0,0114	15,18	D
Octanoato de etilo	165,37 ± 14,06	33,0740	206,96 ± 12,29	41,3920	25,15	A
3-hidroxitirato de etilo	12,87 ± 1,09	0,0002	11,96 ± 0,91	0,0002	-7,07	O
2-metilbutirato de etilo	40,15 ± 2,15	2,2306	65,23 ± 3,26	3,6239	62,47	FR
Decanoato de etilo	47,94 ± 2,67	0,2397	58,13 ± 3,26	0,2907	21,26	A
Succinato de dietilo	1395,79 ± 32,41	1,1632	902,78 ± 26,55	0,7523	-35,32	A
Etil hidrógeno succinato	nd	0,0000	nd	0,0000		
Isovalerato de etilo	73,31 ± 5,26	24,4367	84,73 ± 7,59	28,2433	15,58	FR
Acetato de feniletilo	538,92 ± 24,12	2,1557	624,79 ± 33,26	2,4992	15,93	FR
Vainillato de etilo	32,87 ± 2,46	0,0332	47,67 ± 3,65	0,0482	45,03	D
Pentanoato de etilo	0,91 0,05	0,6067	0,87 0,06	0,5800	-4,40	FR
4-metil pentan. etilo	0,17 ± 0,02	17,0000	0,23 ± 0,03	23,0000	35,29	FR
Isobutirato de etilo	215,63 nc 13,62	14,3753	275,48 nc 16,1	18,3653	27,76	FR
Total	2861,37 ± 119,85		2738,66 ± 137,32		-4,29	
Lactonas						
Butirolactona	719,5 ± 28,69	0,0072	478,35 ± 18,56	0,0048	-33,52	D
pantolactona	22,3 ± 1,59	0,0101	31,26 ± 2,01	0,0142		D
Furaneol	48,89 ± 4,02	1,3214	54,36 ± 3,12	1,4692	11,19	D
Homofuraneol	52,85 2,74	1,3213	67,5 ± 3,66	1,6875	27,72	D
Total	843,54 ± 37,04		631,47 ± 27,35		-25,14	

A: Afrutada; B: Balsámica; D: Dulce; E: Especiada; F:Floral; FR: Frutos rojos; FS: Frutos secos; H: Herbácea; O: Oxidada

Syrah						
	Testigo	VAO	MF	VAO	%	Serie
C-6 alcoholes y aldehídos						
1-hexanol	21,36 ± 1,92	0,0027	24,13 ± 1,86	0,0030	12,97	H
trans-2-hexen-1-ol	6,15 ± 0,41	0,0004	9,29 ± 0,45	0,0006	51,06	H
cis-3-hexen-1-ol	7,89 ± 0,32	0,0197	11,36 ± 0,48	0,0284	43,98	H
trans-3-hexen-1-ol	20,08 ± 1,11	0,0502	20,59 ± 1,09	0,0515	2,54	H
Hexanal	6,52 ± 0,51	1,4489	7,16 ± 0,04	1,5911	9,82	H
T-2-Hexenal	nd	0,0000	nd	0,0000		H
Total	62,00 ± 4,27		72,53 ± 3,92		16,98	
Otros alcoholes y aldehídos						
Isobutanol	1,24 ± 0,12	0,0000	1,93 ± 0,09	0,0000	55,65	A
1-octanol	4,86 ± 0,23	0,0061	2,06 ± 0,11	0,0026	-57,61	F
T-2-Heptenal	nd	0,0000	nd	0,0000		FS
Heptanal	0,86 ± 0,05	0,1433	0,48 ± 0,02	0,0800	-44,19	A
Octanal	nd	0,0000	nd	0,0000		E
2-Octenal	nd	0,0000	nd	0,0000		FS
Nonanal	0,29 ± 0,03	0,2900	0,36 ± 0,04	0,3600	24,14	O
T-2-Nonenal	nd	0,0000	nd	0,0000		O
Metional	nd	0,0000	nd	0,0000		D
Total	6,01 ± 0,31		2,90 ± 0,17		-51,75	
Derivados fenólicos						
Alcohol feniletilo	21814,12 ± 521,06	1,5582	26250,31 ± 412,37	1,8750	20,34	F
Alcohol bencílico	98,63 ± 6,08	0,1096	124,19 ± 10,90	0,1380	25,92	F
Eugenol	nd	0,0000	nd	0,0000		E
Guaiacol	49,56 ± 3,70	5,2168	64,13 ± 3,59	6,7505	29,40	E
Vainillina	12,98 ± 0,98	0,2163	20,36 ± 1,24	0,3393	56,86	D
Total	21975,29 ± 531,82		26458,99 ± 428,10		20,40	
Terpenos y derivados						
Citronelol	2,06 nc 0,14	0,1144	4,28 ± 0,26	0,2378	107,77	A
trans-Geraniol	nd	0,0000	nd	0,0000		F
a-terpineol	7,56 nc 0,25	0,0302	9,31 nc 0,40	0,0372	23,15	F
Limoneno	4,48 ± 0,15	0,2987	6,21 ± 0,41	0,4140	38,62	A
p-ment-1-en-4-ol	1,12 ± 0,07		0,92 ± 0,08		-17,86	B
Eucaliptol	nd	0,0000	nd	0,0000		B
Oxido de linalool	0,96 ± 0,06	0,1600	2,25 ± 0,15	0,3750	134,38	F
2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol	nd	0,0000	nd	0,0000		F
Nerolidol	3,26 ± 0,21	0,0326	5,69 ± 0,32	0,0569	74,54	F
Farnesol	nd	0,0000	nd	0,0000		D
Total	19,44 ± 0,88		28,66 ± 1,62		47,43	

A: Afrutada; B: Balsámica; D: Dulce; E: Especiada; F: Floral; FR: Frutos rojos; FS: Frutos secos; H: Herbácea; O: Oxidada

Syrah						
	Testigo	VAO	MF	VAO	%	Serie
Norisoprenoides						
b-Damascenona	5,50 ± 0,21	55,0000	6,04 ± 0,31	60,4000	9,82	A
b-ionona	4,46 ± 0,24	49,5556	7,37 ± 0,41	81,8889	65,25	F
3-oxo-ionol	4,41 ± 0,21	0,0000	5,06 ± 0,18	0,0000	14,74	D
Total	14,37 ± 0,66		18,47 ± 0,90		28,53	
Ésteres						
Acetato de isoamilo	8,23 ± 0,32	0,2743	10,14 ± 0,31	0,3380	23,21	A
Butirato de etilo	nd	0,0000	nd	0,0000		A
Hexanoato de etilo	208,19 ± 10,25	14,8707	236,91 ± 11,1	16,9221	13,80	A
Acetato de hexilo	nd	0,0000	nd	0,0000		A
Heptanoato de etilo	nd	0,0000	nd	0,0000		A
Lactato de etilo	126,32 ± 4,52	0,0126	111,96 ± 5,22	0,0112	-11,37	D
Octanoato de etilo	253,85 ± 9,87	50,7700	264,86 ± 11,56	52,9720	4,34	A
3-hidroxi butirato de etilo	nd	0,0000	nd	0,0000		O
2-metilbutirato de etilo	nd	0,0000	nd	0,0000		FR
Decanoato de etilo	52,63 ± 2,41	0,2632	56,78 ± 4,01	0,2839	7,89	A
Succinato de dietilo	2149,99 ± 51,29	1,7917	1325,26 ± 31,25	1,1044	-38,36	A
Etil hidrógeno succinato	nd	0,0000	nd	0,0000		
Isovalerato de etilo	56,65 ± 6,51	18,8833	71,54 ± 7,09	23,8467	26,28	FR
Acetato de feniletilo	484,71 ± 20,58	1,9388	608,6 ± 37,11	2,4344	25,56	FR
Vainillato de etilo	28,21 ± 2,68	0,0285	54,33 ± 4,27	0,0549	92,59	D
Pentanoato de etilo	0,72 ± 0,04	0,4800	0,78 ± 0,06	0,5200	8,33	FR
4-metil pentan. etilo	0,11 ± 0,02	11,0000	0,19 ± 0,02	19,0000	72,73	FR
Isobutirato de etilo	118,95 ± 8,36	7,9300	142,87 ± 11,88	9,5247	20,11	FR
Total	3488,56 ± 116,85		2884,22 ± 123,88		-17,32	
Lactonas						
Butirolactona	143,69 ± 7,89	0,0014	279,21 ± 8,15	0,0028	94,31	D
pantolactona	nd	0,0000	nd	0,0000		D
Furaneol	13,59 ± 0,72	0,3673	11,26 ± 0,68	0,3043	-17,14	D
Homofuraneol	9,11 ± 0,56	0,2278	9,95 ± 0,27	0,2488	9,22	D
Total	166,39 ± 9,17		300,42 ± 9,10		80,55	

A: Afrutada; B: Balsámica; D: Dulce; E: Especiada; F:Floral; FR: Frutos rojos; FS: Frutos secos; H: Herbácea; O: Oxidada

ANEXO V. Composición aromática de los vinos ($\mu\text{g/L}$) elaborados con adición de enzimas.

	Tempranillo							
	Testigo	VAO	AR 2000	VAO	%	N 12G	VAO	%
C-6 alcoholes y aldehídos								
1-hexanol	46,59 \pm 2,98	0,006	48,51 \pm 3,21	0,006	4,12	45,45 \pm 3,21	0,006	-2,45
trans-2-hexen-1-ol	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
cis-3-hexen-1-ol	16,56 \pm 0,69	0,041	17,85 \pm 1,12	0,045	7,79	15,21 \pm 0,65	0,038	-8,15
trans-3-hexen-1-ol	19,41 \pm 0,85	0,049	22,10 \pm 1,04	0,055	13,86	21,30 \pm 1,30	0,053	9,74
Hexanal	3,26 \pm 0,25	0,724	3,96 \pm 0,31	0,880	21,47	3,01 \pm 0,21	0,669	-7,67
T-2-Hexenal	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Total	85,82 \pm 4,77		92,42 \pm 5,68		7,69	84,97 \pm 5,37		-0,99
Otros alcoholes y aldehídos								
Isobutanol	3,18 \pm 0,12	0,000	3,05 \pm 0,20	0,000	-4,09	3,22 \pm 0,21	0,000	1,26
1-octanol	8,95 \pm 0,66	0,011	8,46 \pm 0,52	0,011	-5,47	8,41 \pm 0,52	0,011	-6,03
T-2-Heptenal	2,36 \pm 0,14	0,787	2,81 \pm 0,19	0,937	19,07	2,43 \pm 0,11	0,810	2,97
Heptanal	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Octanal	1,18 \pm 0,21	0,197	nd	0,000	-100,00	nd	0,000	-100,00
2-Octenal	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Nonanal	0,10 \pm 0,03	0,102	nd	0,000	-100,00	nd	0,000	-100,00
T-2-Nonenal	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Metional	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Total	12,59 \pm 1,04		11,27 \pm 0,71		-10,52	10,84 \pm 0,63		-13,93
Derivados fenólicos								
Alcohol feniletilo	13562,32 \pm 351,69	0,969	17896,05 \pm 415,22	1,278	31,95	18452,28 \pm 369,95	1,318	36,06
Alcohol bencílico	89,26 \pm 6,35	0,099	215,26 \pm 16,32	0,239	141,16	169,32 \pm 11,64	0,188	89,69
Eugenol	8,49 \pm 0,32	1,415	11,25 \pm 0,71	1,875	32,51	13,65 \pm 0,96	2,275	60,78
Guaiacol	3,25 \pm 0,21	0,342	5,58 \pm 0,32	0,587	71,69	4,12 \pm 0,21	0,434	26,77
Vainillina	1,89 \pm 0,11	0,032	2,25 \pm 0,14	0,038	19,05	2,05 \pm 0,16	0,034	8,47
Total	13665,21 \pm 358,68		18130,39 \pm 432,71		32,68	18641,42 \pm 382,92		36,42
Terpenos y derivados								
Citronelol	6,89 \pm 0,45	0,383	14,21 \pm 0,74	0,789	106,24	12,34 \pm 0,88	0,686	79,10
trans-Geraniol	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
α -terpineol	1,56 \pm 0,09	0,006	4,65 \pm 0,32	0,019	198,08	3,98 \pm 0,29	0,016	155,13
Limoneno	5,84 \pm 0,21	0,389	6,98 \pm 0,62	0,465	19,52	7,69 \pm 0,61	0,513	31,68
p-ment-1-en-4-ol	nd		nd			nd		
eucaliptol	0,32 \pm 0,02	0,291	1,36 \pm 0,11	1,236	325,00	1,45 \pm 0,10	1,318	353,13
oxido de linalool	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
nerolidol	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Farnesol	2,25 \pm 0,11	0,113	4,11 \pm 0,26	0,206	82,67	3,28 \pm 0,20	0,164	45,78
Total	14,61 \pm 0,77		27,20 \pm 1,79		86,17	25,46 \pm 1,88		74,26

Tempranillo								
	Testigo	VAO	AR 2000	VAO	%	N 12G	VAO	%
Norisoprenoides								
b-Damascenona	2,06 ± 0,18	20,600	5,26 ± 0,34	52,600	155,34	4,58 ± 0,36	45,800	122,33
b-ionona	0,16 ± 0,02	1,778	0,11 ± 0,02	1,222	-31,25	0,18 ± 0,02	2,000	12,50
3-oxo-ionol	4,41 ± 0,21	0,000	4,15 ± 0,20	0,000	-5,90	3,69 ± 0,32		-16,33
Total	6,63 ± 0,41		9,52 ± 0,56		43,59	8,45 ± 0,70		27,45
Ésteres								
Acetato de isoamilo	8,91 ± 1,05	0,297	8,15 ± 0,91	0,272	-8,53	9,1 ± 0,86	0,303	2,13
Butirato de etilo	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Hexanoato de etilo	179,6 ± 10,63	12,829	155,23 ± 11,96	11,088	-13,57	181,59 ± 10,59	12,971	1,11
Acetato de hexilo	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Heptanoato de etilo	41,02 ± 2,63	0,004	32,59 ± 2,85	0,003	-20,55	35,64 ± 2,76	0,004	-13,12
Lactato de etilo	253,32 ± 12,2	0,025	211,63 ± 15,62	0,021	-16,46	195,61 ± 16,32	0,020	-22,78
Octanoato de etilo	106,32 ± 7,76	21,264	85,41 ± 6,63	17,082	-19,67	89,96 ± 7,74	17,992	-15,39
3-hidroxi butirato de etilo	nd	0,000	nd			nd	0,000	
2-metil butirato de etilo	21,65 ± 1,18	1,203	15,59 ± 1,12	0,866	-27,99	17,49 ± 1,52	0,972	-19,21
Decanoato de etilo	32,28 ± 1,99	0,161	25,25 ± 1,59	0,126	-21,78	27,43 ± 2,14	0,137	-15,02
Succinato de dietilo	936,24 ± 31,15	0,780	965,8 ± 45,48	0,805	3,16	867,67 ± 41,2	0,723	-7,32
Etil hidrógeno succinato	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Isovalerato de etilo	42,35 ± 2,89	14,117	36,37 ± 2,56	12,123	-14,12	38,81 ± 3,01	12,937	-8,36
Acetato de feniletilo	422,63 ± 22,49	1,691	400,18 ± 26,59	1,601	-5,31	421,59 ± 31,52	1,686	-0,25
Vainillato de etilo	56,32 ± 3,62	0,057	62,38 ± 4,08	0,063	10,76	75,94 ± 5,27	0,077	34,84
Pentanoato de etilo	0,76 ± 0,04	0,507	0,59 ± 0,03	0,393	-22,37	0,62 ± 0,04	0,413	-18,42
4-metil pentan. etilo	0,18 ± 0,02	18,000	0,11 ± 0,01	11,000	-38,89	0,12 ± 0,02	12,000	-33,33
Isobutirato de etilo	110,26 ± 8,32	7,351	98,97 ± 5,69	6,598	-10,24	95,52 ± 7,48	6,368	-13,37
Total	2211,84 ± 105,97		2098,25 ± 125,12		-5,14	2057,09 ± 130,47		-7,00
Lactonas								
Butirolactona	322,51 ± 20,14	0,003	315,69 ± 22,15	0,003	-2,11	306,89 ± 15,48	0,003	-4,84
pantolactona	nd	0,000	nd	0,000		nd		
Furaneol	23,19 ± 1,16	0,627	26,15 ± 1,74	0,707	12,76	24,27 ± 1,86	0,656	4,66
Homofuraneol	19,68 ± 1,13	0,492	18,48 ± 0,97	0,462	-6,10	21,54 ± 1,14	0,539	9,45
Total	365,38 ± 22,43		360,32 ± 24,86		-1,38	352,7 ± 18,48		-3,47

Merlot								
	Testigo	VAO	AR 2000	VAO	%	N 12G	VAO	%
C-6 alcoholes y aldehídos								
1-hexanol	35,41 ± 2,56	0,004	36,72 ± 1,69	0,005	3,70	32,15 ± 1,15	0,004	-9,21
trans-2-hexen-1-ol	8,07 ± 0,36	0,001	12,45 ± 0,98	0,001	54,28	9,65 ± 0,97	0,001	19,58
cis-3-hexen-1-ol	6,06 ± 0,32	0,015	8,84 ± 0,49	0,022	45,87	8,91 ± 0,65	0,022	47,03
trans-3-hexen-1-ol	6,83 ± 0,12	0,017	7,03 ± 0,74	0,018	2,97	5,96 ± 0,41	0,015	-12,70
Hexanal	16,29 ± 0,83	3,621	20,36 ± 1,32	4,524	24,96	21,52 ± 1,59	4,782	32,08
T-2-Hexenal	12,15 ± 0,61	0,259	4,25 ± 0,21	0,090	-65,02	5,23 ± 0,50	0,111	-56,96
Total	84,81 ± 4,80		89,65 ± 5,43		5,70	83,42 ± 5,27		-1,64
Otros alcoholes y aldehídos								
Isobutanol	2,41 ± 0,12	0,001	2,56 ± 0,11	0,001	6,22	2,78 ± 0,10	0,001	15,35
1-octanol	13,20 ± 0,83	0,017	15,23 ± 1,05	0,019	15,35	17,25 ± 1,12	0,022	30,64
T-2-Heptenal	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Heptanal	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Octanal	1,18 ± 0,21	0,197	nd	0,000	-100,00	nd	0,000	-100,00
2-Octenal	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Nonanal	0,10 ± 0,03	0,102	nd	0,000	-100,00	nd	0,000	-100,00
T-2-Nonenal	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Metional	0,98 ± 0,05	1,960	2,25 ± 0,18	4,500	129,59	1,69 ± 0,13	3,380	72,45
Total	14,49 ± 1,07		15,23 ± 1,05		5,12	17,25 ± 1,12		19,06
Derivados fenólicos								
Alcohol feniletílico	11777,87 ± 321,56	0,841	14263,15 ± 265,32	1,019	21,10	12632,12 ± 314,23	0,902	7,25
Alcohol bencílico	79,03 ± 7,03	0,088	196,21 ± 11,59	0,218	148,28	236,59 ± 10,39	0,263	199,37
Eugenol	0,98 ± 0,06	0,163	3,96 ± 0,28	0,660	304,08	2,11 ± 0,13	0,352	115,31
Guaiacol	5,98 ± 0,36	0,629	10,29 ± 0,69	1,083	72,07	7,86 ± 0,71	0,827	31,44
Vainillina	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Total	11863,86 ± 329,01		14473,61 ± 277,88		22,00	12878,68 ± 325,46		8,55
Terpenos y derivados								
Citronelol	nd	0,000	3,25 ± 0,21	0,181		2,14 ± 0,18	0,119	
trans-Geraniol	3,21 ± 0,12	0,107	10,56 ± 0,65	0,352	228,97	6,39 ± 0,52	0,213	99,07
a-terpineol	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Limoneno	4,48 ± 0,15	0,299	8,74 ± 0,53	0,583	95,09	7,29 ± 0,61	0,486	62,72
p-ment-1-en-4-ol	0,89 ± 0,06		2,36 ± 0,14		165,17	2,59 ± 0,16		191,01
eucaliptol	0,68 ± 0,02	0,618	2,18 ± 0,16	1,982	220,59	1,19 ± 0,06	1,082	75,00
oxido de linalool	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
nerolidol	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Farnesol	2,25 ± 0,11	0,113	2,91 ± 0,09	0,146	29,33	2,96 ± 0,18	0,148	31,56
Total	9,26 ± 0,35		27,09 ± 1,69		192,55	19,60 ± 1,53		111,66

	Merlot							
	Testigo	VAO	AR 2000	VAO	%	N 12G	VAO	%
Norisoprenoides								
b-Damascenona	2,36 ± 0,18	23,600	3,02 ± 0,14	30,200	27,97	2,74 ± 0,11	27,400	16,10
b-ionona	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
3-oxo-ionol	2,15 ± 0,13	0,000	4,08 ± 0,32	0,000	89,77	3,51 ± 0,32	0,260	63,26
Total	4,51 ± 0,31		7,10 ± 0,46		57,43	6,25 ± 0,43		38,58
Esteres								
Acetato de isoamilo	14,56 ± 0,96	0,485	11,96 ± 0,98	0,399	-17,86	12,63 ± 0,85	0,421	-13,26
Butirato de etilo	3,65 ± 0,21	0,183	4,02 ± 0,23	0,201		4,11 ± 0,22	0,206	12,60
Hexanoato de etilo	196,31 ± 12,37	14,022	128,12 ± 9,25	9,151	-34,74	169 ± 12,35	12,071	-13,91
Acetato de hexilo	23,62 ± 1,81	0,035	29,36 ± 2,51	0,044	24,30	26,59 ± 2,01	0,040	12,57
Heptanoato de etilo	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Lactato de etilo	99,3 ± 6,59	0,010	74,1 ± 6,32	0,007	-25,38	71,25 ± 5,52	0,007	-28,25
Octanoato de etilo	165,37 ± 14,06	33,074	132,74 ± 9,87	26,548	-19,73	159,63 ± 7,7	31,926	-3,47
3-hidroxiobutirato de etilo	12,87 ± 1,09	0,000	11,48 ± 0,82	0,000	-10,80	12,69 ± 0,99	0,000	-1,40
2-metilbutirato de etilo	40,15 ± 2,15	2,231	38,56 ± 1,89	2,142	-3,96	41,2 ± 3,25	2,289	2,62
Decanoato de etilo	47,94 ± 2,67	0,240	40,12 ± 2,67	0,201	-16,31	45,45 ± 3,21	0,227	-5,19
Succinato de dietilo	1395,79 ± 32,41	1,163	1298 ± 41,13	1,082	-7,01	1401 ± 36,29	1,168	0,37
Etil hidrógeno succinato	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Isovalerato de etilo	73,31 ± 5,26	24,437	65,49 ± 5,12	21,830	-10,67	68,95 ± 4,78	22,983	-5,95
Acetato de feniletilo	538,92 ± 24,12	2,156	526,32 ± 23,15	2,105	-2,34	552 ± 29,62	2,208	2,43
Vainillato de etilo	32,87 ± 2,46	0,033	36,23 ± 4,02	0,037	10,22	39,63 ± 3,32	0,040	20,57
Pentanoato de etilo	0,91 0,05	0,607	0,79 0,03	0,527	-13,19	0,88 0,05	0,587	-3,30
4-metil pentan. etilo	0,17 ± 0,02	17,000	0,15 ± 0,02	15,000	-11,76	0,19 ± 0,01	19,000	11,76
Isobutirato de etilo	215,63 ± 13,62	14,375	186,2 ± 14,12	12,413	-13,65	202,99 ± 14,4	13,533	-5,86
Total	2861,37 ± 119,85		2583,64 ± 122,13		-9,71	2808,19 ± 124,57		-1,86
Lactonas								
Butirolactona	719,5 ± 28,69	0,007	478,35 ± 18,56	0,005	-33,52	710,23 ± 22,36	0,007	-1,29
pantolactona	22,3 ± 1,59	0,010	31,26 ± 2,01	0,014	40,18	21,38 ± 1,56	0,010	-4,13
Furaneol	48,89 ± 4,02	1,321	54,36 ± 3,12	1,469	11,19	47,52 ± 2,66	1,284	-2,80
Homofuraneol	52,85 2,74	1,321	67,5 ± 3,66	1,688	27,72	60,29 ± 3,87	1,507	14,08
Total	843,54 ± 37,04		631,47 ± 27,35		-25,14	839,42 ± 30,45		-0,49

Syrah								
	Testigo	VAO	AR 2000	VAO	%	N 12G	VAO	%
C-6 alcoholes y aldehídos								
1-hexanol	21,36 ± 1,92	0,003	22,59 ± 1,59	0,003	5,76	24,15 ± 1,99	0,003	13,06
trans-2-hexen-1-ol	6,15 ± 0,41	0,000	6,38 ± 0,36	0,000	3,74	6,55 ± 0,51	0,000	6,50
cis-3-hexen-1-ol	7,89 ± 0,32	0,020	9,94 ± 0,68	0,025	25,98	10,12 ± 0,75	0,025	28,26
trans-3-hexen-1-ol	20,08 ± 1,11	0,050	21,36 ± 1,59	0,053	6,37	22,15 ± 1,46	0,055	10,31
Hexanal	6,52 ± 0,51	1,449	7,41 ± 0,64	1,647	13,65	6,42 ± 0,40	1,427	-1,53
T-2-Hexenal	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Total	62,00 ± 4,27		67,68 ± 4,86		9,16	69,39 ± 5,11		11,92
Otros alcoholes y aldehídos								
Isobutanol	1,24 ± 0,12	0,000	1,44 ± 0,11	0,000	16,13	1,59 ± 0,13	0,000	28,23
1-octanol	4,86 ± 0,23	0,006	7,45 ± 0,66	0,009	53,29	6,58 ± 0,46	0,008	35,39
T-2-Heptenal	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Heptanal	0,86 ± 0,05	0,143	nd	0,000	-100,00	nd	0,000	-100,00
Octanal	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
2-Octenal	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Nonanal	0,29 ± 0,03	0,290	0,11 ± 0,01	0,110	-62,07	nd	0,000	-100,00
T-2-Nonenal	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Metional	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Total	6,01 ± 0,31		7,56 ± 0,67		25,79	6,58 ± 0,46		9,48
Derivados fenólicos								
Alcohol feniletílico	21814,12 ± 521,06	1,558	23625,21 ± 578,96	1,688	8,30	22315,00 ± 399,64	1,594	2,30
Alcohol bencílico	98,63 ± 6,08	0,110	264,11 ± 15,69	0,293	167,78	241,28 ± 16,32	0,268	144,63
Eugenol	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Guaiacol	49,56 ± 3,70	5,217	61,26 ± 4,11	6,448	23,61	55,87 ± 3,12	5,881	12,73
Vainillina	12,98 ± 0,98	0,216	14,51 ± 1,02	0,242	11,79	14,87 ± 0,98	0,248	14,56
Total	21975,29 ± 531,82		23965,09 ± 599,78		9,05	22627,02 ± 420,06		2,97
Terpenos y derivados								
Citronelol	2,06 ± 0,14	0,114	9,52 ± 0,66	0,529	362,14	8,87 ± 0,49	0,493	330,58
trans-Geraniol	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
a-terpineol	7,56 ± 0,25	0,030	11,54 ± 0,87	0,046	52,65	9,95 ± 0,69	0,040	31,61
Limoneno	4,48 ± 0,15	0,299	8,49 ± 0,60	0,566	89,51	7,15 ± 0,56	0,477	59,60
p-ment-1-en-4-ol	1,12 ± 0,07		3,36 ± 0,21		200,00	3,95 ± 0,24		252,68
eucaliptol	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
oxido de linalool	0,96 ± 0,06	0,160	7,41 ± 0,50	1,235	671,88	6,12 ± 0,41	1,020	537,50
2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
nerolidol	3,26 ± 0,21	0,033	9,56 ± 0,75	0,096	193,25	8,41 ± 0,55	0,084	157,98
Farnesol	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Total	19,44 ± 0,88		49,88 ± 3,59		156,58	44,45 ± 2,94		128,65

	Syrah							
	Testigo	VAO	AR 2000	VAO	%	N 12G	VAO	%
Norisoprenoides								
b-Damascenona	4,50 ± 0,21	45,000	6,64 ± 0,41	66,400	47,56	5,70 ± 0,50	57,000	26,67
b-ionona	4,46 ± 0,24	49,556	6,02 ± 0,32	66,889	34,98	5,97 ± 0,42	66,333	33,86
3-oxo-ionol	4,41 ± 0,21	0,000	4,65 ± 0,19	0,000	5,44	4,39 ± 0,32		-0,45
Total	13,37 ± 0,66		17,31 ± 0,92		29,47	16,06 ± 1,24		20,12
Ésteres								
Acetato de isoamilo	8,23 ± 0,32	0,274	6,65 ± 0,46	0,222	-19,20	8,02 ± 0,65	0,267	-2,55
Butirato de etilo	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Hexanotato de etilo	208,19 ± 10,25	14,871	187,63 ± 11,36	13,402	-9,88	185,31 ± 10,69	13,236	-10,99
Acetato de hexilo	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Heptanoato de etilo	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Lactato de etilo	126,32 ± 4,52	0,013	100,95 ± 7,74	0,010	-20,08	121,13 ± 9,26	0,012	-4,11
Octanoato de etilo	253,85 ± 9,87	50,770	213,28 ± 13,13	42,656	-15,98	241,24 ± 15,71	48,248	-4,97
3-hidroxibutirato de etilo	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
2-metilbutirato de etilo	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Decanoato de etilo	52,63 ± 2,41	0,263	48,51 ± 2,32	0,243	-7,83	46,28 ± 2,02	0,231	-12,07
Succinato de dietilo	2149,99 ± 51,29	1,792	1965,84 ± 48,51	1,638	-8,57	1814,21 ± 34,18	1,512	-15,62
Etil hidrógeno succinato	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Isovaleriato de etilo	56,65 ± 6,51	18,883	39,68 ± 2,26	13,227	-29,96	41,13 ± 2,84	13,710	-27,40
Acetato de feniletilo	484,71 ± 20,58	1,939	491,25 ± 22,59	1,965	1,35	465,48 ± 17,98	1,862	-3,97
Vainillato de etilo	28,21 ± 2,68	0,028	26,58 ± 1,12	0,027	-5,78	28,74 ± 1,59	0,029	1,88
Pentanoato de etilo	0,72 ± 0,04	0,480	0,66 ± 0,04	0,440	-8,33	0,7 ± 0,03	0,467	-2,78
4-metil pentan. etilo	0,11 ± 0,02	11,000	0,09 ± 0,01	9,000	-18,18	0,08 ± 0,01	8,000	-27,27
Isobutirato de etilo	118,95 ± 8,36	7,930	105,84 ± 7,71	7,056	-11,02	112,36 ± 6,69	7,491	-5,54
Total	3488,56 ± 116,85		3186,96 ± 117,25		-8,65	3064,68 ± 101,65		-12,15
Lactonas								
Butirolactona	143,69 ± 7,89	0,001	125,84 ± 6,65	0,001	-12,42	151,28 ± 8,45	0,002	5,28
pantolactona	nd	0,000	nd	0,000		nd	0,000	
Furaneol	13,59 ± 0,72	0,367	15,45 ± 1,18	0,418	13,69	12,41 ± 0,93	0,335	-8,68
Homofuraneol	9,11 ± 0,56	0,228	9,21 ± 0,47	0,230	1,10	8,97 ± 0,36	0,224	-1,54
Total	166,39 ± 9,17		150,5 ± 8,30		-9,55	172,66 ± 9,74		3,77

ANEXO VI. Composición aromática de los vinos ($\mu\text{g/L}$) de la variedad Tempranillo elaborados con las distintas técnicas. Evolución en botella.

Tempranillo testigo								
	0 meses	VAO	3 meses	VAO	6 meses	VAO	12 meses	VAO
C-6 alcoholes y aldehídos								
1-hexanol	46,59 \pm 2,98	0,006	45,13 \pm 2,46	0,006	53,58 \pm 2,89	0,007	57,52 \pm 3,25	0,007
trans-2-hexen-1-ol	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
cis-3-hexen-1-ol	16,56 \pm 0,69	0,041	15,62 \pm 0,87	0,039	15,89 \pm 0,48	0,040	17,74 \pm 1,23	0,044
trans-3-hexen-1-ol	19,41 \pm 0,85	0,049	19,75 \pm 1,20	0,049	20,59 \pm 0,79	0,051	20,36 \pm 0,99	0,051
Hexanal	3,26 \pm 0,25	0,724	2,50 \pm 0,31	0,556	5,29 \pm 0,23	1,176	4,72 \pm 0,19	1,049
T-2-Hexenal	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Total	85,82 \pm 4,77		83,00 \pm 4,84		95,35 \pm 4,39		100,34 \pm 5,66	
Otros alcoholes y aldehídos								
Isobutanol	3,18 \pm 0,12	0,000	4,25 \pm 0,10	0,000	3,21 \pm 0,18	0,000	2,53 \pm 0,16	0,000
1-octanol	8,95 \pm 0,66	0,011	10,87 \pm 0,74	0,014	9,45 \pm 0,62	0,012	8,42 \pm 0,55	0,011
T-2-Heptenal	2,36 \pm 0,14	0,787	nd	0,000	nd	0,000	3,21 \pm 0,12	1,070
Heptanal	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Octanal	1,18 \pm 0,21	0,197	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
2-Octenal	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Nonanal	0,10 \pm 0,03	0,102	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Acetaldehído	487,22 \pm 19,36	0,049	546,39 \pm 17,28	0,055	583,49 \pm 14,21	0,058	603,81 \pm 24,68	0,060
Benzaldehído	nd	0,000	13,66 \pm 1,01	0,007	48,49 \pm 2,31	0,024	165,33 \pm 7,49	0,083
Total	499,81 \pm 20,40		557,26 \pm 18,02		592,94 \pm 14,83		615,44 \pm 25,35	
Derivados fenólicos								
Alcohol feniletílico	13562,32 \pm 351,69	0,969	11428,00 \pm 312,64	0,816	12546,00 \pm 281,62	0,896	10129,00 \pm 295,53	0,724
Alcohol bencílico	89,26 \pm 6,35	0,099	93,45 \pm 7,03	0,104	116,06 \pm 7,85	0,129	131,48 \pm 5,26	0,146
Eugenol	8,49 \pm 0,32	1,415	7,26 \pm 0,51	1,210	9,87 \pm 0,41	1,645	10,51 \pm 0,59	1,752
Guaiacol	3,25 \pm 0,21	0,342	5,86 \pm 0,19	0,617	4,72 \pm 0,30	0,497	8,05 \pm 0,43	0,847
Vainillina	1,89 \pm 0,11	0,032	1,93 \pm 0,14	0,032	2,63 \pm 0,12	0,044	3,87 \pm 0,20	0,065
Total	13665,21 \pm 358,68		11536,50 \pm 320,51		12679,28 \pm 290,30		10282,91 \pm 302,01	
Terpenos y derivados								
Citronelol	6,89 \pm 0,45	0,383	5,13 \pm 0,26	0,285	4,45 \pm 0,21	0,247	3,06 \pm 0,16	0,170
trans-Geraniol	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
a-terpineol	1,56 \pm 0,09	0,006	1,12 \pm 0,09	0,004	0,45 \pm 0,09	0,002	nd	0,000
Limoneno	5,84 \pm 0,21	0,389	4,12 \pm 0,26	0,275	5,58 \pm 0,22	0,372	3,26 \pm 0,16	0,217
p-ment-1-en-4-ol	nd		2,63 \pm 0,17		nd		nd	
Eucaliptol	0,32 \pm 0,02	0,291	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Oxido de linalool	nd	0,000	3,23 \pm 0,11	0,538	5,48 \pm 0,41	0,913	5,79 \pm 0,33	0,965
Hotrienol	nd	0,000	nd	0,000	3,56 \pm 0,21	0,032	4,21 \pm 0,24	0,038
Nerolidol	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Farnesol	2,25 \pm 0,11	0,113	2,59 \pm 0,15	0,130	3,69 \pm 0,16	0,185	3,85 \pm 0,20	0,193
Myrcenol	nd		nd		nd		3,25 \pm 0,21	
p-ment-1-en-7,8-diol	nd		nd		1,25 \pm 0,12		3,84 \pm 0,26	
8-hidroxi linalool	nd		0,56 \pm 0,03		0,95 \pm 0,07		2,73 \pm 0,11	
Total	16,86 \pm 0,77		19,38 \pm 0,89		25,41 \pm 1,14		29,99 \pm 0,89	

Tempranillo testigo								
	0 meses	VAO	3 meses	VAO	6 meses	VAO	12 meses	VAO
Norisoprenoides								
b-Damascenona	2,06 ± 0,18	20,60	1,85 ± 0,14	18,50	1,26 ± 0,09	12,60	0,78 ± 0,06	7,800
b-ionona	0,16 ± 0,02	1,778	0,18 ± 0,02	2,000	0,12 ± 0,02	1,333	nd	0,000
3-oxo-ionol	4,41 ± 0,25		4,59 ± 0,32		4,96 ± 0,39		5,68 ± 0,42	
Vitispirano I	nd		nd		3,25 ± 0,27		6,58 ± 0,33	
Actinidiol	nd		nd		nd		1,05 ± 0,08	
3-hidroxi-7,8-dihidro-b-ionona	nd		0,10 ± 0,02		nd		0,95 ± 0,07	
TDN	nd		nd		1,14 ±		2,06 ± 0,11	
Total	6,63 ± 0,45		6,72 ± 0,48		10,73 ± 0,77		17,10 ± 0,48	
Ésteres								
Acetato de isoamilo	8,91 ± 1,05	0,297	8,43 ± 0,79	0,281	6,32 ± 0,58	0,211	5,17 ± 0,35	0,172
Butirato de etilo	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Hexanoato de etilo	179,6 ± 10,63	12,83	162,15 ± 9,69	11,58	142,26 ± 11,28	10,16	151,13 ± 12,36	10,80
Acetato de hexilo	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Heptanoato de etilo	41,02 ± 2,63	0,004	28,59 ± 1,98	0,003	13,25 ± 1,14	0,001	nd	0,000
Lactato de etilo	253,32 ± 12,2	0,025	221,22 ± 17,45	0,022	278,95 ± 12,95	0,028	315,44 ± 18,7	0,032
Octanoato de etilo	106,32 ± 7,76	21,26	95,26 ± 6,59	19,05	112,22 ± 8,48	22,44	83,19 ± 6,55	16,64
3-hidroxibutirato de etilo	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
2-metilbutirato de etilo	21,65 ± 1,18	1,203	25,42 ± 2,11	1,412	36,59 ± 2,15	2,033	41,25 ± 3,01	2,292
Decanoato de etilo	32,28 ± 1,99	0,161	42,58 ± 2,63	0,213	28,25 ± 1,05	0,141	16,78 ± 0,99	0,084
Succinato de dietilo	936,24 ± 31,15	0,780	1165,59 ± 42,36	0,971	1545,61 ± 55,21	1,288	1913,22 ± 49,97	1,594
Etil hidrógeno succinato	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Isovalerato de etilo	42,35 ± 2,89	14,12	45,26 ± 2,15	15,09	39,87 ± 3,25	13,29	47,12 ± 3,86	15,71
Acetato de feniletilo	422,63 ± 22,49	1,691	369,52 ± 21,65	1,478	315,21 ± 16,16	1,261	236,98 ± 14,38	0,948
Vainillato de etilo	56,32 ± 3,62	0,057	48,25 ± 2,69	0,049	46,95 ± 2,87	0,047	32,15 ± 2,17	0,032
Pentanoato de etilo	0,76 ± 0,04	0,507	0,52 ± 0,03	0,347	0,66 ± 0,03	0,440	0,41 ± 0,04	0,273
4-metil pentan. etilo	0,18 ± 0,02	18,00	0,22 ± 0,02	22,00	0,25 ± 0,02	25,00	0,36 ± 0,03	36,00
Isobutirato de etilo	110,26 ± 8,32	7,351	115,36 ± 9,18	7,691	121,85 ± 7,67	8,123	132,46 ± 9,21	8,831
Total	2211,84 ± 105,97		2328,37 ± 119,32		2688,24 ± 122,84		2975,66 ± 121,62	
Lactonas								
Butirolactona	322,51 ± 20,14	0,003	341,25 ± 22,35	0,003	318,95 ± 25,14	0,003	336,4 ± 23,07	0,003
Pantolactona	nd	0,000	nd	0,000	2,36 ± 0,19	0,001	3,14 ± 0,22	0,001
Furaneol	23,19 ± 1,16	0,627	19,86 ± 1,59	0,537	17,45 ± 0,97	0,472	11,29 ± 0,88	0,305
Homofuraneol	19,68 ± 1,13	0,492	20,59 ± 1,56	0,515	23,69 ± 1,48	0,592	28,75 ± 2,06	0,719
Total	365,38 ± 22,43		381,7 ± 25,5		362,45 ± 27,78		379,58 ± 26,23	

Tempranillo pH 3,5								
	0 meses	VAO	3 meses	VAO	6 meses	VAO	12 meses	VAO
C-6 alcoholes y aldehídos								
1-hexanol	46,59 ± 2,98	0,006	45,23 ± 3,03	0,006	52,26 ± 3,25	0,007	58,93 ± 4,32	0,007
trans-2-hexen-1-ol	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
cis-3-hexen-1-ol	16,56 ± 0,69	0,041	17,14 ± 0,95	0,043	17,93 ± 0,63	0,045	17,54 ± 0,74	0,044
trans-3-hexen-1-ol	19,41 ± 0,85	0,049	20,05 ± 1,08	0,050	19,74 ± 1,15	0,049	20,52 ± 0,96	0,051
Hexanal	3,26 ± 0,25	0,724	nd	0,000	3,20 ± 0,22	0,711	3,96 ± 0,17	0,880
T-2-Hexenal	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Total	85,82 ± 4,77		82,42 ± 5,06		93,13 ± 5,25		100,95 ± 6,19	
Otros alcoholes y aldehídos								
Isobutanol	3,18 ± 0,12	0,000	4,36 ± 0,20	0,000	3,81 ± 0,23	0,000	4,02 ± 0,34	0,000
1-octanol	8,95 ± 0,66	0,011	9,11 ± 0,71	0,011	8,69 ± 0,63	0,011	9,21 ± 0,78	0,012
T-2-Heptenal	2,36 ± 0,14	0,787	nd	0,000	nd	0,000	3,21 ± 0,16	1,070
Heptanal	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Octanal	1,18 ± 0,21	0,197	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
2-Octenal	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Nonanal	0,10 ± 0,03	0,102	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Acetaldehído	487,22 ± 26,51	0,049	436,95 ± 22,47	0,044	693,12 ± 29,82	0,069	602,11 ± 32,08	0,060
Benzaldehído	nd	0,000	nd	0,000	12,69 ± 0,85	0,006	42,13 ± 2,55	0,021
Total	499,81 ± 27,55		446,06 ± 23,18		701,81 ± 30,45		614,53 ± 33,02	
Derivados fenólicos								
Alcohol feniletílico	13562,32 ± 351,69	0,969	12963,00 ± 215,22	0,926	12591,00 ± 189,64	0,899	11962,00 ± 176,15	0,854
Alcohol bencílico	89,26 ± 6,35	0,099	102,32 ± 5,22	0,114	135,14 ± 4,78	0,150	159,82 ± 4,18	0,178
Eugenol	8,49 ± 0,32	1,415	9,13 ± 0,12	1,522	10,70 ± 0,67	1,783	11,52 ± 0,51	1,920
Guaiacol	3,25 ± 0,21	0,342	5,46 ± 0,15	0,575	7,18 ± 0,29	0,756	8,87 ± 0,30	0,934
Vainillina	1,89 ± 0,11	0,032	2,11 ± 0,12	0,035	2,75 ± 0,19	0,046	4,20 ± 0,23	0,070
Total	13665,21 ± 358,68		13082,02 ± 220,83		12746,77 ± 195,57		12146,41 ± 181,37	
Terpenos y derivados								
Citronelol	6,89 ± 0,45	0,383	6,11 ± 0,52	0,339	5,79 ± 0,41	0,322	4,72 ± 0,29	0,262
trans-Geraniol	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
a-terpineol	1,56 ± 0,09	0,006	0,97 ± 0,08	0,004	0,71 ± 0,05	0,003	0,22 ± 0,02	0,001
Limoneno	5,84 ± 0,21	0,389	5,42 ± 0,36	0,361	5,19 ± 0,29	0,346	4,32 ± 0,21	0,288
p-ment-1-en-4-ol	nd		nd		nd		nd	
Eucaliptol	0,32 ± 0,02	0,291	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Oxido de linalool	nd	0,000	2,48 ± 0,15	0,413	4,15 ± 0,18	0,692	5,08 ± 0,19	0,847
Hotrienol	nd	0,000	1,74 ± 0,16	0,016	2,25 ± 0,09	0,020	2,86 ± 0,11	0,026
Nerolidol	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Farnesol	2,25 ± 0,11	0,113	1,98 ± 0,11	0,099	3,27 ± 0,11	0,164	3,92 ± 0,11	0,196
Myrcenol	nd		nd		1,59 ± 0,09		2,59 ± 0,17	
p-ment-1-en-7,8-diol	nd		1,15 ± 0,08		1,54 ± 0,07		2,26 ± 0,16	
8-hidroxi linalool	nd		0,78 ± 0,05		1,56 ± 0,06		0,96 ± 0,05	
Total	16,86 ± 0,77		20,63 ± 1,27		26,05 ± 1,02		26,93 ± 0,82	

Tempranillo pH 3,5								
	0 meses	VAO	3 meses	VAO	6 meses	VAO	12 meses	VAO
Norisoprenoides								
b-Damascenona	2,06 ± 0,18	20,60	1,78 ± 0,12	17,80	1,24 ± 0,09	12,40	0,99 ± 0,08	9,900
b-ionona	0,16 ± 0,02	1,778	0,21 ± 0,02	2,333	0,18 ± 0,02	2,000	0,15 ± 0,02	1,667
3-oxo-ionol	4,41 ± 0,21		3,69 ± 0,16		4,52 ± 0,25		4,86 ± 0,32	
Vitispirano I	nd		1,26 ± 0,11		3,05 ± 0,21		4,29 ± 0,26	
Actinidiol	nd		nd		nd		0,54 ± 0,04	
3-hidroxi-7,8-dihidro-b-ionona	nd		0,10 ± 0,02		nd		0,56 ± 0,03	
TDN	nd		0,75 ± 0,05		1,18 ± 0,09		1,75 ± 0,12	
Total	6,63 ± 0,41		7,79 ± 0,41		10,17 ± 0,57		13,14 ± 0,87	
Ésteres								
Acetato de isoamilo	8,91 ± 1,05	0,297	7,45 ± 0,62	0,248	6,01 0,59	0,200	4,32 ± 0,21	0,144
Butirato de etilo	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Hexanotato de etilo	179,6 ± 10,63	12,83	152,36 ± 9,78	10,88	136,95 ± 11,22	9,782	102,54 ± 8,54	7,324
Acetato de hexilo	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Heptanoato de etilo	41,02 ± 2,63	0,004	31,26 ± 2,05	0,003	21,05 ± 1,59	0,002	3,69 ± 1,98	0,000
Lactato de etilo	253,32 ± 12,2	0,025	274,31 ± 13,26	0,027	296,47 ± 15,29	0,030	330,18 ± 21,45	0,033
Octanoato de etilo	106,32 ± 7,76	21,26	92,35 ± 6,58	18,47	87,41 ± 5,18	17,48	77,96 ± 4,47	15,59
3-hidroxi-butilato de etilo	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
2-metilbutirato de etilo	21,65 ± 1,18	1,203	27,41 ± 0,97	1,523	39,91 ± 1,26	2,217	48,87 ± 2,25	2,715
Decanoato de etilo	32,28 ± 1,99	0,161	30,15 ± 2,06	0,151	26,11 ± 1,24	0,131	17,44 ± 1,11	0,087
Succinato de dietilo	936,24 ± 31,15	0,780	1236,51 ± 35,62	1,030	1500,47 ± 21,2	1,250	2012,3 ± 63,22	1,677
Etil hidrógeno succinato	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Isovalerato de etilo	42,35 ± 2,89	14,12	39,21 ± 2,04	13,07	41,36 ± 2,15	13,79	47,85 ± 2,85	15,95
Acetato de feniletilo	422,63 ± 22,49	1,691	378,58 ± 22,49	1,514	303,74 ± 22,49	1,215	204,37 ± 22,49	0,817
Vainillato de etilo	56,32 ± 3,62	0,057	49,91 ± 2,06	0,050	39,23 ± 2,59	0,040	26,07 ± 1,99	0,026
Pentanoato de etilo	0,76 ± 0,04	0,507	0,5 ± 0,02	0,333	0,44 ± 0,03	0,293	0,46 ± 0,02	0,307
4-metil pentan. etilo	0,18 ± 0,02	18,00	0,23 ± 0,02	23,00	0,36 ± 0,02	36,00	0,51 ± 0,03	51,00
Isobutirato de etilo	110,26 ± 8,32	7,351	116,23 ± 8,32	7,749	109,63 ± 8,32	7,309	121,55 ± 8,32	8,103
Total	2211,84 ± 105,97		2436,46 ± 105,89		2609,14 ± 93,17		2998,11 ± 138,93	
Lactonas								
Butirolactona	322,51 ± 20,14	0,003	352,36 ± 18,18	0,004	348,75 ± 16,23	0,003	359,62 ± 22,14	0,004
Pantolactona	nd	0,000	2,2 ± 0,11	0,001	4,12 ± 0,24	0,002	5,21 ± 0,26	0,002
Furaneol	23,19 ± 1,16	0,627	17,85 ± 1,22	0,482	18,52 ± 1,41	0,501	16,53 ± 0,86	0,447
Homofuraneol	19,68 ± 1,13	0,492	21,44 ± 1,55	0,536	25,62 ± 0,97	0,641	30,07 ± 1,86	0,752
Total	365,38 ± 22,43		393,85 ± 21,06		397,01 ± 18,85		411,43 ± 25,12	

Tempranillo pH 3,3								
	0 meses	VAO	3 meses	VAO	6 meses	VAO	12 meses	VAO
C-6 alcoholes y aldehídos								
1-hexanol	46,59 ± 2,98	0,006	48,23 ± 2,26	0,006	55,31 ± 3,21	0,007	60,47 ± 3,65	0,008
trans-2-hexen-1-ol	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
cis-3-hexen-1-ol	16,56 ± 0,69	0,041	14,36 ± 0,77	0,036	15,02 ± 1,06	0,038	15,78 ± 0,44	0,039
trans-3-hexen-1-ol	19,41 ± 0,85	0,049	20,36 ± 0,99	0,051	22,54 ± 1,15	0,056	23,41 ± 1,21	0,059
Hexanal	3,26 ± 0,25	0,724	3,01 ± 0,20	0,669	4,11 ± 0,22	0,913	3,26 ± 0,18	0,724
T-2-Hexenal	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Total	85,82 ± 4,77		85,96 ± 4,22		96,98 ± 5,64		102,92 ± 5,48	
Otros alcoholes y aldehídos								
Isobutanol	3,18 ± 0,12	0,000	2,96 ± 0,09	0,000	2,45 ± 0,21	0,000	2,55 ± 0,18	0,000
1-octanol	8,95 ± 0,66	0,011	9,97 ± 0,74	0,012	9,03 ± 0,42	0,011	8,12 ± 0,47	0,010
T-2-Heptenal	2,36 ± 0,14	0,787	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Heptanal	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Octanal	1,18 ± 0,21	0,197	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
2-Octenal	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Nonanal	0,10 ± 0,03	0,102	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Acetaldehído	487,22 ± 19,19	0,049	522,47 ± 15,26	0,052	721,49 ± 31,45	0,072	596,31 ± 28,72	0,060
Benzaldehído	nd	0,000	nd	0,000	8,75 ± 0,42	0,004	32,63 ± 2,21	0,016
Total	499,81 ± 20,23		532,44 ± 16,00		730,52 ± 31,87		604,43 ± 29,19	
Derivados fenólicos								
Alcohol feniletílico	13562,32 ± 351,69	0,969	13412,00 ± 226,44	0,958	12681,00 ± 259,87	0,906	11875,41 ± 186,34	0,848
Alcohol bencílico	89,26 ± 6,35	0,099	112,95 ± 5,52	0,126	136,32 ± 4,29	0,151	167,17 ± 7,48	0,186
Eugenol	8,49 ± 0,32	1,415	8,95 ± 0,45	1,492	10,21 ± 0,66	1,702	13,54 ± 0,74	2,257
Guaiacol	3,25 ± 0,21	0,342	5,86 ± 0,23	0,617	6,72 ± 0,31	0,707	8,89 ± 0,35	0,936
Vainillina	1,89 ± 0,11	0,032	1,93 ± 0,09	0,032	2,63 ± 0,14	0,044	4,87 ± 0,24	0,081
Total	13665,21 ± 358,68		13541,69 ± 232,73		12836,88 ± 265,27		12069,88 ± 195,15	
Terpenos y derivados								
Citronelol	6,89 ± 0,45	0,383	5,38 ± 0,36	0,299	4,95 ± 0,26	0,275	4,54 ± 0,18	0,252
trans-Geraniol	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
a-terpineol	1,56 ± 0,09	0,006	1,16 ± 0,06	0,005	0,91 ± 0,05	0,004	0,68 ± 0,03	0,003
Limoneno	5,84 ± 0,21	0,389	5,33 ± 0,35	0,355	4,93 ± 0,26	0,329	4,42 ± 0,14	0,295
p-ment-1-en-4-ol	nd		1,32 ± 0,13		nd		nd	
Eucaliptol	0,32 ± 0,02	0,291	0,38 ± 0,03	0,345	nd	0,000	0,22 ± 0,02	0,200
Oxido de linalool	nd	0,000	2,15 ± 0,17	0,358	3,78 ± 0,12	0,630	4,48 ± 0,22	0,747
Hotrienol	nd	0,000	1,44 ± 0,08	0,013	2,08 ± 0,15	0,019	3,26 ± 0,19	0,030
Nerolidol	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Farnesol	2,25 ± 0,11	0,113	2,13 ± 0,15	0,107	2,78 ± 0,08	0,139	3,49 ± 0,24	0,175
Myrcenol	nd		nd		1,14 ± 0,06		2,03 ± 0,15	
p-ment-1-en-7,8-diol	nd		nd		1,78 ± 0,09		2,42 ± 0,12	
8-hidroxilinalool	nd		1,14 ± 0,08		1,87 ± 0,14		2,51 ± 0,26	
Total	16,86 ± 0,77		20,43 ± 1,18		24,22 ± 0,84		28,05 ± 0,78	

Tempranillo pH 3,3								
	0 meses	VAO	3 meses	VAO	6 meses	VAO	12 meses	VAO
Norisoprenoides								
b-Damascenona	2,06 ± 0,18	20,60	2,25 ± 0,12	22,50	1,89 ± 0,14	18,90	1,42 ± 0,07	14,20
b-ionona	0,16 ± 0,02	1,778	0,17 ± 0,02	1,889	0,15 ± 0,01	1,667	0,18 ± 0,02	2,000
3-oxo-ionol	4,41 ± 0,21		3,13 ± 0,18		4,02 ± 0,14		3,65 ± 0,21	
Vitispirano I	nd		2,39 ± 0,14		3,12 ± 0,22		4,02 ± 0,25	
Actinidiol	nd		nd		nd		nd	
3-hidroxi-7,8-dihidro-b-ionona	nd		nd		nd		nd	
TDN	nd		nd		0,74 ± 0,04		1,15 ± 0,06	
Total	6,63 ± 0,41		7,94 ± 0,46		9,92 ± 0,51		10,42 ± 0,55	
Ésteres								
Acetato de isoamilo	8,91 ± 1,05	0,297	7,62 ± 0,76	0,254	6,48 ± 0,58	0,216	4,81 ± 0,49	0,160
Butirato de etilo	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Hexanotato de etilo	179,6 ± 10,63	12,83	151,32 ± 11,22	10,81	121,62 ± 8,75	8,687	86,21 ± 6,32	6,158
Acetato de hexilo	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Heptanoato de etilo	41,02 ± 2,63	0,004	32,26 ± 1,85	0,003	21,63 ± 2,02	0,002	11,16 ± 0,98	0,001
Lactato de etilo	253,32 ± 12,2	0,025	243,87 ± 6,5	0,024	265,12 ± 8,47	0,027	323,65 ± 11,56	0,032
Octanoato de etilo	106,32 ± 7,76	21,26	89,99 ± 6,28	18,00	70,36 ± 5,32	14,07	46,58 ± 3,21	9,316
3-hidroxibutirato de etilo	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
2-metilbutirato de etilo	21,65 ± 1,18	1,203	27,69 ± 1,24	1,538	38,56 ± 2,26	2,142	45,52 ± 2,81	2,529
Decanoato de etilo	32,28 ± 1,99	0,161	30,21 ± 1,76	0,151	23,55 ± 1,48	0,118	17,12 ± 1,14	0,086
Succinato de dietilo	936,24 ± 31,15	0,780	1221,06 ± 36,46	1,018	1432,54 ± 28,4	1,194	1985,87 ± 43,62	1,655
Etil hidrógeno succinato	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Isovalerato de etilo	42,35 ± 2,89	14,12	43,21 ± 2,15	14,40	45,21 ± 3,02	15,07	45,93 ± 2,54	15,31
Acetato de feniletilo	422,63 ± 22,49	1,691	379,41 ± 21,59	1,518	325,84 ± 17,86	1,303	216,15 ± 15,14	0,865
Vainillato de etilo	56,32 ± 3,62	0,057	50,2 ± 2,69	0,051	41,81 ± 3,14	0,042	30,13 ± 3,01	0,030
Pentanoato de etilo	0,76 ± 0,04	0,507	0,81 ± 0,03	0,540	0,75 ± 0,05	0,500	0,42 ± 0,02	0,280
4-metil pentan. etilo	0,18 ± 0,02	18,00	0,24 ± 0,02	24,00	0,29 ± 0,03	29,00	0,38 ± 0,02	38,00
Isobutirato de etilo	110,26 ± 8,32	7,351	115,22 ± 8,32	7,681	121,36 ± 8,32	8,091	117,45 ± 8,32	7,830
Total	2211,84 ± 105,97		2393,11 ± 100,87		2515,12 ± 89,7		2931,38 ± 99,18	
Lactonas								
Butirolactona	322,51 ± 20,14	0,003	315,26 ± 19,48	0,003	306,95 ± 21,51	0,003	320,14 ± 22,36	0,003
Pantolactona	nd	0,000	nd	0,000	2,68 ± 0,15	0,001	2,96 ± 0,19	0,001
Furaneol	23,19 ± 1,16	0,627	20,36 ± 1,48	0,550	16,26 ± 1,21	0,439	19,85 ± 0,97	0,536
Homofuraneol	19,68 ± 1,13	0,492	19,56 ± 0,96	0,489	24,51 ± 1,25	0,613	27,95 ± 1,71	0,699
Total	365,38 ± 22,43		355,18 ± 21,92		350,4 ± 24,12		370,9 ± 25,23	

Tempranillo MF								
	0 meses	VAO	3 meses	VAO	6 meses	VAO	12 meses	VAO
C-6 alcoholes y aldehídos								
1-hexanol	54,79 ± 2,51	0,007	51,26 ± 2,35	0,006	59,62 ± 2,03	0,007	60,21 ± 3,21	0,008
trans-2-hexen-1-ol	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
cis-3-hexen-1-ol	16,31 ± 0,56	0,041	17,45 ± 0,35	0,044	17,52 ± 0,21	0,044	18,95 ± 0,23	0,047
trans-3-hexen-1-ol	22,61 ± 0,90	0,057	19,41 ± 0,62	0,049	21,78 ± 0,87	0,054	22,69 ± 0,58	0,057
Hexanal	4,18 ± 0,35	0,929	5,21 ± 0,21	1,158	5,40 ± 0,23	1,200	5,56 ± 0,18	1,236
T-2-Hexenal	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Total	97,89 ± 4,32		93,33 ± 3,53		104,32 ± 3,34		107,41 ± 4,20	
Otros alcoholes y aldehídos								
Isobutanol	2,51 ± 0,09	0,000	2,56 ± 0,16	0,000	3,21 ± 0,12	0,000	3,15 ± 0,17	0,000
1-octanol	9,12 ± 0,50	0,011	9,51 ± 0,51	0,012	9,32 ± 0,42	0,012	8,54 ± 0,63	0,011
T-2-Heptenal	2,95 ± 0,15	0,983	2,78 ± 0,17	0,927	3,15 ± 0,09	1,050	3,59 ± 0,14	1,197
Heptanal	nd	0,000	nd		nd		nd	
Octanal	nd	0,000	nd		nd		nd	
2-Octenal	nd	0,000	nd		nd		nd	
Nonanal	nd	0,000	nd		nd		nd	
Acetaldehído	514,39 ± 17,24	0,051	659,11 ± 19,95		596,37 ± 17,36		687,41 ± 21,45	
Benzaldehído	nd	0,000	29,56 ± 1,85		55,97 ± 3,27		99,36 ± 4,18	
Total	526,46 ± 17,89		671,40 ± 20,63		608,84 ± 17,87		699,54 ± 22,22	
Derivados fenólicos								
Alcohol feniletílico	19684,21 ± 398,62	1,406	19056,00 ± 221,65	1,361	18112,00 ± 195,38	1,294	16346,00 ± 254,85	1,168
Alcohol bencílico	98,31 ± 6,10	0,109	125,36 ± 5,54	0,139	147,43 ± 6,28	0,164	191,62 ± 7,43	0,213
Eugenol	14,98 ± 0,61	2,497	15,85 ± 0,55	2,642	15,18 ± 0,48	2,530	16,35 ± 0,56	2,725
Guaiacol	7,92 ± 0,33	0,834	8,41 ± 0,32	0,885	9,75 ± 0,26	1,026	11,22 ± 0,19	1,181
Vainillina	2,95 ± 0,19	0,049	3,79 ± 0,20	0,063	4,23 ± 0,12	0,071	5,47 ± 0,11	0,091
Total	19808,37 ± 405,85		19209,41 ± 228,26		18288,59 ± 202,52		16570,66 ± 263,14	
Terpenos y derivados								
Citronelol	9,56 ± 0,70	0,531	8,95 ± 0,31	0,497	8,53 ± 0,40	0,474	7,32 ± 0,26	0,407
trans-Geraniol	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
a-terpineol	3,14 ± 0,10	0,013	2,66 ± 0,11	0,011	2,39 ± 0,08	0,010	2,12 ± 0,07	0,008
Limoneno	7,40 ± 0,39	0,493	6,36 ± 0,22	0,424	5,28 ± 0,18	0,352	5,69 ± 0,14	0,379
p-ment-1-en-4-ol	nd		nd		nd		nd	
Eucaliptol	0,63 ± 0,05	0,573	0,52 ± 0,03	0,473	0,77 ± 0,04	0,700	0,11 ± 0,02	0,100
Oxido de linalool	1,31 ±	0,218	2,63 ± 0,10	0,438	3,15 ± 0,14	0,525	3,56 ± 0,09	0,593
Hotrienol	nd	0,000	2,28 ± 0,08	0,021	3,69 ± 0,16	0,034	11,52 ± 0,62	0,105
Nerolidol	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Farnesol	2,34 ± 0,09	0,117	2,11 ± 0,12	0,106	1,85 ± 0,08	0,093	1,93 ± 0,09	0,097
Myrcenol	nd		2,36 ± 0,11		4,21 ± 0,21		5,26 ± 0,22	
p-ment-1-en-7,8-diol	nd		1,12 ± 0,07		1,96 ± 0,08		2,58 ± 0,13	
8-hidroxilinalool	nd		0,33 ± 0,03		0,78 ± 0,03		1,45 ± 0,09	
Total	24,38 ± 1,24		29,32 ± 0,85		32,61 ± 1,00		41,54 ± 1,20	

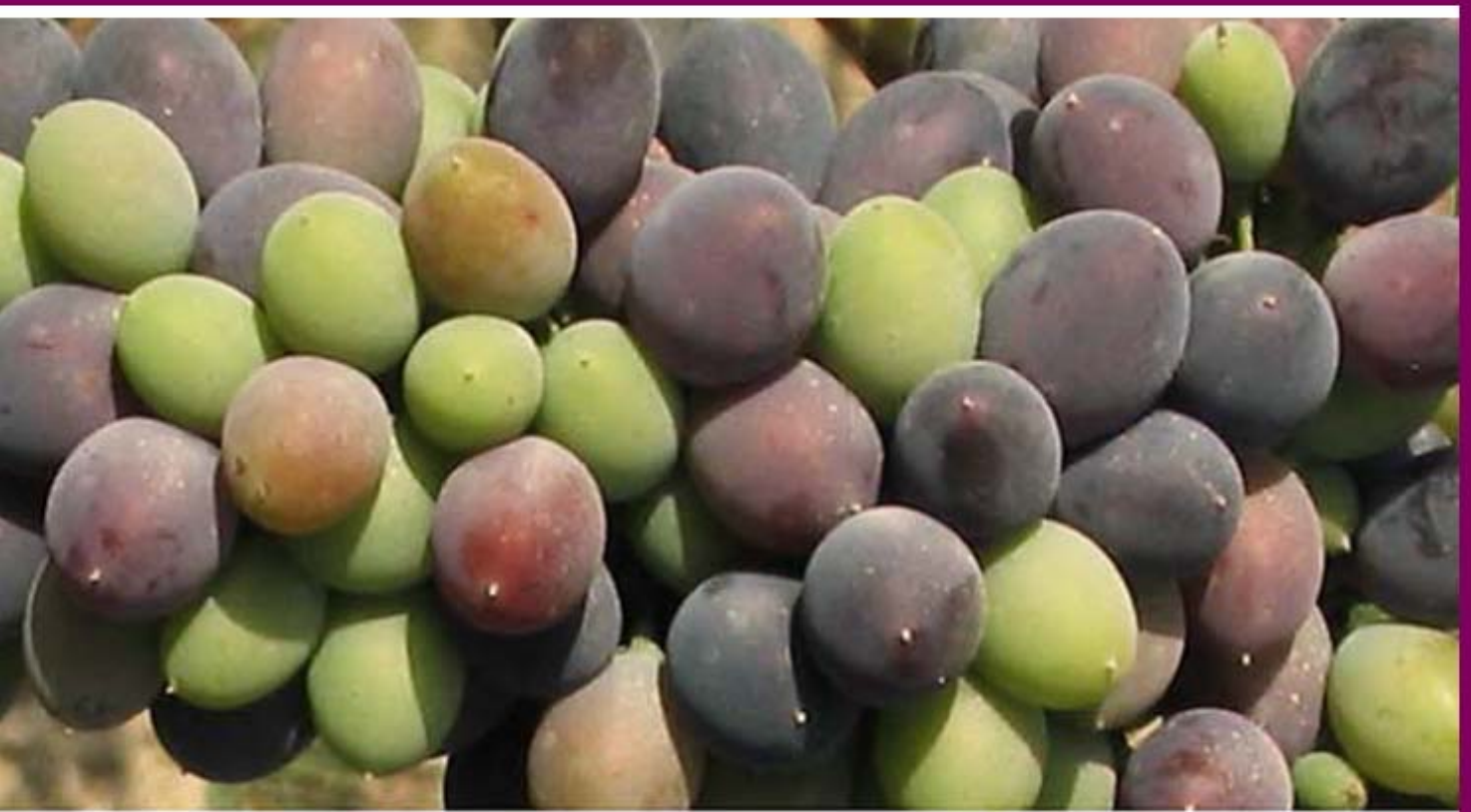
Tempranillo MF								
	0 meses	VAO	3 meses	VAO	6 meses	VAO	12 meses	VAO
Norisoprenoides								
b-Damascenona	2,58 ± 0,14	25,80	2,41 ± 0,12	24,10	2,10 ± 0,09	17,50	2,13 ± 0,15	21,30
b-ionona	0,23 ± 0,02	2,556	0,26 ± 0,01	2,889	0,19 ± 0,02	19,00	0,24 ± 0,01	2,667
3-oxo-ionol	5,26 ± 0,18	0,000	4,48 ± 0,22		6,62 ± 0,24	0,000	8,47 ± 0,30	
Vitispirano I	nd		2,26 ± 0,10		4,52 ± 0,25		8,44 ± 0,37	
Actinidiol	nd		0,63 ± 0,04		1,47 ± 0,08		5,33 ± 0,21	
3-hidroxi-7,8-dihidro-b-ionona	nd		0,25 ± 0,01		2,36 ± 0,15		4,47 ± 0,34	
TDN	nd		nd		1,52 ± 0,09		3,69 ± 0,10	
Total	8,07 ± 0,34		10,29 ± 0,50		18,78 ± 0,92		32,77 ± 1,48	
Ésteres								
Acetato de isoamilo	8,43 ± 1,15	0,281	6,25 ± 0,78	0,208	5,41 ± 0,22	0,180	4,12 ± 0,15	0,137
Butirato de etilo	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Hexanoato de etilo	297,13 ± 14,32	21,22	284,11 ± 9,85	20,29	270,52 ± 11,22	19,32	261,37 ± 7,74	18,67
Acetato de hexilo	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Heptanoato de etilo	48,75 ± 2,98	0,005	33,25 ± 1,28	0,003	21,64 ± 1,64	0,002	11,66 ± 0,49	0,001
Lactato de etilo	278,13 ± 14,21	0,028	299,4 ± 11,23	0,030	265,31 ± 10,97	0,027	303,4 ± 9,85	0,030
Octanoato de etilo	141,15 ± 10,08	28,23	121,49 ± 6,59	24,30	108,11 ± 4,14	21,62	91,34 ± 7,02	18,27
3-hidroxi-butilato de etilo	nd		nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
2-metilbutirato de etilo	40,06 ± 3,11	2,226	45,22 ± 1,45	2,512	51,39 ± 2,14	2,855	59,98 ± 1,96	3,332
Decanoato de etilo	37,69 ± 2,54	0,188	35,6 ± 1,78	0,178	31,26 ± 1,05	0,156	24,11 ± 2,12	0,121
Succinato de dietilo	728,96 ± 22,48	0,607	848,51 ± 30,56	0,707	991,2 ± 25,14	0,826	1234,46 ± 34,77	1,029
Etil hidrógeno succinato	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Isovalerato de etilo	48,36 ± 3,71	16,12	52,33 ± 2,05	17,44	60,22 ± 3,11	20,07	63,4 ± 2,94	21,13
Acetato de feniletilo	493,57 ± 23,56	1,974	411,56 ± 20,13	1,646	368,77 ± 21,65	1,475	315,43 ± 17,4	1,262
Vainillato de etilo	71,21 ± 4,51	0,072	67,14 ± 2,26	0,068	59,98 ± 3,54	0,061	46,58 ± 1,87	0,047
Pentanoato de etilo	0,89 0,05	0,593	1,02 0,06	0,680	0,91 0,03	0,607	0,67 0,05	0,447
4-metil pentan. etilo	0,24 ± 0,02	24,00	0,59 ± 0,02	59,00	1,04 ± 0,04	104,0	0,93 ± 0,03	93,00
Isobutilato de etilo	168,11 ± 11,1	11,21	155,36 ± 7,87	10,36	178,23 ± 9,22	11,88	160,38 ± 5,65	10,69
Total	2362,68 ± 113,82		2361,83 ± 95,91		2413,99 ± 94,11		2577,83 ± 92,04	
Lactonas								
Butirolactona	301,59 ± 15,63	0,003	294,51 ± 14,54	0,003	287,14 ± 16,32	0,003	309,23 ± 11,41	0,003
Pantolactona	nd	0,000	nd		3,69 ± 0,22		14,23 ± 0,77	
Furaneol	26,31 ± 1,86	0,711	27,98 ± 0,98	0,013	31,25 ± 1,54	0,014	35,18 ± 1,76	0,016
Homofuraneol	22,36 ± 1,8	0,559	23,56 ± 1,12	0,637	32,55 ± 2,24	0,880	43,96 ± 1,58	1,188
Total	350,26 ± 19,29		346,05 ± 16,64		354,63 ± 20,32		402,6 ± 15,52	

Tempranillo AR 2000								
	0 meses	VAO	3 meses	VAO	6 meses	VAO	12 meses	VAO
C-6 alcoholes y aldehídos								
1-hexanol	48,51 ± 3,21	0,006	44,22 ± 2,28	0,006	40,15 ± 1,87	0,005	43,59 ± 2,79	0,005
trans-2-hexen-1-ol	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
cis-3-hexen-1-ol	17,85 ± 1,12	0,045	16,15 ± 0,55	0,040	15,48 ± 0,71	0,039	16,23 ± 0,66	0,041
trans-3-hexen-1-ol	22,10 ± 1,04	0,055	23,55 ± 0,63	0,059	20,48 ± 0,94	0,051	22,69 ± 0,41	0,057
Hexanal	3,96 ± 0,31	0,880	4,56 ± 0,14	1,013	4,89 ± 0,32	1,087	6,14 ± 0,44	1,364
T-2-Hexenal	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Total	92,42 ± 5,68		88,48 ± 3,60		81,00 ± 3,84		88,65 ± 4,30	
Otros alcoholes y aldehídos								
Isobutanol	3,05 ± 0,20	0,000	3,12 ± 0,11	0,000	2,84 ± 0,09	0,000	3,54 ± 0,15	0,000
1-octanol	8,46 ± 0,52	0,011	8,96 ± 0,44	0,011	7,41 ± 0,51	0,009	8,03 ± 0,32	0,010
T-2-Heptenal	2,81 ± 0,19	0,937	3,10 ± 0,09	1,033	3,28 ± 0,11	1,093	3,98 ± 0,13	1,327
Heptanal	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Octanal	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
2-Octenal	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Nonanal	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Acetaldehído	433,74 ± 16,46	0,043	596,21 ± 22,46	0,060	798,55 ± 20,49	0,080	816,95 ± 35,25	0,082
Benzaldehído	nd	0,000	nd	0,000	44,39 ± 1,13	0,022	84,75 ± 3,65	0,042
Total	445,01 ± 17,17		608,27 ± 22,99		809,24 ± 21,11		828,96 ± 35,70	
Derivados fenólicos								
Alcohol feniletílico	17896,05 ± 415,22	1,278	16952,00 ± 215,22	1,211	14346,00 ± 303,52	1,025	11265,00 ± 258,87	0,805
Alcohol bencílico	215,26 ± 16,32	0,239	236,95 ± 7,48	0,263	241,26 ± 8,52	0,268	244,59 ± 4,71	0,272
Eugenol	11,25 ± 0,71	1,875	10,22 ± 0,41	1,703	11,56 ± 0,80	1,927	13,35 ± 0,35	2,225
Guaiacol	5,58 ± 0,32	0,587	6,65 ± 0,12	0,700	7,13 ± 0,35	0,751	7,87 ± 0,14	0,828
Vainillina	2,25 ± 0,14	0,038	2,95 ± 0,15	0,049	3,75 ± 0,09	0,063	4,51 ± 0,21	0,075
Total	18130,39 ± 432,71		17208,77 ± 223,38		14609,70 ± 313,28		11535,32 ± 264,28	
Terpenos y derivados								
Citronelol	14,21 ± 0,74	0,789	8,54 ± 0,68	0,474	4,52 ± 0,20	0,251	3,07 ± 0,18	0,171
trans-Geraniol	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
a-terpineol	4,65 ± 0,32	0,019	3,03 ± 0,11	0,012	2,12 ± 0,09	0,008	2,54 ± 0,08	0,010
Limoneno	6,98 ± 0,62	0,465	4,32 ± 0,16	0,288	1,96 ± 0,11	0,131	1,47 ± 0,07	0,098
p-ment-1-en-4-ol	nd		nd		nd		nd	
Eucaliptol	1,36 ± 0,11	1,236	0,65 ± 0,03	0,591	0,41 ± 0,04	0,373	0,22 ± 0,01	0,200
Oxido de linalool	nd	0,000	1,23 ± 0,07	0,205	4,28 ± 0,13	0,713	7,31 ± 0,41	1,218
Hotrienol	nd	0,000	1,18 ± 0,05	0,011	2,96 ± 0,08	0,027	5,18 ± 0,24	0,047
Nerolidol	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Farnesol	4,11 ± 0,26	0,206	3,62 ± 0,15	0,181	4,08 ± 0,11	0,204	4,82 ± 0,25	0,241
Myrcenol	nd		1,02 ± 0,06		2,28 ± 0,09		2,54 ± 0,14	
p-ment-1-en-7,8-diol	nd		0,96 ± 0,06		3,12 ± 0,21		4,46 ± 0,19	
8-hidroxi linalool	nd		0,54 ± 0,03		2,14 ± 0,16		3,37 ± 0,16	
Total	27,20 ± 1,79		18,95 ± 1,10		16,25 ± 0,65		19,79 ± 0,99	

Tempranillo AR 2000								
	0 meses	VAO	3 meses	VAO	6 meses	VAO	12 meses	VAO
Norisoprenoides								
b-Damascenona	5,26 ± 0,34	52,60	4,15 ± 0,18	41,50	2,23 ± 0,18	22,30	1,12 ± 0,18	11,20
b-ionona	0,11 ± 0,02	1,222	0,16 ± 0,02	1,778	nd	0,000	nd	0,000
3-oxo-ionol	4,15 ± 0,20	0,000	3,67 ± 0,17		4,26 ± 0,09		4,41 ± 0,18	
Vitispirano I	nd		2,25 ± 0,15		4,58 ± 0,23		8,53 ± 0,26	
Actinidiol	nd		nd		2,21 ± 0,08		3,16 ± 0,14	
3-hidroxi-7,8-dihidro-b-ionona	nd		0,26 ± 0,02		1,85 ± 0,09		0,79 ± 0,03	
TDN	nd		0,65 ± 0,03		1,78 ± 0,11		4,58 ± 0,13	
Total	9,52 ± 0,56		10,23 ± 0,52		16,91 ± 0,27		22,59 ± 0,36	
Ésteres								
Acetato de isoamilo	8,15 ± 0,91	0,272	7,32 ± 0,61	0,244	5,54 ± 0,32	0,185	4,28 ± 0,14	0,143
Butirato de etilo	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Hexanotato de etilo	155,23 ± 11,96	11,09	152,36 ± 8,74	10,88	145,24 ± 11,22	10,37	130,28 ± 6,41	9,306
Acetato de hexilo	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Heptanoato de etilo	32,59 ± 2,85	0,003	26,51 ± 1,21	0,003	19,96 ± 0,86	0,002	8,4 ± 0,12	0,001
Lactato de etilo	211,63 ± 15,62	0,021	241,56 ± 10,23	0,024	298,11 ± 13,43	0,030	315,22 ± 15,15	0,032
Octanoato de etilo	85,41 ± 6,63	17,08	69,32 ± 4,22	13,86	62,01 ± 3,41	12,40	36,94 ± 1,22	7,388
3-hidroxibutirato de etilo	nd		nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
2-metilbutirato de etilo	15,59 ± 1,12	0,866	16,68 ± 0,77	0,927	18,52 ± 1,02	1,029	26,65 ± 1,05	1,481
Decanoato de etilo	25,25 ± 1,59	0,126	21,2 ± 0,87	0,106	19,63 ± 1,21	0,098	15,1 ± 1,26	0,076
Succinato de dietilo	965,8 ± 45,48	0,805	1023,42 ± 22,36	0,853	1295,68 ± 27,47	1,080	1430,77 ± 16,97	1,192
Etil hidrógeno succinato	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Isovaleriato de etilo	36,37 ± 2,56	12,12	32,56 ± 1,89	10,85	35,41 ± 2,25	11,80	41,24 ± 1,48	13,75
Acetato de feniletilo	400,18 ± 26,59	1,601	360,21 ± 20,19	1,441	315,46 ± 16,54	1,262	283,14 ± 17,49	1,133
Vainillato de etilo	62,38 ± 4,08	0,063	41,2 ± 2,26	0,042	34,47 ± 1,32	0,035	26,88 ± 1,05	0,027
Pentanoato de etilo	0,59 ± 0,03	0,393	0,45 ± 0,02	0,300	0,23 ± 0,02	0,153	0,35 ± 0,01	0,233
4-metil pentan. etilo	0,11 ± 0,01	11,00	0,32 ± 0,01	32,00	0,65 ± 0,03	65,00	0,48 ± 0,02	48,00
Isobutirato de etilo	98,97 ± 5,69	6,598	106,44 ± 8,32	7,096	115,22 ± 8,32	7,681	129,98 ± 8,32	8,665
Total	2098,25 ± 125,12		2099,55 ± 81,7		2366,13 ± 87,42		2449,71 ± 70,69	
Lactonas								
Butirolactona	315,69 ± 22,15	0,003	285,46 ± 14,14	0,003	293,52 ± 11,57	0,003	274,11 ± 16,54	0,003
Pantolactona	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Furaneol	26,15 ± 1,74	0,707	20,16 ± 0,98	0,545	22,15 ± 1,45	0,599	16,63 ± 1,29	0,449
Homofuraneol	18,48 ± 0,97	0,462	22,56 ± 1,24	0,564	28,54 ± 0,76	0,714	30,91 ± 1,48	0,773
Total	360,32 ± 24,86		328,18 ± 16,36		344,21 ± 13,78		321,65 ± 19,31	

Tempranillo N 12G								
	0 meses	VAO	3 meses	VAO	6 meses	VAO	12 meses	VAO
C-6 alcoholes y aldehídos								
1-hexanol	45,45 ± 3,21	0,006	44,96 ± 1,96	0,006	46,91 ± 2,21	0,006	45,32 ± 1,45	0,006
trans-2-hexen-1-ol	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
cis-3-hexen-1-ol	15,21 ± 0,65	0,038	16,20 ± 0,71	0,041	16,41 ± 0,32	0,041	16,87 ± 0,44	0,042
trans-3-hexen-1-ol	21,30 ± 1,30	0,053	22,15 ± 0,99	0,055	20,56 ± 1,02	0,051	18,91 ± 0,85	0,047
Hexanal	3,01 ± 0,21	0,669	4,22 ± 0,22	0,938	4,87 ± 0,16	1,082	5,59 ± 0,18	1,242
T-2-Hexenal	nd	0,000	0,66 ± 0,05	0,014	0,88 ± 0,04	0,019	0,59 ± 0,03	0,013
Total	84,97 ± 5,37		88,19 ± 3,93		89,63 ± 3,75		87,28 ± 2,95	
Otros alcoholes y aldehídos								
Isobutanol	3,22 ± 0,21	0,000	3,76 ± 0,13	0,000	3,48 ± 0,22	0,000	4,11 ± 0,09	0,000
1-octanol	8,41 ± 0,52	0,011	8,23 ± 0,45	0,010	9,31 ± 0,32	0,012	7,48 ± 0,51	0,009
T-2-Heptenal	2,43 ± 0,11	0,810	3,56 ± 0,13	1,187	3,48 ± 0,14	1,160	4,15 ± 0,19	1,383
Heptanal	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Octanal	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
2-Octenal	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Nonanal	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Acetaldehído	598,12 ± 21,55	0,060	546,95 ± 19,87	0,055	748,92 ± 30,26	0,075	639,84 ± 26,51	0,064
Benzaldehído	nd	0,000	28,95 ± 1,45	0,014	69,25 ± 2,25	0,035	142,52 ± 6,57	0,071
Total	608,96 ± 22,18		558,74 ± 20,45		761,71 ± 30,72		651,47 ± 27,21	
Derivados fenólicos								
Alcohol feniletílico	18452,28 ± 369,95	1,318	16378,00 ± 332,62	1,170	14563,00 ± 228,47	1,040	12158,00 ± 215,22	0,868
Alcohol bencílico	169,32 ± 11,64	0,188	195,63 ± 5,62	0,217	201,22 ± 7,45	0,224	215,87 ± 6,95	0,240
Eugenol	13,65 ± 0,96	2,275	15,28 ± 0,41	2,547	12,59 ± 0,32	2,098	14,21 ± 0,44	2,368
Guaiacol	4,12 ± 0,21	0,434	5,16 ± 0,16	0,543	6,58 ± 0,24	0,693	7,04 ± 0,37	0,741
Vainillina	2,05 ± 0,16	0,034	1,74 ± 0,08	0,029	2,67 ± 1,02	0,045	3,60 ± 1,15	0,060
Total	18641,42 ± 382,92		16595,81 ± 338,89		14786,06 ± 237,50		12398,72 ± 224,13	
Terpenos y derivados								
Citronelol	12,34 ± 0,88	0,686	9,57 ± 0,36	0,532	6,33 ± 0,28	0,352	3,10 ± 0,16	0,172
trans-Geraniol	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
a-terpineol	3,98 ± 0,29	0,016	2,56 ± 0,06	0,010	2,81 ± 0,13	0,011	1,74 ± 0,04	0,007
Limoneno	7,69 ± 0,61	0,513	5,32 ± 0,44	0,355	4,12 ± 0,21	0,275	2,19 ± 0,06	0,146
p-ment-1-en-4-ol	nd		nd		nd		nd	
Eucaliptol	1,45 ± 0,10	1,318	0,89 ± 0,06	0,809	0,41 ± 0,03	0,373	nd	0,000
Oxido de linalool	nd	0,000	1,36 ± 0,07	0,227	3,51 ± 0,24	0,585	6,78 ± 0,33	1,130
Hotrienol	nd	0,000	2,15 ± 0,17	0,020	4,65 ± 0,22	0,042	6,14 ± 0,48	0,056
Nerolidol	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Farnesol	3,28 ± 0,20	0,164	3,51 ± 0,11	0,176	4,47 ± 0,15	0,224	3,15 ± 0,07	0,158
Myrcenol	nd		1,15 ± 0,06		2,63 ± 0,17		4,21 ± 0,21	
p-ment-1-en-7,8-diol	nd		nd		1,54 ± 0,09		3,76 ± 0,14	
8-hidroxi linalool	nd		nd		0,96 ± 0,05		1,69 ± 0,11	
Total	25,46 ± 1,88		21,85 ± 1,16		21,83 ± 1,11		19,95 ± 1,07	

Tempranillo N 12G								
	0 meses	VAO	3 meses	VAO	6 meses	VAO	12 meses	VAO
Norisoprenoides								
b-Damascenona	4,58 ± 0,36	45,80	3,87 ± 0,23	38,70	2,51 ± 0,19	25,10	0,98 ± 0,04	9,800
b-ionona	0,18 ± 0,02	2,000	0,12 ± 0,02	1,333	0,15 ± 0,02	1,667	nd	0,000
3-oxo-ionol	3,69 ± 0,32		4,41 ± 0,19		4,41 ± 0,27		4,41 ± 0,13	
Vitispirano I	nd		1,21 ± 0,08		3,96 ± 0,22		7,14 ± 0,56	
Actinidiol	nd		nd		nd		2,25 ± 0,15	
3-hidroxi-7,8-dihidro-b-ionona	nd		0,68 ± 0,03		1,69 ± 0,09		1,15 ± 0,04	
TDN	nd		nd		2,11 ± 0,13		3,47 ± 0,09	
Total	8,45 ± 0,70		9,61 ± 0,52		11,03 ± 0,70		19,40 ± 0,17	
Ésteres								
Acetato de isoamilo	9,1 ± 0,86	0,303	6,33 ± 3,23	0,211	1,96 ± 0,06	0,065	nd	0,000
Butirato de etilo	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Hexanoato de etilo	181,59 ± 10,59	12,97	162,38 ± 9,87	11,60	141,24 ± 11,25	10,09	122,1 ± 5,51	8,721
Acetato de hexilo	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Heptanoato de etilo	35,64 ± 2,76	0,004	25,63 ± 0,65	0,003	28,29 ± 1,08	0,003	16,54 ± 0,74	0,002
Lactato de etilo	195,61 ± 16,32	0,020	210,96 ± 10,27	0,021	221,33 ± 13,55	0,022	245,51 ± 13,28	0,025
Octanoato de etilo	89,96 ± 7,74	17,99	65,36 ± 3,26	13,07	52,26 ± 3,14	10,45	39,95 ± 2,16	7,990
3-hidroxi-butilato de etilo	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
2-metilbutirato de etilo	17,49 ± 1,52	0,972	19,36 ± 1,18	1,076	25,14 ± 0,97	1,397	27,74 ± 1,02	1,541
Decanoato de etilo	27,43 ± 2,14	0,137	26,39 ± 0,98	0,132	22,54 ± 1,15	0,113	11,51 ± 0,64	0,058
Succinato de dietilo	867,67 ± 41,2	0,723	945,87 ± 22,46	0,788	1163,21 ± 34,48	0,969	1328,74 ± 56,26	1,107
Etil hidrógeno succinato	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Isovalerato de etilo	38,81 ± 3,01	12,94	40,15 ± 2,15	13,38	39,6 ± 2,59	13,20	44,12 ± 3,02	14,71
Acetato de feniletilo	421,59 ± 31,52	1,686	415,21 ± 21,48	1,661	360,52 ± 19,85	1,442	256,84 ± 23,32	1,027
Vainillato de etilo	75,94 ± 5,27	0,077	65,96 ± 3,62	0,067	58,74 ± 2,27	0,059	44,1 ± 2,54	0,045
Pentanoato de etilo	0,62 ± 0,04	0,413	0,55 ± 0,03	0,367	0,56 ± 0,04	0,373	0,21 ± 0,02	0,140
4-metil pentan. etilo	0,12 ± 0,02	12,00	0,23 ± 0,03	23,00	0,51 ± 0,03	51,00	0,59 ± 0,02	59,00
Isobutirato de etilo	95,52 ± 7,48	6,368	98,98 ± 6,52	6,599	111,28 ± 6,37	7,419	127,7 ± 7,28	8,513
Total	2057,09 ± 130,47		2083,36 ± 85,73		2227,18 ± 96,83		2265,65 ± 836,53	
Lactonas								
Butirolactona	306,89 ± 15,48	0,003	287,46 ± 13,27	0,003	293,62 ± 16,16	0,003	270,24 ± 8,72	0,003
Pantolactona	nd		nd	0,000	nd	0,000	nd	0,000
Furaneol	24,27 ± 1,86	0,011	21,62 ± 1,14	0,584	19,64 ± 1,28	0,531	15,23 ± 0,99	0,412
Homofuraneol	21,54 ± 1,14	0,582	22,65 ± 1,04	0,566	25,87 ± 1,36	0,647	28,42 ± 2,01	0,711
Total	352,7 ± 18,48		331,73 ± 15,45		339,13 ± 18,8		313,89 ± 11,72	



FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Ingeniería Química y Tecnología de Alimentos