

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA
AGRONÒMICA I DEL MEDI NATURAL



*Efecto de la Microoxigenación, la
crianza sobre lías y la adición de
preparados de levadura seca inactiva,
en la composición polifenólica de los
vinos tintos de Bobal*

*ANTONIO GÓMEZ PÉREZ
TESIS DOCTORAL
VALENCIA, 2015*

DIRECTOR/A ACADÉMICO/A:
*M^oInmaculada Álvarez Cano
Victoria Lizama Abad*

El Vino siempre ha formado parte de mi vida profesional, tanto en los procesos de producción como en dar a conocer esa experiencia a mis alumnos de la Escuela de Viticultura y Enología de Requena y de la Licenciatura de Enología de la Universitat Politècnica de València.

Espero aportar mi granito de arena para que los vinos de Bobal y en particular de Utiel-Requena logren el reconocimiento merecido.

Inma, Vicki, sin vosotras nunca habría llegado al final de esta etapa.

Juani, sin tí tampoco.

Requena, diciembre de 2015

Efecto de la microoxigenación, crianza sobre lías la adición de preparados de levadura seca inactiva, en la composición polifenólica de los vinos tintos de Bobal

RESUMEN

La variedad Bobal ha sido el símbolo del vino tinto de Utiel-Requena, siendo considerada como una variedad de segundo nivel capaz de producir vinos tintos de mezcla y rosados afrutados y ligeros. De un tiempo a esta parte ha surgido por parte del consumidor un interés por variedades no catalogadas inicialmente como “nobles” pero que trabajadas adecuadamente tienen un potencial que puede diferenciarlas y aportar una nota diferente de calidad.

La aplicación de nuevas técnicas enológicas en la elaboración de estos vinos podría ser una herramienta útil para mejorar su composición y por ende su calidad. Esta Tesis Doctoral estudia el efecto de la microoxigenación, la crianza sobre lías y la adición de preparados experimentales de levaduras inertes, con el objetivo de mejorar la composición polifenólica de estos vinos, así como su estabilidad en el tiempo, estableciendo la metodología de trabajo más adecuada para aplicar estas técnicas de la forma más sencilla y efectiva.

Los vinos objeto de este estudio se elaboraron en la Escuela de Viticultura y Enología “Félix Jiménez” de Requena con uvas de la variedad Bobal procedente de la Denominación de Origen Utiel-Requena, durante tres años consecutivos. Los vinos fueron fermentados por el método tradicional, realizando la fermentación alcohólica y a continuación la fermentación maloláctica. Concluida esta, se retiraron las lías por decantación y posterior trasiego, y el vino limpio se introdujo para su conservación en distintos envases.

La experiencia ha consistido en someter un vino de la variedad Bobal a distintos tratamientos post fermentativos, en depósito de acero inoxidable y en barricas de roble americano. Se han realizado 11 experiencias, nueve de ellas en depósitos de 225 litros y 2 en barricas de 225 litros. Todas las experiencias se han realizado por triplicado.

Efecto de la microoxigenación, crianza sobre lías la adición de preparados de levadura seca inactiva, en la composición polifenólica de los vinos tintos de Bobal

Para ello, se utilizaron veintisiete depósitos de acero inoxidable, tres de ellos se conservaron sin ningún tratamiento para actuar como testigos de la conservación, a tres de ellos se les adicionó un 10% de las lías previamente extraídas y se les realizó la técnica del “batonage” tres días a la semana, seis fueron sometidos a microoxigenación adicionando 5 mL de oxígeno por mes y litro de vino, y a tres de éstos se les adicionó también un 10% de las lías previamente extraídas y se les realizó “batonage” tres días a la semana.

Al mismo tiempo, el vino se introdujo en quince depósitos de acero inoxidable de 225 litros, adicionándose por triplicado cinco preparados de levaduras inertes (dos autolisados de levaduras, una manoproteína obtenida por lisis térmica, levaduras inertes y levaduras inertes con β -glucanasas, haciendo removidos periódicos, con la finalidad de determinar si el efecto de estos preparados sobre el vino puede ser similar al encontrado en los vinos criados con lías y “batonage”.

El vino recién elaborado se introdujo también en seis barricas de roble americano de 225 litros, en tres de ellas se conservó el vino sin ningún tratamiento para que actuase de testigo de la crianza en barrica, y a las otras tres se les adicionó un 10% de las lías previamente extraídas y se realizó “batonage” tres días a la semana

Estos distintos tratamientos se mantuvieron durante seis meses, realizándose muestreos mensuales para determinar la composición polifenólica de los vinos y su evolución en el tiempo y así poder establecer posteriormente tanto el tratamiento como el tiempo óptimo de conservación.

La crianza de los vinos en barricas dio lugar a menos pérdidas de color y de polifenoles, favoreció la condensación de los antocianos dando lugar a moléculas más estables, así como el mayor incremento del grado de polimerización de los taninos, pero al cabo de seis meses de conservación, son los que presentan mayor astringencia. Los vinos microoxigenados tienen un comportamiento similar al observado en los vinos en barrica. Para cada tratamiento aplicado, la presencia de lías disminuye de forma significativa el color de los vinos, la concentración de polifenoles y el grado de polimerización de sus taninos, pero incrementa los complejos tanino-polisacárido y disminuye la astringencia de los vinos. Los

Efecto de la microoxigenación, crianza sobre lías la adición de preparados de levadura seca inactiva, en la composición polifenólica de los vinos tintos de Bobal

preparados de levaduras secas inactivas formados por autolisados de levaduras, extractos parietales de levaduras y manoproteínas, mantienen mejor el color que los tratamientos con lías, y la concentración de polifenoles en valores comparables a los encontrados en los vinos criados en barrica, dan lugar a la formación de un gran número de complejos tanino-polisacáridos, y reducen la astringencia.

La baja astringencia que presentan los vinos criados sobre lías y adicionados de preparados LSI, junto con el volumen en boca y la sensación de untuosidad ocasionada por la unión de estos polisacáridos a los taninos, hace que estas técnicas resulten muy interesantes para afinar los vinos de Bobal que por sus características no pueden pasar largos periodos en barrica. La pérdida de color que traen consigo puede no tener mucha importancia en una variedad ya de por si rica en color. La crianza en barrica con lías y la microoxigenación en presencia de lías favorecen tanto el mantenimiento de los polifenoles, como una baja astringencia y una alta concentración de complejos polisacárido-tanino que incrementan la estructura y la untuosidad de los vinos

Efecto de la microoxigenación, crianza sobre lías la adición de preparados de levadura seca inactiva, en la composición polifenólica de los vinos tintos de Bobal

SUMMARY

Bobal variety has been the symbol of red wine from Utiel-Requena, being considered as a variety of second level capable of producing red wines and fruity mixture and light rose wines. For some time it has emerged from the consumer an interest varieties not initially classified as "noble" but worked them properly have a potential to differentiate them and provide a different quality grade.

The application of new winemaking techniques in the production of these wines could be a useful tool to improve its composition and thus its quality. This doctoral thesis studies the effect of micro-oxygenation, aging on lees and addition of inert yeast experimental preparations, with the objective of improving the polyphenolic composition of these wines, as well as their stability over time, establishing working methods more suitable to apply these techniques in the most simple and effective way.

The wines covered by this study were developed at the School of Viticulture and Enology "Felix Jimenez" Requena with Bobal grape variety from Utiel-Requena, for three consecutive years. The wines were fermented by the traditional method, making the alcoholic fermentation and then malolactic fermentation. After this, the lees by decanting and subsequent transfer is removed and the clean wine was introduced in order to preserve it in different containers.

The experience has been to submit a Bobal variety wine a series of post fermentation treatments, stainless steel tanks and oak barrels. There have been 11 experiences, nine of them in tanks of 225 liters and 2 barrels of 225 liters. All experiences were performed in triplicate.

To do this, twenty stainless steel vats were used, three of them were kept without any treatment to act as witnesses of conservation, three of them were added to 10% of previously extracted lees and underwent the technique of "batonage" three days a week, six were subjected to micro-oxygenation adding 5 mL of oxygen per month and a liter of wine, and three of these were also added 10% lees previously extracted and underwent "batonage" three days a week.

Efecto de la microoxigenación, crianza sobre lías la adición de preparados de levadura seca inactiva, en la composición polifenólica de los vinos tintos de Bobal

At the same time, the wine is introduced in fifteen stainless steel tanks of 225 liters, being added in triplicate five preparations inert yeast (two autolysed yeast a mannoprotein obtained by thermal lysis, inert yeasts and inert yeast with β -glucanases, making newspapers removed, in order to determine whether the effect of these preparations on wine can be similar to that found in wines aged with lees "batonage").

The freshly brewed wine was also introduced in six American oak barrels of 225 liters, three of them the wine was stored without any treatment to act as a witness of barrel aging, and the other three were added 10% lees previously extracted and underwent "batonage" three days a week.

These various treatments are kept for six months, performing monthly sampling to determine the phenolic composition of wines and their evolution over time and thus subsequently to establish both the treatment and the optimal shelf life.

The aging of wine in oak barrels resulted in less loss of color and polyphenols, favored the condensation of anthocyanins leading to more stable molecules, and the largest increase in the degree of polymerization of tannins, but after six months conservation, they are those with greater stringency. The microoxygenated wines have a similar behavior to those observed in the wines in barrels behavior. For each treatment applied, the presence of lees significantly reduces the color of the wines, the concentration of polyphenols and the degree of polymerization of tannins, but increases the tannin-polysaccharide complex and decreases the astringency of wines. Preparations consist inactive dry yeast autolyzed yeast, yeast extracts and parietal mannoproteins, better maintain the color treatments lees, and the polyphenol concentration comparable to those found in aged wines in barrels values result forming a large number of complex polysaccharides tannin, and reduce astringency.

The low astringency presenting wines aged on lees and LSI prepared added along with the mouthfeel and creaminess sensation caused by the union of these polysaccharides to tannins, makes these techniques prove very interesting for making fine Bobal wines which by its nature can not spend long periods in barrel. The loss of color that bring may not have much importance in a variety already in

Efecto de la microoxigenación, crianza sobre lías la adición de preparados de levadura seca inactiva, en la composición polifenólica de los vinos tintos de Bobal

itself rich in color. The aging in barrels with lees and micro-oxygenation in the presence of lees favor maintaining both polyphenols, as low stringency and a high concentration of polysaccharide-tannin complexes that increase the structure and smoothness of wines.

Efecto de la microoxigenación, crianza sobre lías la adición de preparados de levadura seca inactiva, en la composición polifenólica de los vinos tintos de Bobal

RESUM

La varietat Bobal ha estat el símbol del vi negre d'Utiel-Requena, i considerada com una varietat de segon nivell capaç de produir vins negres de mescla i rosats afruitats i lleugers. D'un temps ençà ha sorgit per part del consumidor un interès per varietats no catalogades inicialment com "nobles" però que treballades adequadament tenen un potencial que pot diferenciar-les i aportar una nota diferent de qualitat.

L'aplicació de noves tècniques enològiques en l'elaboració d'aquests vins podria ser una eina útil per millorar la seva composició i per tant la seva qualitat. Aquesta Tesi Doctoral estudia l'efecte de la microoxigenació, la criança sobre lles i l'addició de preparats experimentals de llevats inerts, amb l'objectiu de millorar la composició polifenòlica d'aquests vins, així com la seva estabilitat en el temps, establint la metodologia de treball més adequada per aplicar aquestes tècniques de la forma més senzilla i efectiva.

Els vins objecte d'aquest estudi es van elaborar a l'Escola de Viticultura i Enologia "Félix Jiménez" de Requena amb raïms de la varietat Bobal procedent de la Denominació d'Origen Utiel-Requena, durant tres anys consecutius. Els vins van ser fermentats pel mètode tradicional, realitzant la fermentació alcohòlica i a continuació la fermentació malolàctica. Concloua aquesta, es van retirar les mares per decantació i posterior trasbals, i el vi net es va introduir per a la seva conservació en diferents envasos.

L'experiència ha consistit en sotmetre un vi de la varietat Bobal a diferents tractaments postfermentatius, en dipòsit d'acer inoxidable i en bótes de roure americà. S'han realitzat 11 experiències, nou d'elles en dipòsits de 225 litres i 2 en bótes de 225 litres. Totes les experiències s'han realitzat per triplicat.

Per la qual cosa, es van utilitzar set dipòsits d'acer inoxidable, tres d'ells es van conservar sense cap tractament per actuar com a testimonis de la conservació, a tres d'ells se'ls va addicionar un 10% de les mares prèviament extretes i se'ls va realitzar la tècnica del " batonage " tres dies a la setmana, sis van ser sotmesos a

Efecto de la microoxigenación, crianza sobre lías la adición de preparados de levadura seca inactiva, en la composición polifenólica de los vinos tintos de Bobal

microoxigenació addicionant 5 ml d'oxigen per mes i litre de vi, i a tres d'aquests se'ls va addicionar també un 10% de les mares prèviament extretes i se'ls va realitzar "batonage" tres dies a la setmana.

Alhora, el vi es va introduir a quinze dipòsits d'acer inoxidable de 225 litres, addicionant per triplicat 05:00 preparats de llevats inerts (dues autolisats de llevats, un manoproteïna obtinguda per lisi tèrmica, llevats inerts i llevats inerts amb β -glucanases, diàriament es barrejaven, amb la finalitat de determinar si l'efecte d'aquests preparats sobre el vi pot ser similar al trobat en els vins criats amb lles i "batonage".

El vi acabat d'elaborar es va introduir també en sis bótes de roure americà de 225 litres, en tres d'elles es va conservar el vi sense cap tractament perquè actués de testimoni de la criança en bóta, i les altres tres se'ls va addicionar un 10% de les mares prèviament extretes i se'ls va realitzar "batonage" tres dies a la setmana.

Aquests diferents tractaments es van mantenir durant sis mesos, i es van realitzar mostrejos mensuals per determinar la composició polifenòlica dels vins i la seva evolució en el temps i així poder establir posteriorment tant el tractament com el temps òptim de conservació.

La criança dels vins en bótes va donar lloc a menys pèrdues de color i de polifenols, va afavorir la condensació dels antocians donant lloc a molècules més estables, així com el major increment del grau de polimerització dels tanins, però al cap de sis mesos de conservació, són els que presenten major astringència. Els vins microoxigenats tenen un comportament similar a l'observat en els vins en bóta. Per a cada tractament aplicat, la presència de mares disminueix de forma significativa el color dels vins, la concentració de polifenols i el grau de polimerització dels seus tanins, però incrementa els complexos taní-polisacàrid i disminueix l'astringència dels vins. Els preparats de llevats secs inactives formats per autolisats de llevats, extractes parietals de llevats i manoproteïnes, mantenen millor el color que els tractaments amb lles, i la concentració de polifenols en valors comparables als trobats en els vins criats en barrica, donen lloc a la formació d'un gran nombre de complexos taní-polisacàrids, i redueixen l'astringència.

Efecto de la microoxigenación, crianza sobre lías la adición de preparados de levadura seca inactiva, en la composición polifenólica de los vinos tintos de Bobal

La baixa astringència que presenten els vins criats sobre lles i addicionats de preparats LSI, juntament amb el volum en boca i la sensació d'untuositat ocasionada per la unió d'aquests polisacàrids als tanins, fa que aquestes tècniques resultin molt interessants per afinar els vins de Bobal que per les seves característiques no poden passar llargs períodes en bóta. La pèrdua de color que comporta pot no tenir gaire importància en una varietat ja rica en color. La criança en bóta amb lles i la microoxigenació en presència de lles afavoreixen tant el manteniment dels polifenols com una baixa astringència i una alta concentració de complexos polisacàrid-tanins que incrementen l'estructura i la untuositat dels vins.

Índice General

1. INTRODUCCIÓN

1.1. LA VITIVINICULTURA EN LA COMUNIDAD VALENCIANA.....	1
1.2. LA DENOMINACIÓN DE ORIGEN UTIEL-REQUENA.....	4
1.2.1. Historia de la Denominación de Origen.....	4
1.2.2. Situación y delimitación de la denominación de origen.....	7
1.2.2.1. Orografía y Topografía.....	8
1.2.2.2. Climatología.....	10
1.2.2.3. Variedades.....	12
1.2.2.4. Densidad y marco de plantación.....	13
1.2.2.5. Tipos de vinos.....	13
1.3 LA VARIEDAD BOBAL.....	15
1.3.1. Descripción ampelográfica.....	16
1.3.2. Datos fenológicos.....	17
1.3.3. Aptitud enológica y características de los vinos.....	18
1.4. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.....	19
1.4.1. Los compuestos fenólicos.....	19
1.4.2. Clasificación de los compuestos fenólicos según su estructura química.....	23
1.4.3. Transformaciones de los compuestos fenólicos.....	30
1.4.4. Incidencia de la vinificación en la extracción de compuestos polifenólicos	36
1.4.5. Efecto de la microoxigenación en la estabilidad polifenólica de los vinos.....	43
1.4.6. Efecto de la crianza sobre lías en la estabilidad polifenólica de los vinos.....	46

2. OBJETIVOS Y PLAN EXPERIMENTAL

2.1. OBJETIVOS.....	53
2.2. PLAN EXPERIMENTAL.....	54

3. MATERIAL Y MÉTODOS.

3.1. MATERIA PRIMA.....	57
3.2. MÉTODOS ANALÍTICOS.....	58
3.2.1. Determinación de los parámetros convencionales.....	58
3.2.1.1. Acidez Total.....	58
3.2.1.2. Masa volúmica.....	58
3.2.1.2. Grado Brix /probable.....	59
3.2.1.4. Determinación del pH.....	59
3.2.2. Determinación de compuestos fenólicos.....	59
Parámetros relacionados con el color	
3.2.2.1. Intensidad colorante y tono.....	59
3.2.2.2. Índice de ionización.....	60
Parámetros relacionados con los antocianos	
3.2.2.3. Antocianos totales.....	60
3.2.2.4. Antocianos pormenorizados.....	61
3.2.2.5. Antocianos copigmentados, libres y polimerizados.....	61
3.2.2.6. Índice de polimerización.....	62
Parámetros relacionados con la composición de los polifenoles	
3.2.2.7. Índice de Polifenoles Totales.....	62
3.2.2.8. Índice de Folin-Ciocolteu.....	63
Parámetros relacionados con la concentración y estado de los taninos	
3.2.2.9. Catequinas.....	63
3.2.2.10. Taninos condensados totales.....	64
3.2.2.11. Índice de Ácido Clorhídrico.....	64

Índice General

3.2.2.12. Índice de DMACH.....	64
3.2.2.13. Grado de polimerización de taninos.....	65
3.2.2.14. Índice de Etanol.....	68
3.2.2.15. Índice de gelatina.....	69
3.3. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO.....	70
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1. COMPOSICIÓN DE LOS MOSTOS DE BOBAL.....	71
4.2. COMPOSICIÓN POSTFERMENTATIVA DE LOS VINOS.....	72
4.2.1. Parámetros convencionales de los vinos.....	72
4.2.2. Composición polifenólica de los vinos.....	73
4.3. EVOLUCIÓN DE LOS COMPUESTOS POLIFENÓLICOS DE LOS VINOS SOMETIDOS A LOS DISTINTOS TRATAMIENTOS...	76
4.3.1 Evolución de los parámetros relacionados con el color	76
4.3.1.1 Intensidad Colorante.....	77
4.3.1.2. Tono.....	81
4.3.1.3 Índice de Ionización.....	85
4.3.2. Evolución de los parámetros relacionados con la concentración y estado de los antocianos.....	88
4.3.2.1. Antocianos totales.....	89
4.3.2.2. Antocianos pormenorizados.....	92
4.3.2.3. Fracción de Antocianos copigmentado.....	109
4.3.2.4. Fracción de Antocianos libres.....	113
4.3.2.5. Fracción de Antocianos Polimerizados.....	117
4.3.2.6. Índice de Polimerización.....	121

Índice General

4.3.3. Evolución de los parámetros relacionados con la concentración total de polifenoles	122
4.3.3.1. Índice de Polifenoles Totales.....	122
4.3.3.2. Índice de Folin-Ciocalteu.....	126
4.3.4. Evolución de los parámetros relacionados con la concentración y estado de los taninos.....	129
4.3.3.1. Catequinas.....	129
4.3.3.2. Taninos condensados.....	133
4.3.3.3. Índice del ácido clorhídrico.....	137
4.3.3.4. Índice DMACH.....	141
4.3.3.5 Índice de Etanol	144
4.3.3.6. Índice de Gelatina.....	149
4.4. ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS TRATAMIENTOS APLICADOS AL VINO DURANTE SU CONSERVACIÓN.....	154
4.4.1. Correlación entre los parámetros del color.....	154
4.4.1.1. Intensidad Colorante.....	154
4.4.1.2. Tono.....	156
4.4.1.3. Índice de Ionización.....	156
4.4.2. Correlación entre los parámetros relacionados con la concentración y estado de los antocianos	157
4.4.2.1. Antocianos totales.....	157
4.4.2.2. <u>S</u> uma de antocianos pormenorizados.....	158
4.4.2.3. Malvidina-3-glucósido.....	159
4.4.2.4. Antocianos Copigmentados.....	160
4.4.2.5. Antocianos Libres.....	161
4.4.2.6. Antocianos Polimerizados.....	162
4.4.3. Correlación entre los parámetros relacionados con la concentración total de polifenoles.....	163

Índice General

4.4.3.1. Índice de Polifenoles Totales.....	164
4.4.3.2. Índice de Folin-Ciocalteu.....	165
4.4.4. Correlación entre los parámetros relacionados con la concentración y estado de los taninos.....	166
4.4.4.1. Catequinas.....	166
4.4.4.2. Taninos condensados.....	167
4.4.4.3. Índice de Ácido Clorhídrico.....	168
4.4.4.4. Índice de DMACH.....	168
4.4.4.5. Grado medio de Polimerización de los Taninos.....	169
4.4.4.6. Peso molecular medio.....	172
4.4.4.7. Índice de Etanol.....	173
4.4.4.8. Índice de Gelatina.....	174

5. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES	176
---------------------------	------------

6. BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA	179
---------------------------	------------

Índice General

Índice de Fotos y Figuras

Foto 1	Lagares íberos en “Las Pilillas”, Los Duques (Requena).....	1
Figura 1.1	Entrada de la filoxera en España.....	5
Figura 1.2	Mapa topográfico de Requena y su Comarca (Piqueras, 1997)....	7
Figura 1.3	Perfil topográfico de Requena y su Comarca (Piqueras, 1990).....	8
Figura 1.4	Precipitaciones 1996-2009 S.Rivas-Martínez.....	11
Foto 1.2	Racimo de Bobal	16
Figura 1.5	Fechas de los estados fenológicos en la variedad Bobal.....	17
Figura 1.6	Estructura química de las diferentes antocianidinas.....	23
Figura 2.1	Diagrama de flujo de la experiencia.....	56
Figura 3.1	Cromatograma de la muestra en depósito de acero inoxidable después de la reacción de floroglucinólisis.....	67
Figura 4.1	Evolución de la Intensidad Colorante de los vinos de Bobal de 2009	78
Figura 4.2	Evolución de la Intensidad Colorante de los vinos de Bobal de 2010	79
Figura 4.3	Evolución de la Intensidad Colorante de los vinos de Bobal de 2011	80
Figura 4.4	Evolución del Tono (%) en los vinos elaborados en 2009	82
Figura 4.5	Evolución del Tono (%) en los vinos elaborados en 2010	83
Figura 4.6	Evolución del Tono (%) en los vinos elaborados en 2011	84
Figura 4.7	Evolución del Índice de Ionización (%) en los vinos elaborados en 2009	85
Figura 4.8	Evolución del Índice de Ionización (%) en los vinos elaborados en 2010	87
Figura 4.9	Evolución del Índice de Ionización (%) en los vinos elaborados en 2011	88
Figura 4.10	Valores medios de la concentración de antocianos (mg/L) en los vinos de 2009	90
Figura 4.11	Valores medios de la concentración de antocianos (mg/L) en los vinos de 2010	91
Figura 4.12	Valores medios de la concentración de antocianos (mg/L) en los vinos de 2011	92

Índice General

Figura 4.13	Evolución de la suma de antocianos pormenorizados glucosilados, malvidina-3-glu-4vinilfenol y malvidina-3-acetil-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2009	94
Figura 4.14	Evolución de la concentración de Delfinidina (mg/L de equivalentes de malvidina-glucosido) en los vinos elaborados en 2009	95
Figura 4.15	Evolución de la concentración de Malvidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2009	98
Figura 4.16	Evolución de la suma de antocianos pormenorizados glucosilados, malvidina-3-glu-4vinilfenol y malvidina-3-acetil-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2010	100
Figura 4.17	Evolución de la Malvidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2010	103
Figura 4.18	Evolución de la suma de antocianos pormenorizados glucosilados, malvidina-3-glu-4vinilfenol y malvidina-3-acetil-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2011	105
Figura 4.19	Evolución de la concentración de Malvidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2011	108
Figura 4.20	Evolución de los antocianos copigmentados(%) en los vinos elaborados en 2009	110
Figura 4.21	Evolución de los antocianos copigmentados (%) en los vinos elaborados en 2010	111
Figura 4.22	Evolución de los antocianos copigmentados (%) en los vinos elaborados en 2011	112
Figura 4.23	Evolución de los antocianos libres (%) en los vinos elaborados en 2009	114
Figura 4.24	Evolución de los antocianos libres (%) en los vinos elaborados en 2010	115
Figura 4.25	Evolución de los antocianos libres (%) en los vinos elaborados en 2011	116

Índice General

Figura 4.26	Evolución de los antocianos polimerizados (%) en los vinos de 2009	117
Figura 4.27	Evolución de los antocianos polimerizados (%) en los vinos de 2010	119
Figura 4.28	Evolución de los antocianos polimerizados (%) en los vinos de 2011	120
Figura 4.29	Evolución del Índice de Polimerización (%) en los vinos de 2010	121
Figura 4.30	Evolución del Índice de Polifenoles Totales en los vinos de 2009	123
Figura 4.31	Evolución del Índice de Polifenoles Totales en los vinos de 2010	124
Figura 4.32	Evolución del Índice de Polifenoles Totales en los vinos de 2011	125
Figura 4.33	Evolución del índice de Folin-Ciocalteu (mg/L de ácido gálico) en 2009	126
Figura 4.34	Evolución del índice de Folin-Ciocalteu (mg/L de ácido gálico) en 2010	127
Figura 4.35	Evolución del índice de Folin-Ciocalteu (mg/L de ácido gálico) en 2011	129
Figura 4.36	Evolución de la concentración de catequinas (mg/L) en los vinos de 2009	130
Figura 4.37	Evolución de la concentración de catequinas (mg/L) en los vinos de 2010	131
Figura 4.38	Evolución de la concentración de catequinas (mg/L) en los vinos de 2011	133
Figura 4.39	Evolución de los taninos condensados (g/L) durante 2009	134
Figura 4.40	Evolución de los taninos condensados (g/L) durante 2010	135
Figura 4.41	Evolución de los taninos condensados (g/L) durante 2011	136
Figura 4.42	Evolución del Índice de Ácido Clorhídrico durante la conservación de los vinos de 2009	138

Índice General

Figura 4.43	Evolución del Índice de Ácido Clorhídrico durante la conservación de los vinos de 2010	139
Figura 4.44	Evolución del Índice de Ácido Clorhídrico durante la conservación de los vinos de 2011	140
Figura 4.45	Evolución del Índice de DMACH durante la conservación de los vinos de 2009	142
Figura 4.46	Evolución del Índice de DMACH durante la conservación de los vinos de 2010	143
Figura 4.47	Evolución del Índice de DMACH durante la conservación de los vinos de 2011	144
Figura 4.48	Evolución del Índice de Etanol (%) durante la conservación de los vinos de 2009	145
Figura 4.49	Evolución del Índice de Etanol (%) durante la conservación de los vinos de 2010	147
Figura 4.50	Evolución del Índice de Etanol (%) durante la conservación de los vinos de 2011	148
Figura 4.51	Evolución del Índice de Gelatina (%) durante la conservación de los vinos de 2009	150
Figura 4.52	Evolución del Índice de Gelatina (%) durante la conservación de los vinos de 2010	152
Figura 4.53	Evolución del Índice de Gelatina (%) durante la conservación de los vinos de 2011	153

Índice General

Índice de Tablas

Tabla 2.1	Identificación de los vinos en función al tratamiento.....	55
Tabla 3.1	Condiciones de elución.....	66
Tabla 3.2	Rectas de calibrado y tiempos de retención (min) de los compuestos	67
Tabla 4.1	Valores medios de los parámetros convencionales del mosto de Bobal en 2009	71
Tabla 4.2	Valores medios de los parámetros convencionales del mosto de Bobal en 2010.....	71
Tabla 4.3	Valores medios de los parámetros convencionales del mosto de Bobal en 2011	71
Tabla 4.4	Valores medios de los parámetros convencionales del vino de Bobal de 2009	72
Tabla 4.5	Valores medios de los parámetros convencionales del vino de Bobal de 2010	72
Tabla 4.6	Valores medios de los parámetros convencionales del vino de Bobal de 2011	72
Tabla 4.7	Valores medios de los parámetros polifenólicos en el vino inicial del año 2009	73
Tabla 4.8	Valores medios de los parámetros polifenólicos en el vino inicial del año 2010	74
Tabla 4.9	Valores medios de los parámetros polifenólicos en el vino inicial del año 2011	75
Tabla 4.10	Valores medios de la Intensidad Colorante en los vinos de 2009...	77
Tabla 4.11	Valores medios de la Intensidad Colorante en los vinos de 2010...	78
Tabla 4.12	Valores medios de la Intensidad Colorante en los vinos de 2011...	80
Tabla 4.13	Valores medios del Tono (%) en los vinos elaborados en 2009.....	82
Tabla 4.14	Valores medios del Tono (%) en los vinos elaborados en 2010.....	83
Tabla 4.15	Valores medios del Tono (%) en los vinos elaborados en 2011.....	84
Tabla 4.16	Valores medios del Índice de Ionización (%) en los vinos elaborados en 2009	85

Índice General

Tabla 4.17	Valores medios del Índice de Ionización (%) en los vinos elaborados en 2010	86
Tabla 4.18	Valores medios del Índice de Ionización (%) en los vinos elaborados en 2011	87
Tabla 4.19	Valores medios de la concentración de antocianos totales (mg/L) en los vinos de 2009	89
Tabla 4.20	Valores medios de la concentración de antocianos totales (mg/L) en los vinos de 2010	90
Tabla 4.21	Valores medios de la concentración de antocianos totales (mg/L) en los vinos de 2011	92
Tabla 4.22	Valores medios de la suma de antocianos pormenorizados glucosilados, malvidina-3-glu-4vinilfenol y malvidina-3-acetil-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2009	94
Tabla 4.23	Valores medios de la concentración de Delfinidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2009	95
Tabla 4.24	Valores medios de la concentración de Cianidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2009.	96
Tabla 4.25	Valores medios de la concentración de Petunidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2009	96
Tabla 4.26	Valores medios de la concentración de Peonidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2009	97
Tabla 4.27	Valores medios de la concentración de Malvidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2009	97
Tabla 4.28	Valores medios de la concentración de Malvidina-3-acetil-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2009	98
Tabla 4.29	Valores medios de la concentración de Malvidina-3-glu-4vinilfenol (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2009	99
Tabla 4.30	Valores medios de la concentración de antocianos pormenorizados glucosilados, Malvidina-3-glu-4vinilfenol y Malvidina-3-Acetil-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2010.	99

Índice General

Tabla 4.31	Valores medios de la concentración de Delfinidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2010	100
Tabla 4.32	Valores medios de la concentración de Cianidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2010	101
Tabla 4.33	Valores medios de la concentración de Petunidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2010	101
Tabla 4.34	Valores medios de la concentración de Peonidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2010	102
Tabla 4.35	Valores medios de la concentración de Malvidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2010	102
Tabla 4.36	Valores medios de la concentración de Malvidina-3-Acetil-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2010	103
Tabla 4.37	Valores medios de la concentración de Malvidina-3-glu-4vinilfenol (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2010	104
Tabla 4.38	Evolución de la suma de antocianos pormenorizados glucosilados, malvidina-3-glu-4vinilfenol y malvidina-3-acetil-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2011	104
Tabla 4.39	Valores medios de la concentración de Delfinidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2011	105
Tabla 4.40	Valores medios de la concentración de Cianidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2011	106
Tabla 4.41	Valores medios de la concentración de Petunidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2011	106
Tabla 4.42	Valores medios de la concentración de Peonidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2011	107
Tabla 4.43	Valores medios de la concentración de Malvidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2011	107

Índice General

Tabla 4.44	Valores medios de la concentración de Malvidina-3-Acetil-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2011	108
Tabla 4.45	Valores medios de la concentración de Malvidina-3-acetil-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2011	109
Tabla 4.46	Valores medios de los antocianos copigmentados (%) en los vinos de 2009	110
Tabla 4.47	Valores medios de los antocianos copigmentados (%) en los vinos de 2010	111
Tabla 4.48	Valores medios de los antocianos copigmentados (%) en los vinos de 2011	112
Tabla 4.49	Valores medios de los antocianos libres (%) en los vinos elaborados en 2009	113
Tabla 4.50	Valores medios de los antocianos libres (%) en los vinos elaborados en 2010	115
Tabla 4.51	Valores medios de los antocianos libres (%) en los vinos elaborados en 2011	116
Tabla 4.52	Valores medios de los antocianos polimerizados (%) en los vinos de 2009	117
Tabla 4.53	Valores medios de los antocianos polimerizados (%) en los vinos de 2010	118
Tabla 4.54	Valores medios de los antocianos polimerizados (%) en los vinos de 2011	119
Tabla 4.55	Valores medios del Índice de Polimerización (%) en los vinos de 2010	121
Tabla 4.56	Valores medios del Índice de Polifenoles Totales en los vinos de 2009	123
Tabla 4.57	Valores medios del Índice de Polifenoles Totales en los vinos de 2010	124
Tabla 4.58	Valores medios del Índice de Polifenoles Totales en los vinos de 2011	125
Tabla 4.59	Valores medios del índice de Folin-Ciocalteu (mg/L de ácido gálico) en 2009	126
Tabla 4.60	Valores medios del índice de Folin-Ciocalteu (mg/L de ácido gálico) en 2010	127

Índice General

Tabla 4.61	Valores medios del índice de Folin-Ciocalteu (mg/L de ácido gálico) en 2011	128
Tabla 4.62	Valores medios de la concentración de catequinas (mg/L) en 2009	130
Tabla 4.63	Valores medios de la concentración de catequinas (mg/L) en 2010	131
Tabla 4.64	Valores medios de la concentración de catequinas (mg/L) en 2011	132
Tabla 4.65	Valores medios de taninos condensados (g/L) en los vinos de 2009	134
Tabla 4.66	Valores medios de taninos condensados (g/L) en los vinos de 2010	135
Tabla 4.67	Valores medios de taninos condensados (g/L) en los vinos de 2011	136
Tabla 4.68	Valores medios del Índice de Ácido Clorhídrico (%) durante la conservación de los vinos de 2009	138
Tabla 4.69	Valores medios del Índice de Ácido Clorhídrico (%) durante la conservación de los vinos de 2010	139
Tabla 4.70	Valores medios del Índice de Ácido Clorhídrico (%) durante la conservación de los vinos de 2011	140
Tabla 4.71	Valores medios del Índice de DMACH (%) en los vinos de 2009	141
Tabla 4.72	Valores medios del Índice de DMACH (%) en los vinos de 2010	142
Tabla 4.73	Valores medios del Índice de DMACH (%) en los vinos de 2011	144
Tabla 4.74	Valores medios del Índice de Etanol (%) en los vinos de 2009	145
Tabla 4.75	Valores medios del Índice de Etanol (%) en los vinos de 2010	146
Tabla 4.76	Valores medios del Índice de Etanol (%) en los vinos de 2011	147
Tabla 4.77	Valores medios del Índice de Gelatina (%) en los vinos de 2009	149
Tabla 4.78	Valores medios del Índice de Gelatina (%) en los vinos de 2010	151
Tabla 4.79	Valores medios del Índice de Gelatina (%) en los vinos de 2011	152
Tabla 4.80	Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA de la Intensidad Colorante en los vinos estudiados.	155
Tabla 4.81	Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA del Tono en los vinos de 2009, 2010 y 2011	156
Tabla 4.82	Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA del Índice de ionización en los vinos de 2009, 2010 y 2011	157

Índice General

Tabla 4.83	Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA de la concentración de antocianos (mg/L) en los vinos de 2009, 2010 y 2011	158
Tabla 4.84	Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA de la suma de antocianos pormenorizados glucosilados, malvidina-3-glucosilado y malvidina-3-acetil-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2009, 2010 y 2011	159
Tabla 4.85	Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA de la concentración de Malvidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2009, 2010 y 2011	160
Tabla 4.86	Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA del porcentaje de antocianos copigmentados en los vinos estudiados.	161
Tabla 4.87	Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA del porcentaje de antocianos libres en los vinos de 2009, 2010 y 2011	162
Tabla 4.88	Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA del porcentaje de antocianos polimerizados en los vinos estudiados.	163
Tabla 4.89	Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA del Índice de Polifenoles Totales en los vinos estudiados.	164
Tabla 4.90	Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA del Índice de Folin-Ciocalteu (mg/L de ácido gálico) en los vinos estudiados.	165
Tabla 4.91	Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA de la concentración de catequinas (m/L) en los vinos estudiados.	166
Tabla 4.92	Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA de la concentración de taninos condensados (g/L) en los vinos estudiados.	167
Tabla 4.93	Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA del Índice de Ácido Clorhídrico (%) en los vinos estudiados.	168
Tabla 4.94	Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA del Índice de DMACH (%) en los vinos de 2009, 2010 y 2011	169
Tabla 4.95	Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA de grado medio	170

Índice General

	de polimerización en los vinos estudiados.	
Tabla 4.96	Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA del Peso Molecular Medio Estimado (AMW) en los vinos estudiados.	173
Tabla 4.97	Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA del Índice de Etanol (%) en los vinos estudiados.	173
Tabla 4.98	Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA del Índice de Gelatina (%) en los vinos estudiados.	175

APARTADO I

[INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS]

Historia, entorno y condiciones de cultivo de la uva Bobal, composición fenólica y antecedentes relacionados con las metodologías utilizadas para la conservación y mejora de la composición polifenólica de los vinos.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. LA VITIVINICULTURA EN LA COMUNIDAD VALENCIANA

El consumo de vino en la Meseta de Requena-Utiel data de tiempos muy antiguos, actualmente se tiene documentado desde el Siglo VII a.C. y la producción desde el V a.C. puesto que existen restos fehacientes en el yacimiento arqueológico de las “Pilillas” donde sobre grandes bloques de caliza se excavaron lagares para la elaboración del vino. Con la llegada de los fenicios a la meseta en el VII a.C. se incorporó el consumo de vino a las élites indígenas que no tardaron en iniciarse en la producción y elaboración del mismo (Mata, 1997)



Foto 1. Lagares íberos en “Las Pilillas”, Los Duques (Requena). Antonio Gómez (2013)

Pero es durante la romanización cuando la viticultura y el comercio del vino van a adquirir una gran importancia. Existen pruebas de la intensa actividad comercial de algunos puntos del litoral valenciano desde donde se exportaba vino hacia otras fronteras donde la ciudad de Sagunto era considerada ya, como foco vitícola importante. También numerosas exaltaciones de poetas musulmanes hablando de vino y sus excelencias junto a objetos como copas, jarras, cerámica, hallados en diversas localidades de Valencia, dan fe de la importancia de la viticultura valenciana durante el dominio árabe. En los siglos posteriores la actividad vitícola seguirá extendiéndose y adquiriendo mayor fuerza.

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

En la Baja Edad Media, la comercialización del vino era una de las actividades económicas más regulares, distinguiéndose las ordenanzas municipales más importantes como Castellón, Valencia, Requena y Alzira, entre otras. Por aquella época ya existían otros tipos de venta de vino, como en tabernas, hostales y las ventas de los propios cosecheros en sus casas.

La Edad Moderna, se caracterizó por el extenso cultivo que había ya en el territorio valenciano, no quedando ningún rincón sin cultivar, sin sobrepasar las necesidades locales, debido entre otros, a la escasa posibilidad de comunicación entre pueblos y ciudades y al encarecimiento que suponía tanto la exportación como la importación. Sin embargo, existían grandes núcleos urbanos en los que la producción de vino era muy superior al consumo propio (Castellón, Alicante, L'Horta de Valencia...), y este exceso era subsanado por la exportación vía marítima.

A lo largo del siglo XIX se crearon las infraestructuras necesarias para comercializar el vino en el exterior, se ampliaron las líneas férreas y se potenció el comercio marítimo, todo ello trajo como consecuencia la ampliación de la superficie de viñedo y un florecimiento del sector vitivinícola. No obstante, En 1834 se establece la libertad de compra-venta de vendimia que se otorgó tanto a los cosecheros como a comerciantes por el Real Decreto. La buena intención de este decreto duró poco ya que la respuesta fue negativa, debido a que se plantó desmesuradamente viñedos, se creó una competencia entre ellos y puesto que la oferta era muy superior a la demanda, los precios bajaron a límites inimaginables.

Pero la llegada de la filoxera, que aparece en Europa en el año 1868 en Francia (en Floirac, cerca de Burdeos y en Pujaut, en la región del Gard) y al mismo tiempo en Europa Central (Klosterneuburg, cerca de Viena), (Piqueras, 2005).

La enfermedad se extendió rápidamente por las regiones próximas, provocando una mortandad en las cepas enorme. La cosecha de pasó en 1870 de 57 a 27 millones de hL en 1895. (Garrier, 1989)

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

En la Península ibérica, aunque se detectaron brotes de la enfermedad durante 1870 se propagó con bastante retraso, y por ello se benefició ampliamente de la escasez del mercado francés entre 1870 y 1900.

El viñedo valenciano fue respetado por las plagas hasta comienzos del siglo XX, En ese intervalo de tiempo en el que estaban infectados los viñedos franceses y catalanes dio lugar para los vinos valencianos una “Edad de Oro”, viéndose obligados a plantar más superficie de viñedo, siendo la expansión jamás conocida de territorio cultivado. Se aumentó la superficie de viñedo de 125.000 ha en 1859 a 260.000 ha en 1902. (Piqueras, 2005).

A partir de 1912, aparece la enfermedad en Requena y bajo la dirección de Rafael Janini en la nueva Estación Ampelográfica creada en 1905 se comenzó a hacer estudios sobre la conveniencia del pie americano en función del tipo de suelo (Janini, 1911). La replantación con variedades injertadas trajo consigo una simplificación de las mismas y una tendencia hacia el monocultivo a escala comarcal. En la Meseta de Requena se impuso la variedad autóctona Bobal, por ser la más resistente a las plagas, sobre todo el *Oidium*.

Desde el momento que Francia prescindió de las cosechas españolas, en parte porque ya tenía la mitad de sus viñedos recuperados y porque importaba vinos de su colonia argelina produjo una importante bajada de los precios debido a la falta de demanda exterior. La suma de estos factores, la filoxera tardía, y la introducción de otros cultivos como el olivo, almendro y el regadío, provocaron la desaparición de gran parte del viñedo valenciano quedando solamente en las zonas de Requena-Utiel, el Valle de Albaida, y del Vinalopó, creando una intensa crisis en el sector.

En la actualidad el cultivo de la vid en Valencia representa la principal fuente de riqueza para una importante parte de su población agrícola, es el producto agrario más importante de la Comunidad, después de los cítricos, y es el que más superficie agraria ocupa. Es una de las regiones de España con más superficie de viñedo, representando un 8,5% del total nacional, con una producción global de 610.567 toneladas de uva, de las cuales el 41% es uva de mesa, lo que la sitúa en una posición importante en España para este producto. La vitivinicultura en la Comunidad Valenciana desempeña un importante papel

no sólo en las rentas de un importante segmento agrario, sino también en la ordenación del territorio, siendo un elemento dinamizador del mundo rural, y básico para el desarrollo de determinadas comarcas del interior, en las que es prácticamente un monocultivo y única fuente de ingresos (Piqueras, 1986).

1.2. LA DENOMINACIÓN DE ORIGEN UTIEL-REQUENA

1.2.1. HISTORIA DE LA DENOMINACIÓN DE ORIGEN

Numerosos objetos encontrados avalan la presencia del vino en la Comunidad Valenciana desde tiempos muy antiguos, incluso con anterioridad a la llegada de los romanos.

En la zona de producción de los vinos bajo la denominación de origen (D.O) Utiel-Requena el cultivo de la vid y el consumo de vino se remontan a la época ibérica (desde el siglo VII antes de Cristo), una evidencia de esto la encontramos en los Villares, localizado en Caudete de las Fuentes y conocido en la antigüedad como la ciudad de Kelin. En esta ciudad se asentaron los íberos y se han encontrado utensilios de esta época y dibujos alusivos a la vid.

En la DO Utiel-Requena existen numerosas bodegas subterráneas anteriores a la ocupación cristiana las cuales cumplían la función de almacén doméstico, donde también se conservaba el vino.

Del año 1265 es la primera referencia documental encontrada sobre la vid y el vino. Se trata del Fuero de Requena concedido por Alfonso X El Sabio. En él se establece el nombramiento de “binaderos” o guardianes de las viñas. En las ordenanzas municipales de Requena de 1479 se reitera la labor de los “binaderos” y se prohíbe la introducción de vino de otras tierras, lo que indica que la producción local debía ser suficiente para el consumo interno. En esta época (Siglo XV) la uva autóctona Bobal ya era conocida como planta nueva.

La producción y consumo de vino se mantuvo estable y equilibrada entre los siglos XVI y XVII. Desde finales del XVII y hasta mediados del siglo XVIII se produce un mayor incremento del viñedo y de la producción relacionada con el autoconsumo local. Sin embargo y gracias al incremento de la población, a la navegación marítima y a la fabricación de aguardientes, la viticultura comienza

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

a hacerse más comercial. Incluso en esta comarca entre, los siglos XVII y XVIII, ya funcionaban varias fábricas de aguardientes,

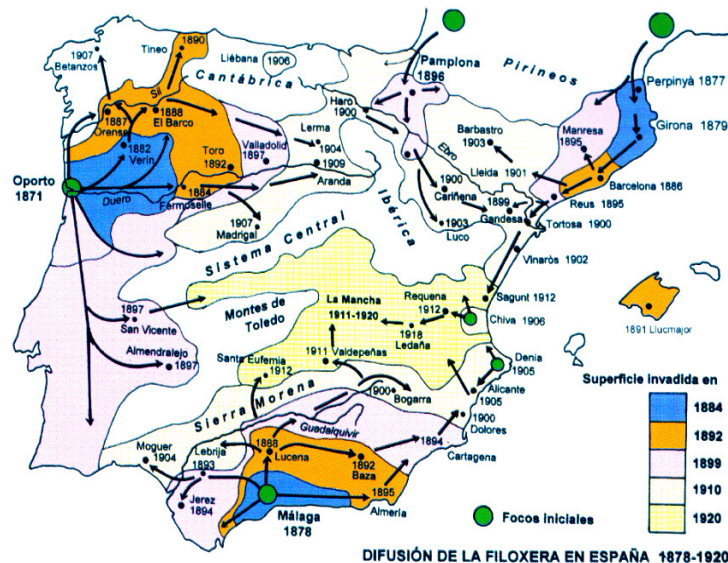
Gracias a la apertura de la carretera de las Cabrillas, que se abre en 1847 y comunicaba directamente la región con el puerto de Valencia, se da un impulso a la vitivinicultura en Utiel-Requena mejorando el comercio y acelerándose así las nuevas plantaciones. En esta época, surgen las primeras asociaciones de cosecheros que pretendían un perfeccionamiento en el cultivo y un cierto control sobre el comercio. Otro impulso importante se da en 1887 con la inauguración de la línea de ferrocarril Valencia-Utiel, que propició la formación de verdaderos barrios de bodegas en los alrededores de las estaciones de Requena, San Antonio y Utiel, especialmente en ésta última población ya que en ella concluía el trayecto de la vía férrea.

Sin embargo parece ser que las principales causas de crecimiento y demanda exterior de los vinos de esta región, fueron los ataques que sufrieron los viñedos franceses afectados por la enfermedad del oidium entre 1852 y 1862 y los ataques de la filoxera que arrasó la práctica totalidad de los viñedos europeos entre 1868 y 1900.

Esto causó estragos en España, pero se mantenían sanos entre otros los viñedos de la DO Utiel-Requena, que se vieron afectados lentamente por el ataque de la filoxera ya que las plantas de Bobal poseen una fuerte resistencia a este parásito y permitió a los viticultores ir sustituyendo las plantas europeas por las americanas. Este hecho motivó que acudieran a la zona de Utiel-Requena comisionistas franceses y catalanes que impulsaron un crecimiento espectacular de las plantaciones, se redistribuyeron las tierras creándose nuevas asociaciones de cosecheros y se fomentó la plantación de vides por parte de industriales y empresarios valencianos. En 1950 una vez finalizada la reconstrucción post-filoxérica, el viñedo de la DO Utiel-Requena ya cubría una extensión de 40.000 ha.

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

Figura 1.1. Entrada de la filoxera en España (Piqueras, 2005).



A principios del siglo XX, comienza la mecanización del campo y la emigración rural y se empiezan a desarrollar las cooperativas. Desde 1965 coexisten 36 cooperativas en la DO Utiel-Requena. las primeras bodegas comerciales de tipo familiar nacen en los ochenta y es en los noventa cuando se produce la gran explosión de bodegas, favorecida por la incorporación de España a la Unión Europea y la expansión de las exportaciones.

Actualmente la DO Utiel-Requena tiene un total de 110 bodegas registradas, con un viñedo censado de más de 41.000 hectáreas. El 80 % de las plantaciones son de la variedad Bobal, una especie que es casi exclusiva de la Utiel-Requena, aunque también encontramos otras variedades como Tempranillo, Garnacha, Cabernet-Sauvignon, Merlot y Syrah. En el 2013 se produjeron 1.631.263,96 hL del total de la cosecha, con un total de 26.794.072 de botellas (<http://utielrequena.org/anadas-y-cosechas/>)

La normativa del consejo regulador de la denominación de origen protegida (DOP) está recogida en la Orden 2/2011, de 24 de agosto, de la Conselleria de Agricultura, Pesca, Alimentación y Agua modificada por la orden 4/2011 de 16 de noviembre y en ella se indican todos los aspectos intrínsecos a la elaboración del vino, desde la producción del viñedo hasta la crianza.

1.2.2. SITUACIÓN Y DELIMITACIÓN DE LA DENOMINACIÓN DE ORIGEN

La comarca de Utiel-Requena está situada en el interior de la provincia de Valencia, a 70 km. del mar Mediterráneo, con una altitud ascendente que va desde los 698 a los 900 metros en su parte más elevada

La Meseta de Utiel-Requena se encuentra en la parte más occidental y elevada de la provincia de Valencia, con una extensión de 1.725,9 km². Limita con las provincias de Cuenca y Albacete, siendo su límite natural con estas provincias el río Cabriel.

Limita al Norte con la Sierra del Remedio y del Tejo, por el Este con las sierras del Tejo, Malacara y Maltés, y por el Sur y Oeste con el río Cabriel.

Su relieve es el de una pequeña meseta, de perímetro circular y unos 45 km de diámetro, es la única llanura del interior de Valencia, en contraste con el carácter montañoso de sus vecinas.

En la *Figura 1.2* se observa el mapa topográfico de toda la comarca. La Comarca, consta de un perímetro circular de aproximadamente unos 45 km de diámetro, forma parte de la Submeseta Meridional Castellana, separada de la misma por el amplio y profundo valle del río Cabriel.



Figura 1.2. Mapa topográfico de Requena y su Comarca (Piqueras, 1997).

1.2.2.1. OROGRAFÍA Y TOPOGRAFÍA

En cuanto al relieve, las altitudes de la zona, van desde los 697 m de Siete Aguas a los 907 m de Camporrobles, pasando por los 700 m de Requena y los 730 m de Utiel. Por otra parte, las máximas altitudes se dan en la sierra Negrete donde se encuentra el Pico del Remedio con 1.310 m de altitud sobre el nivel del mar.

Las dos cuencas hidrográficas, en las que se reparten las aguas que abastecen esta zona las forman el río Magro al norte y la de la rambla de Caballero (afluente del río Gabriel) al sur. La presencia de picos (como el del Telégrafo) indica que esta sierra se ha levantado por la presión geológica interior que da lugar a un sinfín de ramblas que bajan al llano, abriendo sus cauces sobre extensas terrazas cubiertas de viñedos.

El río Magro se encuentra entre Caudete, Utiel y Requena, su caudal se mantiene gracias a las cañadas que bajan desde las altas cuencas de los municipios de Camporrobles y Sinarcas, las cuales acaban confluyendo en Utiel. Debido al sistema de riego mediante acequias esta zona es óptima para la producción agrícola.

Gracias al curso del río se han ido formando terrazas aluviales que originan La Vega. Se observa una amplia banda de arcillas y margas, junto con areniscas y conglomerados, situada al sur de la sierra de Torrubia, que siguen el curso de las ramblas o rellenan pequeñas cuencas. En esta zona son abundantes los llanos fértiles y pequeños valles. Desde la muela de los Antonos a la de Juan Vich se abre una serie de muelas coronadas de calizas.

La mayoría de los suelos son de textura franca, encontrándose algunos franco-arcillosos, franco-arenosos y franco-limosos. Tienen un buen equilibrio en los tres componentes físicos fundamentales (arcilla, limo y arena).

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

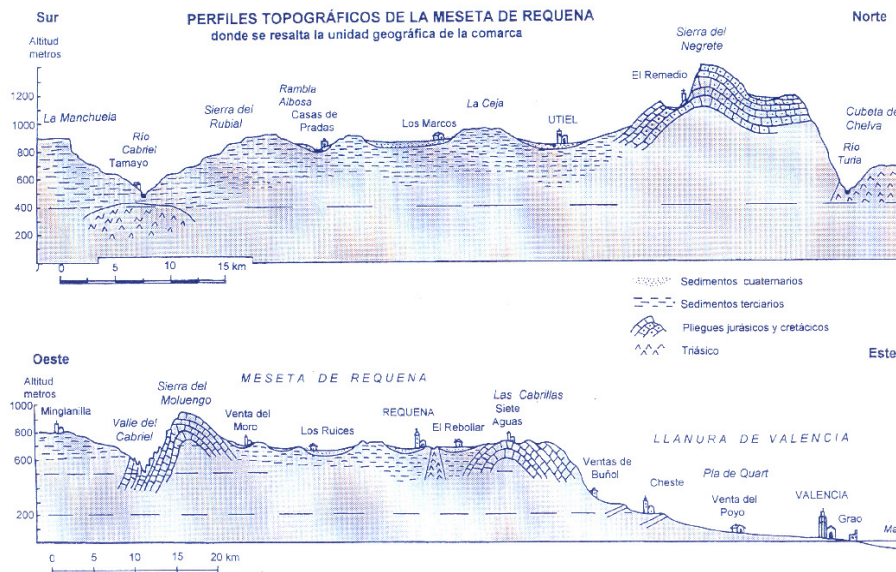


Figura 1.3. Perfil topográfico de Requena y su Comarca (Piqueras, 1990).

Se pueden considerar como ligeros, teniendo unas buenas condiciones para el cultivo de la vid y ofreciendo vinos con un marcado carácter floral, que alcanzan rápidamente su estado óptimo de consumo.

El pH medio de los suelos es ligeramente alcalino, debido a las cantidades de Carbonato Cálcico presentes, favoreciéndose así la absorción de fosfatos, potasio, calcio y magnesio por la plantas.

Son suelos pobres en materia orgánica, con lo que se hace necesario incorporar al suelo importantes aportes para así evitar su mineralización y deterioro. El contenido en materia orgánica es importante ya que modifica la nutrición mineral de la viña, aumenta la capacidad de cambio con el suelo y mejora la estructura.

Los valores de caliza total y activa son muy altos, por lo que es necesario utilizar portainjertos resistentes a la cal. La caliza activa hace que aparezca clorosis férrica en la vid, debido a la ausencia de hierro en estado libre que pueda ser absorbido por la planta, al encontrarse éste combinado con la caliza. Sin embargo los suelos ricos en caliza aportan a los vinos mayores aromas (Fregoni y Barbaresco, 1987).

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

En cuanto al fósforo asimilable se puede clasificar como bajo. Aunque existen municipios con valores muy altos. Esta oscilación puede ser debida a los distintos niveles de abonado. El nivel de potasio es medio y en general contienen bajos niveles de magnesio, aunque esto último no supone una preocupación ya que el sistema radicular succiona las cantidades necesarias para la viña.

La conductividad de esos suelos es media-baja, con lo que no presentan problemas de salinidad.

Por lo tanto, los suelos de esta zona son alcalinos, con un alto porcentaje de caliza total y activa, textura franca y bajos niveles de materia orgánica, fósforo y magnesio, a excepción de los contenidos en potasio que son medios.

1.2.2.2. CLIMATOLOGÍA

El clima predominante es el mediterráneo presentando también rasgos apreciables de clima continental debido a su altitud y alejamiento del mar. Tiene una gran amplitud térmica que va desde los 5,9°C de media en el mes más frío que es diciembre y los 23,3°C, también valor medio, del mes más cálido que en este caso es Julio, siendo la temperatura media anual en los últimos años de 13,9°C.

La primavera va acompañada de altibajos de temperatura produciéndose heladas importantes durante la noche y alcanzarse temperaturas hasta 36°C durante el día. En verano, aunque corto ya que prácticamente abarca los meses de julio y agosto, se alcanzan temperaturas muy altas entre 39 y 40°C, más que en el litoral costero, pero la sensación térmica es menor debido a la escasa humedad ambiental. Por contraste cuando llega la noche se produce una bajada importante de las temperaturas. La duración del otoño, es muy corta, comienza nada más empezar septiembre y a mediados de octubre ya comienzan las heladas y las escarchas matutinas. En cuanto al invierno, estos son largos, duran casi 5 meses desde noviembre hasta marzo y muy fríos no rebasándose los 10°C de temperatura media. Las heladas son frecuentes durante el período de finales de octubre hasta abril y principios de mayo.

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

Respecto a las precipitaciones destaca la irregularidad de las mismas. Con medias entorno a los 440 mm². La primavera y el otoño son las dos estaciones más lluviosas, y dentro de éstas los meses de mayo y octubre. El invierno es seco pero al tener tan bajas las temperaturas hacen que se retenga la humedad. En el verano es casi nulo el valor de las precipitaciones lo que hace que se levanten masas de aire caliente provocando tormentas de granizo las cuales son muy perjudiciales.

Podríamos decir a grandes rasgos que el clima de la zona de Utiel-Requena se caracteriza por la sequedad, con dos estaciones lluviosas en primavera y otoño, un corto verano y un largo invierno, por sus fuertes oscilaciones térmicas entre la estación cálida y la fría y entre el día y la noche, su riesgo de heladas en primavera y sus frecuentes granizadas en verano.

Esto hace que la práctica de la agricultura esté muy limitada por lo que la gama de cultivos se reduce prácticamente al viñedo, y ello con notables riesgos (Piqueras, 1997).

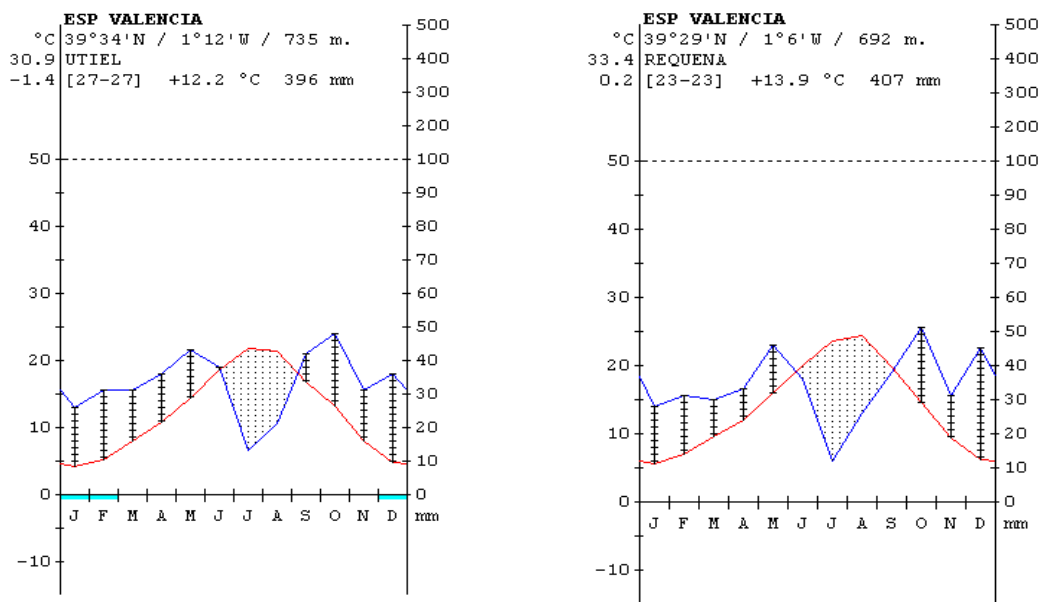


Figura 1.4. 1996-2009 S.Rivas-Martínez. (www.ucm.es/info/cif)

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

En cuanto al número medio de horas de insolación al año aproximadamente es de 2.600 habiendo 60 días cubiertos y 135 días despejados.

El viento predominante de la comarca es el poniente. En verano cuando aparece este, la temperatura puede alcanzar los 40°C. Por las noches suele apreciarse un brusco descenso de las temperaturas, debido a la entrada de viento llamado Solano o de Levante que comienza a soplar a mitad de la tarde hasta bien entrada la noche, esto refleja otro rasgo más de la continentalidad citada. En contraposición a los vientos suaves sopla el “cierzo”, fuerte viento fresco y seco originado en el valle del Ebro, debido a la diferencia de presión entre el Mar Cantábrico y el Mar Mediterráneo, cuando se forma una borrasca en este último y un anticiclón en el anterior. Es un viento de Mistral o de componente noroeste, es el más frío de la región.

1.2.2.3. VARIEDADES

El Reglamento de la Denominación de Origen Utiel-Requena ampara, las variedades protegidas.

Variedades tintas: Bobal, Tempranillo, Garnacha, Garnacha Tintorera, Cabernet Sauvignon, Merlot, Syrah, Pinot Noir, Petit Verdot, Cabernet Franc.

Variedades blancas: Macabeo, Merseguera, Tardana o Planta Nova, Chardonnay, Sauvignon Blanc, Parellada, Verdejo, Moscatel de grano menudo.

La variedad Bobal es la más extendida con un 80% de los viñedos de esta región. La variedad Tempranillo es la segunda en implantación de cultivo en la DO Utiel-Requena; supone un 12 % del cultivo. Otras variedades tintas como la Garnacha, Cabernet Sauvignon, Merlot y Syrah se utilizan tanto en forma monovarietal como en mezclas, dando lugar a vinos de gran calidad.

La variedad Macabeo es la variedad blanca más extendida, se dedica mayoritariamente a la elaboración de vinos espumosos, y también para vinos tranquilos, en mezcla con la variedad Tardana o Planta Nova, uva también, de color más dorado, con un menor aroma pero ideal para la mezcla, por su sabor seco y mayor acidez.

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

Igualmente se puede señalar la importancia de la variedad Chardonnay para la elaboración de vinos espumosos, y la reciente implantación de la variedad Sauvignon Blanc.

La variedad Merseguera en la actualidad es de cultivo poco extendido, solamente en las tierras de más altitud de la zona.

1.2.2.4. DENSIDAD Y MARCO DE PLANTACIÓN

La producción máxima admitida, en kilos por hectárea, para las viñas con formaciones en vaso es de 7.500 kg/ha (55,50 hL/ha) para variedades tintas, salvo para la variedad tinta Bobal cuya producción para viñas en vaso será de 8.600 kg/ha (63,64 hL/ha) y 9.900 kg/ha (73,26 hL/ha) para variedades blancas, también en vaso.

Para viñas con formaciones en espaldera, la producción máxima admitida por hectárea es de 9.100 kg/ha (67,34 hL/ha) para variedades tintas, salvo para la variedad tinta Bobal cuya producción para viñas en espaldera será de 10.500 kg/ha (77,70 hL/ha) y de 12.000 kg/ha (88,80 hL/ha) para variedades blancas, también en espaldera.

1.2.2.5. TIPOS DE VINOS

La DOP Utiel-Requena y para determinados tipos de vinos que cumplan ciertas exigencias y requisitos organolépticos específicos, autoriza a sus bodegas a identificarlos de esta particular manera siempre que cumplan también con los requisitos previstos en el presente pliego. Para verificar la conformidad organoléptica de los vinos el Consejo Regulador cuenta con un Comité de Cata que trabajará de acuerdo a lo establecido en la Norma ISO-17.025 o norma que la sustituya. Estas menciones son las siguientes:

a) Mención «Vendimia Inicial», para vinos amparados por la Denominación de Origen Protegida Utiel-Requena blancos, rosados y tintos que habiendo sido cosechados en los primeros días de la vendimia, se encuentran limpios y estabilizados a los 40 días de la cosecha, siendo su gran juventud la causa de

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

sus especiales atributos organolépticos, entre los que se puede incluir un ligero desprendimiento de gas carbónico.

b) Mención «Superior», para vinos blancos, rosados o tintos, con o sin paso por barrica de roble que poseen unas cualidades organolépticas «superiores» que los hacen dignos de esta mención, según los requisitos establecidos.

c) Mención «Bobal con mención específica», para vinos amparados por la Denominación de Origen Protegida Utiel -Requena, se aplicará a rosados y tintos monovarietales de Bobal. En cualquiera de sus tipificaciones finales podrá ser «crianza», «reserva», «gran reserva», «superior», «vendimia inicial», «madurado en barrica» y con la mención «Utiel-Requena» si cumple el resto de los requisitos previstos para estas menciones en el presente pliego.

d) Mención «madurado» o «madurado en barrica», para los vinos amparados por la Denominación de Origen Protegida Utiel-Requena, se aplicará a aquellos vinos tintos o blancos, sometidos a un paso o estancia en barrica de roble o cono, por tiempo no determinado, pero con entidad suficiente para contribuir a modificar sus características organolépticas iniciales, transformando con ello sus cualidades cromáticas, aromáticas y gustativas primarias.

e) Mención «Crianza», para los vinos amparados por la Denominación de Origen Protegida Utiel-Requena, que se ajusten a los requisitos que determina la legislación vigente para esta mención.

f) Mención «Reserva», para los vinos amparados por la Denominación de Origen Protegida Utiel-Requena, que se ajusten a los requisitos que determina la legislación vigente para esta mención.

g) Mención «Gran Reserva», para los vinos amparados por la Denominación de Origen Protegida Utiel-Requena, que se ajusten a los requisitos que determina la legislación vigente para esta mención.

h) Mención «Bobal Alta Expresión» para los vinos amparados por la Denominación de Origen Protegida Utiel-Requena, monovarietales de Bobal, con o sin crianza, que garanticen la máxima expresión del territorio con esta variedad.

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

Los viñedos serán de más de 35 años de antigüedad, tendrán un rendimiento inferior a 4.000 kg/ha (29.60 hL/ha) y no podrán ser regados salvo autorización previa del Consejo Regulador.

1.3. LA VARIEDAD BOBAL

También conocida como Bobos, Requena, Requení, Provechón, Balauro, tinto de Requena o tinta valenciana, entre otras. Es originaria de la DO Utiel-Requena, donde representa más del 80 % de la superficie cultivada. Se tiene constancia de su presencia en la región desde el siglo XV, tal y como aparece mencionada en la obra “Espill” o “Libre de les dones” de Jaume Roig. Desde esta población se extendió a otras zonas limítrofes del interior.

Se tiene constancia de su presencia en la región desde el siglo XV. Según explica Juan Piqueras en su obra Historia y guía de los vinos valencianos, a mediados del siglo pasado comenzaron a llegar a Utiel-Requena comisionistas franceses y catalanes atraídos por las buenas posibilidades que ofrecía la Bobal como vino de mezcla, gracias a su sabor bastante neutro y, sobre todo, a la fuerza de su color. Existía una demanda bastante grande por parte de elaboradores nacionales y los vinos se enviaban además a Francia, Alemania y Suiza.

Aunque no está claro su origen, puede considerarse como variedad autóctona, pues fuera de Valencia apenas ocupa una mínima extensión en las zonas limítrofes de La Mancha, Murcia y Alicante (aquí participa en la elaboración de tintos junto a la Garnacha y la Monastrell) y en las comarcas vitícolas aragonesas de Campo de Borja, Calatayud, Cariñena y Valdejalón.

Sus vinos se caracterizan por un intenso color cereza oscuro con ribetes granates violáceos; en nariz aparecen matices ligeramente herbáceos; y en boca resaltan los taninos y la acidez. Se emplea también para la elaboración de rosados, bastante finos y afrutados, y de sabor fresco.

La zona de Utiel-Requena, situada hacia el interior, goza de un clima en el que se cruzan las influencias mediterráneas con rasgos más continentales

que se traducen en fuertes oscilaciones de temperatura entre el día y la noche. Por su gran resistencia y rusticidad, la Bobal se adapta perfectamente al rigor climático de la comarca.

1.3.1. DESCRIPCIÓN AMPELOGRÁFICA

Es una variedad altamente productiva, llegando a dar entre 60 y 70 hL/ha, se asienta en suelos profundos y frescos. Brota más tarde que otras variedades tintas con lo que se protege mejor del riesgo de heladas primaverales, sin embargo, y debido a esta brotación tardía es más sensible a los fríos primaverales tardíos.

La cepa presenta un vigor medio-alto, con sarmientos semi-erguidos. Sus sarmientos son largos y ramificados y pueden llegar a cubrir totalmente el suelo, de esta forma, mantienen el frescor y la humedad necesaria para soportar la sequía estival. La maduración tardía posibilita una menor pérdida de los ácidos, sobre todo del ácido tartárico.

El racimo de esta uva es de tamaño mediano e irregular y nacen a partir de la segunda yema. Las uvas son de tamaño medio, irregulares y de forma discoide. Su coloración negro intenso, piel gruesa, pulpa blanda y zumo incoloro. En la Foto 1.2. se puede apreciar las características del racimo de la variedad de bobal, resaltando su color negro intenso y la forma y tamaño irregular de sus granos.



Foto 1.2. Racimo de Bobal

Gracias a un sistema radicular más desarrollado, las viñas de cepas viejas son más precoces, estando mejor adaptadas al suelo. Estas, resultan

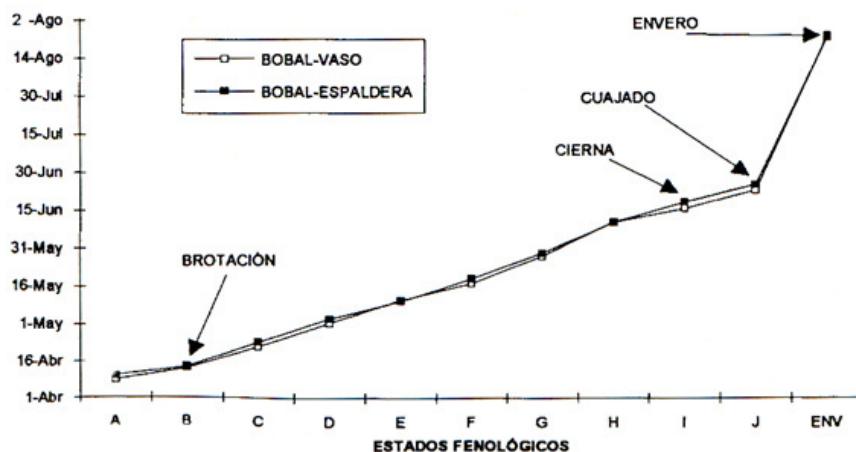
Introducción y Antecedentes Bibliográficos

menos sensibles a variaciones bruscas de temperatura, a la sequía y maduran antes, producen mostos más azucarados y menos ácidos, con mayor intensidad colorante y mayor contenido en polifenoles y compuestos aromáticos (Rodríguez, 2000), (Salazar, 2000).

Es una cepa rústica que posee una fertilidad media-alta si el terreno de cultivo no ha tenido viña anteriormente y media-baja si antes ha existido viña.

Es bastante resistente a las enfermedades criptogámicas más importantes, tales como el Mildiu "*Plasmopora viticola*", Oidio "*Uncinula necator*", Black Root "*Guignardia bidwellii*", Podredumbre Gris "*Botritis cinerea*" y Eutipiosis "*Eutipa lata*". Es sensible a la Excoriosis "*Phomopsis viticola*", a la Yesca "*Sterium hirsutum*" y "*Phellinus igniarius*". Existen ciertos problemas de virosis, como el virus del "entrenado corto", del "enrollamiento" y del "jaspeado".

Respecto a las plagas, es bastante resistente a los insectos en general, debido principalmente a la rusticidad de la piel de sus granos y a que las condiciones climatológicas de la zona de cultivo no favorecen la extensión de plagas. La plaga que más afecta a esta planta es la Polilla del Racimo "*Lobesia brotana*", aunque los daños en los cultivos son generalmente bajos.



EST. FENOL	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	ENV
BOBAL-VASO	8-Abr	13-Abr	22-Abr	1-May	10-May	17-May	27-May	10-Jun	15-Jun	22-Jun	22-Ago
BOBAL ESP.	10-Abr	14-Abr	24-Abr	3-May	10-May	19-May	29-May	10-Jun	18-Jun	25-Jun	22-Ago

Figura 1.5. Fechas de los estados fenológicos en la variedad Bobal

1.3.2. DATOS FENOLÓGICOS

En la *Figura 1.5* se exponen las fechas de los estados fenológicos (medias de los últimos 6 años), y la fecha de envero, comparándose la evolución de la formación en vaso con la formación en espaldera, ambas de la misma edad. Las dos tienen una desviación típica de cinco días en los seis años.

De los datos expuestos se puede observar que la formación en vaso inicia su desarrollo vegetativo uno o dos días antes, pero el envero lo realizan a la vez.

1.3.3. APTITUD ENOLÓGICA Y CARACTERÍSTICAS DE LOS VINOS

Con la variedad Bobal se elaboran vinos rosados, tintos jóvenes y tintos con crianza.

Los vinos rosados que mejores características organolépticas presentan, son los obtenidos por elaboración en virgen. Muestran una gran calidad olfativa (muy aromáticos, con aromas afrutados intensos y agradables) y gustativa (frescos, delicados y alta permanencia en boca), su color es rosa con tonos violáceos, pálido y brillante; considerándose así como un excelente vino rosado joven.

Los tintos se caracterizan por un intenso color cereza de tono oscuro con ribetes granates violáceos, en nariz aparecen matices ligeramente herbáceos y en boca resaltan los taninos y la acidez. La alta concentración de antocianos presentes en la piel de la uva de Bobal. Los vinos elaborados con Bobal pueden tener un color intenso y característico y un índice adecuado de taninos para el envejecimiento, pero con unas condiciones de maduración tan delimitadas que no garantizan un resultado uniforme año tras año. De hecho, la dependencia con respecto a la climatología, en cuanto a la madurez polifenólica marca de forma considerable el carácter del tanino. En esas condiciones la variedad Bobal ofrece vinos tintos de envejecimiento intensos de color, con mucho cuerpo y sabores complejos.

1.4. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

El mercado y los consumidores exigen una mayor calidad del vino, obligando a elaboraciones más cuidadosa y complejas, en las que se controle al máximo cada uno de los factores y parámetros que condicionan las propiedades organolépticas del producto final.

En los vinos tintos, los parámetros de calidad están relacionados en gran medida con el color, la estructura en boca y la sensación gustativa (Fernández, 2011). El color es la primera característica que se observa al degustar los vinos. El aspecto, tonalidad e intensidad de un vino ofrecen información sobre los posibles defectos y virtudes del mismo. El color del vino tinto está condicionado por su composición polifenólica y particularmente por los flavonoides, que influyen también de forma determinante en la estructura en boca de los vinos. El contenido polifenólico de los vinos tintos jóvenes va a proceder exclusivamente de la uva. Los tipos y concentraciones de los polifenoles presentes en la baya dependen principalmente de factores genéticos, ambientales y culturales (Kliewer, 1977; Ribéreau-Gayon, 1987, Zamora, 2002), pero las técnicas de vinificación permiten extraer el potencial polifenólico de la uva, e inducir reacciones que potencien las reacciones entre estos fenoles con la finalidad de conseguir equilibrio gustativo y estabilidad en el tiempo.

Asimismo, el consumidor aprecia cada vez más el que un vino posea un adecuado volumen en boca, con una sensación de vinos estructurados que nuevas técnicas en bodega pueden llegar a proporcionar.

1.4.1. LOS COMPUESTOS FENÓLICOS

Los compuestos fenólicos son un grupo de sustancias que aparecen en importantes concentraciones en la uva. Se localizan en las partes sólidas de la uva (hollejo, raspón y pepitas) y presentan gran importancia en enología ya que son responsables del color, astringencia y estructura de los vinos, actúan como

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

importantes reservorios de oxígeno y como sustratos para las reacciones de oscurecimiento (Gump, 2001), por lo que tienen una considerable incidencia en sus características organolépticas. Además, estas sustancias, son las responsables de las diferencias entre los vinos blancos y tintos (Ribéreau-Gayón, 1980).

Durante la vinificación y especialmente la conservación y crianza en barrica, los compuestos fenólicos experimentan importantes transformaciones que conducen a cambios notables en la composición de los vinos, por ello pueden considerarse el factor que determina su aptitud al envejecimiento (Vivas, 1995).

Los compuestos fenólicos se caracterizan por presentar uno o varios anillos aromáticos (benceno), en los que se sustituye al menos un hidrógeno por un hidroxilo (fenol). Las sustancias de naturaleza fenólica presentan ciertas propiedades, que son debidas, de una parte, a las propias del grupo hidroxilo, influenciadas por la presencia del anillo bencénico, y de otra parte, a las propiedades del ciclo bencénico, activado por la presencia de los grupos hidroxilo o de otros sustituyentes (Fernández de Simón, 1991). El anillo bencénico, por tener tres dobles enlaces conjugados, tiene una gran estabilidad, y raramente se rompe en una reacción química o biológica. Una de las propiedades más características de los fenoles es su carácter ácido, así como la facilidad para formar puentes de hidrógeno, lo que puede modificar las propiedades físicas, tales como puntos de fusión y de ebullición, la solubilidad, los espectros ultravioleta e infrarrojo, etc. Estos puentes de hidrógeno disminuyen, en general, la reactividad de los grupos fenólicos, como puede ser la facilidad de formación de ésteres. La propiedad de los compuestos polifenólicos de formar quelatos con los metales (principalmente hierro y aluminio), es muy utilizada, sobre todo para la medida de estas sustancias, para revelado de los cromatogramas, y sobre todo para la realización de los espectros de absorción (Jurd y Geissman, 1956).

La oxidación de los compuestos fenólicos es una característica muy importante, sobre todo en el caso de los productos naturales. Por un lado las transformaciones oxidativas de estos compuestos, ya sea por vía química o por vía enzimática, llevan consigo un oscurecimiento de los tejidos vegetales, lo

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

que puede dar lugar a problemas tecnológicos en la elaboración y conservación de los vinos. Por otra parte, la mayoría de los flavanoides tienen acción antioxidante, especialmente los flavonoles libres. Esta actividad antioxidante depende de la existencia de un grupo o-difenol en el anillo B (Yanishlieva-Maslarova, 1984; Torel, 1986), teniendo en cuenta que la existencia de tres grupos OH vecinos en 3-4-5 aumenta el efecto, el estado de hidroxilación del anillo B constituye el principal criterio de actividad antioxidante. La actividad antioxidante de keimpherol, quercetina, rutina y de los ácidos cinámicos (p-cumárico, ferúlico y cafeico), es mayor que la de los nitritos. La facilidad de oxidación de algunos fenoles, permite utilizarlos como antioxidantes. Esta facilidad de oxidación se utiliza para su medida, como es el caso de la reacción con el reactivo Folin y Ciocalteu (1972).

En cuanto a su solubilidad, la presencia de grupos -OH no sustituidos o de azúcares aumenta la polaridad de la molécula y por tanto la solubilidad en agua de los compuestos polifenólicos, mientras que la metoxilación disminuye la polaridad. En general se puede decir que las agliconas son insolubles en agua y solubles en disolventes apolares como el éter, cloroformo, alcohol, etc. y que los glicósidos son solubles en disolventes polares como el alcohol absoluto, alcoholes de baja graduación, acetato de etilo, acetona, etc. Son insolubles en disolventes orgánicos poco polares como el cloroformo y el benceno y su solubilidad en agua es directamente proporcional a la concentración de azúcares unidos a la aglicona. Un caso especial son las moléculas antociánicas, que por su ionicidad, son más solubles en medio ácido (Fernández de Simón, 1991).

Todas las propiedades son muy importantes desde el punto de vista enológico. Así, las propiedades redox de estos compuestos les hacen actuar en el vino como un tampón, frente a oxidantes y reductores, manteniendo el equilibrio necesario, de tal forma que, si la elaboración se lleva con cuidado, un moderado nivel de oxidación, lejos de ser perjudicial, puede aportar al vino caracteres de vejez muy apreciables (Fernández de Simón, 1991).

Los polifenoles tienden gran tendencia a polimerizarse. Así mismo influyen en ciertas quiebras del vino ya que poseen propiedades coloidales relacionadas con precipitación de proteínas. Pueden formar quelatos con

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

metales pesados y dan lugar a reacciones de condensación en medio ácido con grupos carbonilo. (Cheynier *et al.*, 1994). La capacidad de los compuestos fenólicos de sufrir reacciones de condensación con grupos carbonilo, se utiliza para la obtención de polímeros de alto peso molecular, así como para la eliminación de compuestos fenólicos de un extracto vegetal, precipitándolos con aldehído fórmico, en medio ácido (Ribéreau-Gayon, 1976).

En cuanto a sus efectos beneficiosos para la salud, Aunque los polifenoles no son nutrientes, muchos de ellos tienen propiedades antioxidantes, antimutagénicas, anticarcinogénicas y antiinflamatorias, beneficiosas en la prevención de enfermedades y en la protección del genoma. (Ferguson, 2001). Por su composición en polifenoles y en términos del poder antioxidante, un vaso de vino tinto (150mL) equivale a 12 de vino blanco, o a 2 tazas de té, 4 manzanas, 5 porciones de cebolla, 3 vasos y medio de cerveza, a 7 vasos de zumo de naranjas o 20 de zumo de manzanas. Sin embargo, la concentración y variedad de los compuestos fenólicos en el vino depende de numerosos factores: clima y terreno, una cosecha temprana o tardía, los diferentes procedimientos del procesado de la uva y del tiempo de fermentación del mosto. (Díaz y Pérez 2001). Se ha señalado que el efecto beneficioso del vino tinto sobre el infarto del miocardio pudiera ser debido en parte a sus propiedades vasodilatadoras, (Flesch, 1998), por otro lado, el vino tinto a concentraciones similares a las que se alcanzan por un consumo moderado no producen relajación de las arterias coronarias del conejo, y aunque la quercetina, uno de sus flavonoides, provoca una marcada relajación endotelio-independiente, lo hace a concentraciones a las que no se llega con un consumo moderado del vino.(Rending, 2001). El efecto vasodilatador dependiente del endotelio (dependiente de óxido nítrico) parece ser específico para vinos producidos en barrica, posiblemente debido a su alto contenido en sustancias polifenólicas, lo que nos ejemplifica por qué no se puede tener una visión única de los efectos de cualquier tipo de vino tinto. (Osman 1998). Según lo dicho, podemos concluir que los efectos beneficiosos del vino dependen en gran medida de la variedad y estado fenológico de los mismos, estando directamente correlacionados con su contenido en determinados polifenoles.

1.4.2. CLASIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS FENÓLICOS SEGÚN SU ESTRUCTURA QUÍMICA.

Debido a su estructura química, los compuestos fenólicos se pueden subdividir en flavonoides (antocianos, flavanoles, flavonoles y flavonoles o flavonas) y no flavonoides (ácidos fenólicos y estilbenos) (Zamora, 2003). Una importante diferencia estructural entre los no flavonoides y los flavonoides consisten principalmente en que los ácidos fenólicos tienen un único anillo, mientras que los flavonoides están formados por dos anillos fenólicos unidos por una cadena de tres átomos de carbono (Martínez, 2001).

Los flavonoides más representativos son, cuantitativamente, los antocianos y los 3-flavanoles, que pueden estar presentes en concentraciones de algunos gramos por litro, mientras que los otros fenoles suelen estar presentes en concentraciones de algunas decenas de mg/L (Heredia y Guzmán, 1993). Se incluyen también los flavonoles, de los cuales la quercetina y miricetina son los más abundantes, así como los dihidroflavonoles, también conocidos como flavanones o flavonas (Flanzy, 2000).

Los antocianos o antocianidinas (del griego anthos = flor y kianos = azul), representan una parte importante tanto cuantitativa como cualitativa de los flavonoides de las bayas de las uvas tintas y, en consecuencia, de los vinos resultantes (Valls, 2000). Su estructura se caracteriza por dos anillos bencénicos unidos por un anillo heterocíclico que va a poder ser del tipo pirano o pirilio (De Rosa, 1987). Los antocianos se diferencian por sus niveles de hidroxilación y de metilación, por la naturaleza, el número y la posición de las osas unidas a la molécula (glicósidos de núcleo flavilium polihidroxiado y/o metoxilado), y también por la naturaleza y el número de los ácidos que esterifican los azúcares. La variabilidad creada por esta diversidad de estructura permite discriminar género y especie (Mazza y Miniati, 1993). Los antocianos, por hidrólisis dan lugar a un azúcar (glucosa, galactosa, ramnosa) y una aglucona denominada antocianidina. Estas antocianidinas varían a su vez en función de los grupos que ocupan las funciones R3' y R5', como puede observarse en la figura 1.6.

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

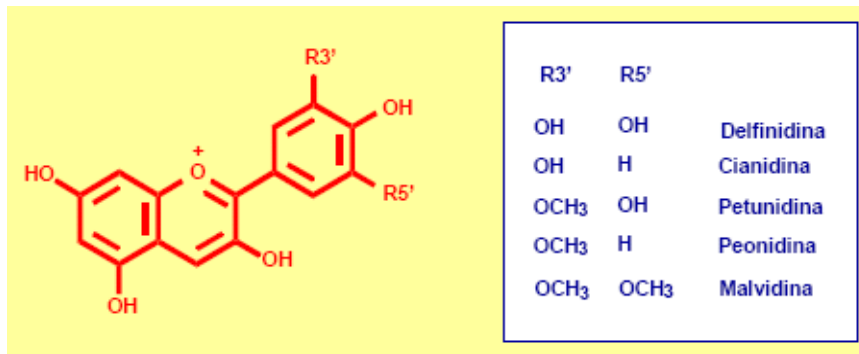


Figura 1.6. Estructura química de las diferentes antocianidinas

En *Vitis vinifera* encontramos monoglucósidos de Malvidina, Petunidina, Delfinidina, Peonidina, Cianidina. Una de las características de la especie es la glucosilación en posición 3 y la presencia mayoritaria de 3-glucósido de malvidina y de sus derivados, siendo éstos los responsables principales del color del vino tinto (Cacho, 2003). En estudios realizados sobre composición antocianina de diferentes cepas de *V. vinifera*, el contenido global (de 500 mg/kg hasta 3000 mg/kg) y los niveles de cada antociano varían individualmente para cada variedad.

Los antocianos están presentes exclusivamente en las uvas tintas. Son, en gran medida, responsables del color de los vinos tintos jóvenes, jugando un papel fundamental a pesar del hecho de que su gran reactividad causa su desaparición progresiva durante el envejecimiento del vino. Durante la madurez de la uva y vinificación, los antocianos intervienen en reacciones de copigmentación, y en reacciones de asociación entre antocianos y flavanoles, dando lugar a "pigmentos poliméricos" que estabilizan el color (Somers, 1976; Somers y Evans, 1977). La modificación del color que tiene lugar durante el envejecimiento puede explicarse por formación de piranoantocianos y por reacciones de oxidación a formas calconas con oscurecimiento y pérdida irreversible del color (Casassa y Catania, 2006),

Los antocianos presentan color rojo-violáceo, tanto más intenso cuanto más elevada es la acidez real. El color es azulado o incoloro en medio neutro o ligeramente alcalino y amarillo en medio fuertemente alcalino (Heredia y Guzmán, 1993). Dada la dificultad de estudio del comportamiento de los

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

antocianos en el seno del vino debido a la amplia gama de sustancias existentes en él, se ha estudiado su evolución en soluciones modelo. De estos estudios, realizados principalmente en soluciones acuosas ligeramente ácidas, se ha extraído numerosa y variada información, entre ella las formas en equilibrio de los antocianos. En una disolución hidroalcohólica como el vino, los antocianos se encuentran en diversas formas y su equilibrio depende del pH. A pH muy ácidos sólo los cationes flavilio poseen color rojo (Brouillard, 1990; Iacobucci y Sweeny, 1983). El pH del medio tiene tanta influencia que, a pH de 0,5 - 1, se considera que todos los antocianos libres se encuentran en la forma flavilium, mientras que a pH 2,6 se encuentran compensadas las formas flavilium y hemiacetal. Al pH del vino (3,2-4,0) la mayoría de los antocianos se encuentran en formas incoloras o débilmente coloreadas, encontrándose únicamente un 20% de las formas libres en forma roja flavilium. Un 75% está hidratado en la forma incolora hemiacetal y el resto se encuentra prácticamente en su totalidad en la forma calcona de anillo abierto, existiendo un pequeño porcentaje de antocianos en la forma quinoidal de coloración azul. Las reacciones de equilibrio entre las formas rojas, incoloras y azules determinan que cuanto más ácido sea el vino tanto más intenso y predominante será el color rojo y a mayor acidez más predominará el color azul.

Según esta teoría, la mayoría de los vinos tintos deberían ser azules, cosa que, evidentemente no sucede (Cacho, 2003). Básicamente hay dos fenómenos que modifican las reglas que este equilibrio establece. Por una parte están las combinaciones entre antocianos y flavanoles, mediante polimerizaciones parciales que originan formas resonantes que aportan un grado de estabilidad a éste tipo de compuestos, y por otro lado el fenómeno de la copigmentación, proceso que puede ejercer gran influencia para contrarrestar el efecto negativo de la relativa baja acidez del vino, contribuyendo a la extracción, intensidad, la tonalidad y la estabilidad del color del vino y conservación del color rojo en los vinos tintos jóvenes (Zamora, 2003), sirviendo quizás como un primer paso en la formación de pigmentos más estables durante el envejecimiento de los mismos (Brouillard y Dangles, 1994; Cacho, 2003; Liao, 1992).

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

Los 3-flavanoles (flavanoles 3-ol) están presentes en la uva en estado de monómeros y bajo formas más o menos polimerizadas, constituyendo los taninos catéquicos. En el seno de la baya de uva se localizan principalmente en las semillas y hollejo, aunque se han detectado también trazas de monómeros y dímeros en la pulpa (Bourzeis, 1986; Ricardo da Silva, 1992). Los principales 3-flavanoles monómeros de la uva son (+) catequina y su isómero la (-) epicatequina, ésta última se puede encontrar bajo forma de éster gálico (3 galato de epicatequina, galocatequina, 3- galato de catequina y 3-galato de galocatequina). El término tanino, por el cual generalmente se denominan los oligómeros y polímeros de los flavanoles, hace referencia a su capacidad para interaccionar con las proteínas. Además, estas moléculas presentan la propiedad de liberar antocianidos en medio ácido y en caliente, por ruptura de los enlaces intermonoméricos, siendo este el origen del término proantocianidoles o proantocianidinas.

Los taninos de la uva son polímeros de 3-flavanoles, constituidos por una proporción mayoritaria de epicatequina. Coexisten numerosas posibilidades estructurales, desde dímeros hasta polímeros de masa molecular que puede sobrepasar 24.000, pero la propiedad de precipitar con las proteínas (de ahí el nombre de tanino) precisa que estos compuestos tengan un peso molecular comprendido entre 500 y 3000 (Ruiz,1999b); ya que si son demasiado voluminosos no se pueden aproximar en medida suficiente a los sitios activos de las proteínas y por tanto no interaccionan con ellas (Ribéreau-Gayón, 1998b).

Los taninos que contienen de forma natural la uva y los vinos, se denominan taninos condensados (procianidinas y prodelfinidinas). Los taninos formados por ácido gálico o ácido elágico son los hidrolizables, que se utilizan como coadyudantes tecnológicos (auxiliares de fabricación), o bien están presentes en el corcho de los tapones (Zamora, 1998; Heredia y Guzmán 1993). El ácido gálico que puede, a veces, estar presente en forma de triglucósido, existe en raspones y en pepitas, y en dosis limitadas en los hollejos (Heredia y Guzmán, 1993).

Los taninos del vino son pues, polímeros condensados de 3-flavanoles, esto es, con un grupo OH en el carbono 3 (catequinas), y de 3,4-flavandioles,

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

con un grupo OH en el carbono 3 y otro en el carbono 4. Ambos se pueden incluir en el grupo de los flavanos.. En vinos jóvenes se encuentran con mayor frecuencia dímeros y trímeros. En los vinos viejos los polímeros llegan hasta las 10 unidades monoméricas. Estos polímeros pueden estar constituidos, bien con predominio de las catequinas o de las galocatequinas. De cualquier manera, los monómeros más activos para tal polimerización son las galocatequinas, dada la actividad de su grupo OH en el carbono 3 (Heredia y Guzmán, 1993).

Por lo que respecta a las propiedades organolépticas de los taninos que se encuentran en distintas partes de la baya, se puede decir que los taninos de las pieles, generalmente combinados con otros compuestos (polisacáridos, antocianos y proteínas), son de naturaleza poco astringente comparados con los de las pepitas, que presentan unas características más astringentes y amargas (Glories, 1999). Los taninos son compuestos fenólicos caracterizados por su capacidad para combinarse con las proteínas y otros polímeros como los polisacáridos. Esta característica explica sus propiedades en el curtido de las pieles, haciéndolas imputrescibles al reaccionar con el colágeno y explica también su astringencia, causada por la precipitación de las proteínas y glucoproteínas de la saliva (Ribéreau-Gayón, 1998b; Usseglio-Tomassetti, 1998).

Dentro del grupo de los flavonoides se encuentran también los flavanoles. Son compuestos que presentan en el carbono 3 del anillo de pirona un grupo OH, al igual que los antocianos y taninos condensados (De Rosa, 1987).

Están presentes en la uva tinta, existiendo en muy pequeña cantidad en la uva blanca (Ruiz; 1999b; Heredia y Guzmán, 1993). En los vinos tintos se encuentran en concentraciones del orden de 15 a 20 mg/L. En la uva están presentes en forma de glucósidos en posición 3, hidrolizándose posteriormente durante la elaboración del vino (Ribéreau-Gayón, 1998b).

Se han caracterizado ocho flavanoles monoglicósidos y tres diglicósidos. Las formas glucosiladas son las más abundantes, pero se encuentran también cantidades importantes de glucurónidos. Las otras osas encontradas son la

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

galactosa, la xilosa, la arabinosa, que sobre todo se encuentran en posición terminal de los diglicósidos. Los derivados del quercetol son siempre predominantes; los de miricetol y 3-glucósido de isoramnetol parecen ser específicos de las cepas de uvas tintas, (Flanzy, 2000).

También pertenecen a este grupo los flavanoles y las flavonas. La astilbina (3-ramnósido del dihidroquercetol) y la engelatina (3-ramnósido del dihidrokaempferol) han sido identificados en el hollejo de las uvas blancas (Vuorinen *et al.*, 2000). Sus concentraciones son del orden de 0,6 a 9 mg/Kg de materia fresca. Representan el 5% de los compuestos polifenólicos totales del hollejo de la uva. Estas mismas moléculas han sido igualmente descubiertas en los raspones, al igual que en las hojas de *Vitis vinifera* (Hmamouchi, 1996).

Dentro del grupo de compuestos no flavonoides se puede incluir a los ácidos fenólicos, que podemos dividir en ácidos benzoicos (C_6-C_1), los cuales poseen el anillo fenólico con un carbono en su cadena lateral, y ácidos cinámicos, portadores de una cadena lateral insaturada (C_6-C_3); pero también se va a poder incluir a otros derivados fenólicos como los estilbenos. Los ácidos fenólicos se caracterizan por la presencia de un solo anillo bencénico. Se pueden subdividir en dos grupos (Heredia y Guzmán, 1993): un primer grupo, que se denominan ácidos benzoicos y son derivados del ácido *p*-hidroxibenzoico, y un segundo grupo constituido por los ácidos cinámicos, que se consideran derivados del ácido *p*-cumárico o ácido *p*-hidroxicinámico, incluyendo la serie de los clorogénicos.

La uva y el vino contienen ácidos benzoicos y ácidos cinámicos; su concentración oscila entre los 100 y los 200 mg/L en el vino tinto, y entre los 10 y los 20 mg/L en el vino blanco. Se les encuentra en la uva, sobre todo en forma de combinaciones heterosídicas, siendo liberados por hidrólisis ácida, y de tipo éster (taninos gálicos y elágicos), siendo entonces liberados por hidrólisis alcalina. Las formas libres están más presentes, sobre todo en el vino tinto, debido a la hidrólisis de estas combinaciones y de las reacciones de degradación de moléculas más complejas, en particular de los antocianos, por la acción del calor (Ribéreau-Gayón, 1998b).

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

En cuanto a sus características organolépticas, los ácidos fenólicos no presentan ni sabor ni olor particulares, pero son los precursores de los fenoles volátiles, después de la acción de ciertos microorganismos (Ribéreau-Gayón, 1998b).

Se conocen siete ácidos benzoicos (C_6-C_1) encontrándose dos de ellos a niveles de traza, que son el ácido salicílico (ácido ortohidroxibenzoico) y el ácido géntísico (ácido 2',5'-dihidroxibenzoico). Éstos se diferencian por la sustitución de su núcleo bencénico (Ribéreau-Gayón, 1998b). Los ácidos benzoicos son poco abundantes en uva blanca y algo más en tinta. La concentración en vinos tintos es sobre 0,1 mg/L, preferentemente en forma de ácido siríngico y de ácido vanílico. En barrica de varios años hay acumulación de vanílico y también de gálico y elágico por hidrólisis del tanino del roble, liberando además azúcares (Ruiz, 1999a). Los ácidos benzoicos también presentan una cierta inestabilidad, sobre todo en presencia de oxígeno y aminoácidos tienden a formas de color amarillo hacia rojizo.

En la uva y en el vino están presentes muchos ácidos cinámicos. Estos se encuentran identificados en pequeña cantidad en su forma libre, pero se encuentran sobre todo esterificados, con el ácido tartárico esencialmente, pudiendo estar igualmente esterificados con glucosa (Ribéreau-Gayón, 1998b). Los ácidos cinámicos son poco abundantes en uva blanca, siendo en variedades tintas bastante más abundantes. En vinos existen de 0,1 a 30 mg/L en combinación con ácido tartárico y antocianos. El *p*-cumárico al igual que el caféico existe en concentraciones de hasta 10 mg/L, que suelen aumentar con la crianza en barrica hasta los 100 mg/L en tintos y hasta 5 mg/L en blancos. En barrica, por degradación de la lignina existe, debido al efecto hidrolítico, alcohol coniferílico, cumarina y, a partir del tanino del roble, escopoletina. Los ácidos cinámicos pueden presentar inestabilidad debido a la acción polifenoloxídásica sobre el caféico derivando en colores pardos (Ruiz, 1999a). Los ácidos cinámicos están involucrados en los procesos de copigmentación con antocianos (Brouillard y Dangles, 1994)

Los estilbenos poseen dos ciclos bencénicos unidos generalmente por una cadena de etano o eventualmente de etileno. A estos compuestos pertenecen el isómero *trans* del resveratrol, o 3,5,4'-trihidroxiestilbeno, que será

producido por la uva en respuesta a un ataque fúngico del hongo *Botrytis cinerea*, siendo los compuestos que presentan esta propiedad los conocidos como fitoalexinas (Martínez , 2000; Ribéreau-Gayón, 1998b).

El resveratrol existe en dos formas isómeras, *cis* y *trans* que pueden aparecer glucosiladas (piceidos) y así se han detectado en uvas y vinos. En una disolución hidroalcohólica, la estabilidad del resveratrol depende de la luz, la temperatura y el pH. De esta forma, se ha podido comprobar que el *trans*-resveratrol es estable durante meses cuando está protegido de la luz, excepto a pH mayor o igual a 10. La radiación ultravioleta desplaza el equilibrio isomérico hacia la formación de la forma *cis*. El isómero *cis* sólo es estable a pH cercanos a la neutralidad, un pH bajo favorece que la forma *cis* se isomerice a la *trans*, que es la forma estéricamente más estable (Martínez, 2000).

El resveratrol es capaz de inhibir la peroxidación de los lípidos de las membranas celulares. Además es efectivo como antiagregante plaquetario, vasodilatador e hipolipemiante. Más recientemente se han puesto de manifiesto otros efectos del resveratrol como antiinflamatorio y anticancerígeno. Así mismo, otros compuestos relacionados con el resveratrol, como pueden ser sus glucósidos, han demostrado capacidad antioxidante; inhiben la peroxidación lipídica y la oxidación de las lipoproteínas de baja densidad o LDL (Micol, 2001; Martínez, 2000).

1.4.3. TRANSFORMACIONES DE LOS COMPUESTOS FENÓLICOS

Los compuestos polifenólicos de las uvas y vinos están sujetos a una serie de transformaciones que ocasionan cambios en la composición y en el estado de estos polifenoles. Estas transformaciones dan lugar a nuevos compuestos por formación o ruptura de uniones covalentes o por interacciones moleculares.

Durante la vinificación, los compuestos fenólicos experimentan modificaciones debidas a los enzimas endógenos o exógenos de la uva. Las actividades enzimáticas consideradas como exógenas son de diversas

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

naturalezas y pueden provenir de microorganismos presentes durante la vinificación o de preparaciones enzimáticas enológicas.

Los mostos de las uvas se pardean espontáneamente en contacto con el aire durante su obtención, estos fenómenos oxidativos que conducen a la formación de pigmentos pardos se denominan “pardeamientos enzimáticos” (Li, 2007). La primera fase de este pardeamiento resulta de la acción de dos polifenoloxidasas distintas (la polifenoloxidasa es la enzima oxidante más abundante en la uva): la catecoloxidasa, presente en la uva sana, que posee a la vez una actividad crisolada (hidroxilación de los monofenoles en ortodifenoles) y una actividad catecolasa (oxidación de los ortodifenoles en ortoquinona), y la lacasa, de origen fúngico. Esta última está desprovista de actividad cresolasa, pero cataliza la oxidación de una gama más importante de polifenoles, en particular los paradifenoles (Dubernet, 1974). La acción de las polifenoloxidasas sobre los compuestos fenólicos es la reacción enzimática más importante en la elaboración de los vinos.

La oxidación enzimática comienza en el momento que se pone en contacto el enzima con sus dos sustratos (compuesto fenólico y oxígeno), es decir, cuando tiene lugar la ruptura de la integridad celular, y se generan en los mostos unas ortoquinonas extremadamente reactivas. Debido a la abundancia del ácido caftárico y a la afinidad de la catecoloxidasa con este sustrato, la ortoquinona del ácido caftárico es la principal quinona formada en los mostos de uva oxidados. Esta molécula es fuertemente reactiva, lo que confiere a los ácidos fenoles un papel de motor en los fenómenos de oxidación que llevan al pardeamiento (Li, 2007) (Oliveira, 2011)

Se han encontrado en los vinos diversas enzimas con actividad hidrolítica, su origen es generalmente fúngico, y proceden de la microflora de la uva, o bien de las preparaciones enzimáticas exógenas (las pectinasas y las β -glucanasas son las únicas permitidas por la UE), las actividades que desarrollan degradan los compuestos fenólicos. La presencia de actividad β -glucosidásica se traduce en la liberación de las formas agliconas de los flavonoles y de los antocianos en los vinos. La primera de estas dos reacciones puede tener como consecuencia el desarrollo de la turbidez, ligada a la

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

precipitación de los flavonoles como agliconas insolubles (Somers y Ziemelis, 1985). La segunda reacción se traduce en una disminución de la intensidad colorante, debido a la inestabilidad de los antocianidos.

Se ha observado una actividad tanasa en numerosas especies fúngicas, en particular *Aspergillus niger* y *Botrytis cinerea* (Okamura y Watanabe, 1982). Esta actividad rompe las uniones ésteres con liberación de ácido gálico a partir de los 3-flavonoles monómeros o polímeros galoilados. Se ha confirmado la presencia y el origen de esta actividad en el vino (Lemaire, 1995). Su acción es lenta, al mismo tiempo que el medio es rico en compuestos fenólicos es inhibidor. Una aplicación tecnológica es la reducción de astringencia en los vinos jóvenes que se consigue tras el aporte de tanasa fúngica.

Otras enzimas susceptibles de degradar los polifenoles durante la vinificación son las cinamato decarboxilasas, de gran importancia por ser el origen de defectos olfativos graves. Catalizan la transformación de los ácidos fenoles, que pueden intervenir negativamente en el aroma de los vinos. La mitad de las levaduras utilizadas en vinificación poseen actividad cinamato decarboxilasa, capaz de liberar el vinil-4-guayacol y el vinil-4-fenol, respectivamente, a partir de los ácidos ferúlico y p-cumárico. Los vinos tintos tienen poca concentración de vinil-fenoles pero presentan contenidos variables de etil-fenoles, estos compuestos pueden aparecer durante la fermentación maloláctica por acción de los lactobacilos que transforman los vinilfenoles en los etil-fenoles correspondientes (Cavin, 1993). En vinos tintos, estos compuestos pueden formar nuevos productos por reacción con los antocianos, que podría contribuir a limitar sus concentraciones en el vino.

En general, los fenómenos que intervienen en la vinificación implican tanto procesos bioquímicos como reacciones puramente químicas, algunas veces iniciadas por las anteriores.

Las moléculas polifenólicas más abundantes en el vino son los productos condensados derivados de los constituyentes fenólicos del fruto. Los estudios actuales tratan de caracterizarlos y determinar sus mecanismos de formación con el fin de conocer mejor los fenómenos que se desarrollan durante la elaboración de los vinos. Las reacciones constantes de los

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

polifenoles y su degradación durante la vinificación y el almacenamiento hacen que los compuestos fenólicos se modifiquen continuamente. Las modificaciones se reflejan en pérdida de color y astringencia, transformando los compuestos fenólicos de la uva en otras especies moleculares más estables. La destrucción oxidativa de antocianos está influenciada por el contenido en taninos y la proporción relativa entre antocianos y taninos en el vino (Zamora, 2003).

Al pH de un vino, un 30 % de los antocianos contribuyen al color, existiendo un equilibrio de las formas rojas, azules e incoloras. En vinos ácidos predominan las tonalidades rojas, ocasionando una coloración más intensa, mientras que en medios menos ácidos predominan los tonos azules, y por tanto coloraciones menos intensas. El color de los pigmentos antociánicos depende del pH pero también de sus interacciones con otras moléculas del medio.

Entre las reacciones más importantes a destacar en los compuestos polifenólicos del vino, se encuentran aquellas que van a ocasionar una mayor polimerización de éstos, y como consecuencia una mayor estabilidad del color. Las relaciones más importantes donde se involucran los antocianos son la formación de polímeros estables por copigmentación, las condensaciones mediante acetaldehído y la formación de copolímeros con quinonas del ácido caftárico. Este tipo de reacciones son favorables para obtener vinos tintos de calidad. Según (Mazza,y Brouillard, 1990) existen dos fenómenos que decidirán la tonalidad y la intensidad del vino, el fenómeno de la copigmentación (las moléculas pueden formar asociaciones entre ellas mismas o con otras moléculas, actuando como copigmentos distintas moléculas, como ácidos fenólicos, aminoácidos, flavonoles, etc.) y la combinación de antocianos con taninos. Además, las moléculas de antocianos tienden a polimerizarse entre sí, formando moléculas más gruesas, que pasan del estado soluble al estado coloidal y de aquí al estado insoluble, con una reducción importante del color del vino.

Las combinaciones antociano-tanino producen una estabilización del color y una disminución de la astringencia, sin llevar consigo pérdidas de la materia tánica por precipitación. Esta reacción es determinante en la estabilidad del color en los vinos tintos (Zamora, 1998). El porcentaje de

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

taninos combinado con antocianos se valora mediante el Índice de Polivinilpirrolidona (Blouín, 1977).

La copigmentación también es un factor determinante, tanto en el color del vino como en su futura estabilidad (Santos-Buelga, 2001). Los complejos copigmentados presentan mayor color que si los antocianos se encontrasen en forma libre, y además este color es más estable. Estos complejos pueden a su vez participar en reacciones de polimerización con taninos, potenciando así su estabilidad. La rotura de los copigmentos por la aireación, la presencia de etanol, etc., trae consigo la liberación de antocianos libres, que en las mismas condiciones del medio son menos coloreados y más inestables. En la copigmentación juega un papel importante la concentración de flavonoles, que es generalmente bajo en los vinos: Depende de la concentración de estas moléculas en la uva, siendo los vinos provenientes de bayas fuertemente expuestas al sol claramente ricos en flavonoles (Price, 1995). Estos flavonoles no influyen directamente en el color de los vinos tintos, pero tienen una importancia destacada en los fenómenos de copigmentación de antocianos.

La concentración en taninos, y por tanto sus propiedades relacionadas con la astringencia y la estructura o cuerpo de los vinos, depende de la concentración de catequinas y procianidinas en la uva, pero también de la intensidad de su extracción. Su contenido varía a lo largo de la vinificación, estabilización y conservación de los vinos, debido a la condensación, polimerización, oxidación y precipitación de los taninos entre ellos y con otros compuestos. Los taninos tienden a polimerizarse entre ellos, dando moléculas muy voluminosas y menos astringentes, que ocasionan a un aumento de la estructura y una menor astringencia, pero que pueden llegar a precipitar cuando el grado de polimerización es muy elevado y las macromoléculas son excesivamente voluminosas. La cantidad de taninos muy polimerizados, determinados mediante el Índice de clorhídrico, nos proporciona información sobre el porcentaje de taninos que se encuentran muy polimerizados en los vinos (Glories, 1978).

Los taninos se combinan también con los polisacáridos de la uva o los aportados por levaduras y bacterias, dando lugar a compuestos más estables, que aportan estructura y volumen, pero con un menor riesgo de precipitación

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

que las reacciones de polimerización entre taninos. El porcentaje de taninos que se encuentran combinados con polisacáridos se valora mediante el Índice de Etanol (Glories, 1978).

Los taninos en la uva presentan un grado de polimerización medio del orden de 11 en las semillas y de 30 en los hollejos, si bien el grado de polimerización medio en el vinos se sitúa alrededor de 7 (Zamora, 2003). La configuración que adoptan las proantocianidinas al polimerizarse se aproxima a una forma espiral con los grupos ortodifenoles hacia el exterior, y éstos, mediante uniones de diversos tipos, son capaces de unirse a las proteínas de la saliva causando la sensación gustativa conocida como astringencia. Las interacciones tanino proteína dependen de la naturaleza de ambos. Las proteínas con mayor capacidad para reaccionar con los taninos son la prolina (presente en la saliva) y la gelatina. En cuanto a los taninos, cuando aumenta el grado de polimerización aumenta el número de grupos capaces de reaccionar con las proteínas, pero cuando las moléculas de taninos polimerizados son muy voluminosas, no pueden acercarse a las proteínas por impedimento estérico, con la consiguiente pérdida de la capacidad astringente. También las catequinas galoiladas presentan mayor capacidad de reacción con las proteínas, lo que explica el hecho de que los taninos de semilla sean más astringentes. El Índice de Gelatina valora la astringencia de estas combinaciones (Glories, 1978).

La evolución normal de los taninos presentes en los vinos va a ser la unión con antocianos y con otros taninos. Dichas interacciones se podrán llevar a cabo mediante acetaldehído (puente de etilo) o sin que participe el oxígeno (unión directa). Las uniones que tienen lugar entre moléculas de taninos incrementan su tamaño y por tanto el grado medio de polimerización (mDP). Las condiciones que favorezcan una mayor síntesis de acetaldehído, provocarán la polimerización de los taninos e incrementarán la estabilidad del color, como se vio anteriormente.

El grado de polimerización medio de los taninos depende de la variedad de uva, se han encontrado valores próximos a 4,5 en la variedad Cabernet Sauvignon y 13 para la variedad Tempranillo (Monagas, 2009), sin embargo,

los valores también varían en función del sustrato empleado y de la técnica de determinación utilizada (Waterhouse, 2000).

Son pocos los trabajos publicados sobre el grado medio de polimerización de los taninos de la variedad Bobal. (Lizama, 2013), en una experiencia con vinos de la variedad Bobal, encuentran valores comprendidos entre 4,5 y 6 y (Kontoudakis, 2013), encuentra valores comprendidos entre 6,6 y 9.5.

1.4.4. INCIDENCIA DE LA VINIFICACIÓN EN LA EXTRACCIÓN DE COMPUESTOS POLIFENÓLICOS

En el vino tinto, la mayoría de los compuestos fenólicos son extraídos de la piel y de las semillas de las uvas durante la vinificación y están sometidos a cambios en su estructura durante la fermentación. La evolución del perfil de los compuestos fenólicos depende tanto de fenómenos físicos como la transferencia de compuestos de las partes sólidas de la uva, como de fenómenos químicos tales como la oxidación, degradación, condensación y polimerización de estos compuestos (Andrich, 2005).

En las uvas tintas, los antocianos comienzan a concentrarse en los hollejos a medida que se produce la maduración y la acumulación de azúcares, pudiendo llegar a disminuir por combustión si se produce sobremaduración. Los taninos aumentan rápido al principio del desarrollo, seguido de una acumulación más lenta en el transcurso de la maduración. Al final del envero, el contenido en taninos en el hollejo es importante (Ribéreau-Gayón, 1998a). Los derivados del ácido hidroxicinámico son los principales constituyentes polifenólicos de la pulpa, y son los compuestos polifenólicos mayoritarios de los vinos blancos, mientras que los vinos resultantes de una maceración encierran igualmente proporciones de flavonoides provenientes de las partes sólidas del racimo.

Las condiciones de la vinificación en tinto en relación a la duración de la maceración, intensidad y frecuencia de los remontados, temperaturas de maceración y de fermentación, contenidos de sulfuros, etc., deben ser adaptadas en función del tipo de vino buscado y de la composición de la uva. Diversos autores hablan de la influencia en la extracción de compuestos fenólicos, según las condiciones de madurez y las variedades de uva. El

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

conocimiento de la riqueza polifenólica de la uva y de la extractibilidad de estos compuestos permite controlar mejor la vinificación, empleando diferentes tecnologías y definiendo las condiciones de la maceración.

Los métodos de evaluación del potencial polifenólico de la uva pueden ser utilizados para prever las características de los vinos correspondientes. No obstante, la bibliografía incluye numerosos casos en los que se observa una mala correspondencia entre la composición polifenólica de la uva y la del vino (Romero-Cascales, 2005).

Por lo tanto, cobra una importancia decisiva las prácticas de vinificación para obtener y extraer el potencial polifenólico de la uva y así poder obtener vinos de la calidad deseada.

La extracción de polifenoles de la uva empieza en el estrujado y se prolonga hasta el prensado. Ésta depende, entre otros aspectos, del contenido en sulfuroso, la temperatura, el porcentaje de etanol y la homogeneización del mosto.

Así mismo, ejerce una influencia destacada en la composición y calidad de los vinos la intensidad de la maceración de las partes sólidas de la vendimia con el mosto, que aporta al vino tinto sus características específicas: color, taninos, extracto y aroma. Esta maceración debe de ser suave para que no se disuelvan las sustancias de sabor herbáceo, vegetal, amargo, etc., pero suficiente para que aporte compuestos polifenólicos que comuniquen al vino color, estructura y estabilidad (Glories, 1984). Algunos de los factores con mayor incidencia en este proceso son la composición del mosto, el tiempo de contacto entre mosto y hollejos, el sistema de encubado y remontado del mosto, la temperatura y el empleo de enzimas pectolíticas, etc. (Gómez- Plaza, 2000), (Gómez- Plaza, 2001). En cuanto al tiempo de maceración existe una relación directa entre este y el contenido final de antocianos, a mayor tiempo de maceración se produce una mayor polimerización de los antocianos y una mayor estabilidad del color. (Gómez-Plaza, 2001).

La extracción de compuestos polifenólicos se ve favorecida por la realización de remontados y/o bazuqueos permitiendo un mayor contacto

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

entre los hollejos y el mosto. Si estas técnicas se intensifican o se prolongan en exceso, se extrae una elevada cantidad de taninos procedentes de las semillas, que puede llegar a dotar al vino de caracteres no deseables, como demasiada astringencia y amargor (Ribéreau-Gayón, 1998a).

En lo referente a la temperatura de maceración, diversos estudios han comprobado la gran influencia que la temperatura tiene en la transferencia de los compuestos fenólicos de las partes sólidas al mosto (Gao, 1997; Gómez-Plaza, 2000; Dupleiss 1973) constata que para el mismo tiempo de contacto, conforme se aumenta la temperatura desde los 15°C hasta los 35°C se produce un incremento considerable de los compuestos fenólicos en el mosto.

La presencia de sulfuroso, alcohol y altas temperaturas, maximiza la extracción de compuestos polifenólicos en el vino tinto. La influencia del sulfuroso se debe a que destruye las membranas de las células. Para obtener un vino tinto con color intenso y estable en el tiempo, son necesarias unas condiciones de vinificación que aumenten la riqueza en antocianos y taninos (Galvin, 1993).

Las cinéticas de extracción de antocianos y taninos presentan marcadas diferencias. Los antocianos son extraídos rápidamente, alcanzando una concentración máxima los primeros días, degradándose después lentamente (Sims, 1995). Sin embargo, los taninos se disuelven más lentamente al principio, pero su concentración aumenta de modo continuo durante todo el encubado en presencia de alcohol. Un tiempo de maceración fermentativa prolongado se relaciona con un incremento continuado de taninos.

Por ello, diversos estudios indican que no existe una relación directa entre el tiempo de maceración y el contenido final de antocianos (Gómez-Plaza, 2001). Los taninos se disuelven más lentamente al principio, pero su concentración aumenta de modo continuo durante todo el encubado. Un tiempo de maceración fermentativa prolongado se relaciona con un incremento continuado de taninos. La extracción de los taninos tiene lugar preferentemente en fase alcohólica, liberándose en primer lugar las moléculas pequeñas, que contribuyen a la astringencia y agresividad de los vinos. Las prodelphinidinas de los hollejos se difunden más rápidamente que los taninos formados por

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

catequinas galoiladas de las semillas, y el grado de polimerización medio de los taninos presentes en el mosto-vino aumenta con el tiempo de maceración (Cheynier, 1997). Estas diferencias de cinética de extracción podrían estar ligadas a las solubilidades relativas de las diversas especies moleculares y ser debidas a una mejor accesibilidad de los taninos de los hollejos.

Cuando el tiempo de maceración se prolonga, es posible extraer taninos más condensados, que confieren al vino su estructura, y que se combinan con los antocianos dando lugar a formas más estables en el tiempo. Si la maceración la prolongamos en exceso, se producen importantes pérdidas en la concentración de antocianos, y la extracción de taninos puede ser muy elevada, presentando los vinos una excesiva astringencia ocasionada por la extracción de taninos de las pepitas. Este efecto, resulta más acusado cuando la madurez es insuficiente, y la concentración de taninos en las pepitas es alta. La regulación del proceso de maceración en cuanto a temperaturas, tiempo e intensidad de la maceración, va a condicionar el tipo de vino a obtener. El destino del vino hacia consumo joven o media y larga crianza va a determinar la técnica a seguir, ya que los vinos destinados a envejecimiento en barrica, sufren un proceso de maceración más drástico, ya que precisan de altos contenidos polifenólicos, cuya polimerización y estabilización en la barrica va a dar lugar a vinos más equilibrados y más apreciados por el consumidor.

Los criterios para decidir la intensidad y duración de la maceración deben de fundamentarse en el tipo de vino que deseamos elaborar, en el estado sanitario de la uva y en su nivel de madurez fenólica, ya que como se ha visto, los distintos factores no actúan del mismo modo sobre las diversas sustancias a disolver. Si deseamos elaborar un vino joven sin demasiada estructura polifenólica, y con una intensidad de color no muy elevada, será suficiente la disolución de antocianos que tiene lugar durante la operación del estrujado o con una corta maceración, al comienzo de la fermentación alcohólica. Por ello un encubado corto de uvas bien maduras permite obtener un vino suficientemente coloreado y poco astringente, con un bajo Índice de Polifenoles. Por lo general, hay mejora gustativa en el vino joven cuando se favorece la disolución del color sin aumentar en exceso la concentración de taninos. A su vez, las maceraciones cortas pueden conducir a vinos ligeros,

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

con poca cantidad de polifenoles y bajo grado de condensación, es decir poco estables en el tiempo. Si deseamos elaborar vinos más estructurado, con mayor color y estructura y elevada estabilidad, orientado hacia una larga crianza, es preciso realizar un proceso de maceración más intenso, ya que los taninos se disuelven más lentamente, necesitando incluso extraer compuestos polifenólicos de las pepitas.

La estabilización de los componentes, junto con su adecuada extracción es el principal problema que se presenta en la elaboración de los vinos tintos, ya que hay que tener en cuenta que la vinificación ocasiona pérdidas y modificaciones en los componentes del mosto-vino debido en primer lugar a las precipitaciones y modificaciones del potencial red-ox que tienen lugar en la fermentación maloláctica a consecuencia de la subida de pH que origina la conversión de ácido málico en láctico. Este incremento del pH ocasiona el consiguiente desplazamiento del equilibrio de los antocianos, dando lugar a una disminución de la concentración del catión flavilio, de coloración roja, y a un incremento de las concentraciones de las formas quinona (azules) y carbinol (incolora), lo que ocasiona pérdidas en la intensidad de color, más importantes cuanto mayor sea el incremento del pH (Ruiz, 2001).

Durante la vinificación, los compuestos fenólicos experimentan modificaciones debidas a los enzimas endógenos o exógenos de la uva. Las actividades enzimáticas consideradas como exógenas son de diversas naturalezas y pueden provenir de microorganismos presentes durante la vinificación o de preparaciones enzimáticas enológicas.

Una de las reacciones enzimáticas de mayor importancia en la vinificación es la acción de las polifenoloxidasas sobre los compuestos fenólicos. Los mostos de las uvas se pardean espontáneamente en contacto con el aire durante su obtención, estos fenómenos oxidativos que conducen a la formación de pigmentos pardos se denominan "pardeamientos enzimáticos". La primera fase de este pardeamiento resulta de la acción de dos polifenoloxidasas, la catecoloxidasa, presente en la uva sana y la lacasa, de origen fúngico. Esta última cataliza la oxidación de una gama importante de polifenoles, en particular los paradifenoles (Dubernet, 1974).

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

Otras enzimas susceptibles de degradar los polifenoles durante la vinificación son las cinamato decarboxilasas, de gran importancia por ser el origen de defectos olfativos graves (Cavin, 1993) comentados anteriormente.

Así mismo, la actividad β -glucosidásica de las bacterias lácticas durante la fermentación maloláctica, puede dar lugar a la hidrólisis de los antocianos glucosilados y facilitar así su posterior oxidación (Grimaldi, 2000). Por tanto, durante la fermentación maloláctica tienen lugar una serie de modificaciones que afectan a la composición polifenólica de los vinos (Lonvaud-Funel, 2001). Si los antocianos se encuentran combinados, su sensibilidad a los cambios de pH, oxidaciones, efecto del sulfuroso, etc., es mucho menor que si sus formas libres, y por tanto mucho más estable su color (Santos, 1998). Por tanto, si queremos minimizar las pérdidas de color durante la fermentación maloláctica, es importante que los antocianos lleguen a esta, lo más condensados posible.

De una u otra forma, el comportamiento de estos compuestos extraídos se va a ver condicionado por el proceso posterior a la fermentación alcohólica. Si la fermentación maloláctica se realiza inmediatamente, sólo las reacciones de condensación que han tenido lugar en la fermentación alcohólica, facilitan la estabilidad de esta fracción de antocianos combinados. Si se retrasa la realización de la fermentación maloláctica, este periodo entre fermentaciones puede resultar óptimo para favorecer las combinaciones entre polifenoles y por tanto la estabilidad del color (Gerbaux y Briffox, 2003).

La tendencia actual de consumir vinos jóvenes o con corta crianza y altos contenidos polifenólicos, precisa la incorporación de prácticas que sin prolongar en proceso de maceración-fermentación, posibiliten la elaboración de vinos de elevado color y estructura, y que faciliten rápidamente la estabilización de los polifenoles. Estas prácticas tienen que ir encaminadas a conseguir un adecuado contenido fenólico y aromático, y un grado alcohólico equilibrado, evitando el riesgo de extracción de taninos duros y amargos de las pepitas que precisarían de un período de tiempo muy largo en barrica para suavizarse, facilitando la estabilización de los polifenoles y la evolución armoniosa de los

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

compuestos aromáticos y fenólicos del vino, potenciando la estabilidad del color, aumentando las sensaciones de carnosidad o volumen en boca de los polifenoles, a la vez que se reduce el amargor y la astringencia de estos vinos.

El problema que presenta la elaboración de estos vinos es conseguir la adecuada extracción de sus componentes, pero sobre todo la estabilización de éstos, ya que hay que tener en cuenta que la vinificación ocasiona pérdidas y modificaciones en los componentes del mosto-vino debido en primer lugar a las precipitaciones y modificaciones del potencial red-ox que tienen lugar en la fermentación maloláctica, y las alteraciones ocasionadas por la subida de pH en la conversión de ácido málico en láctico durante la fermentación maloláctica. Esta subida del pH trae consigo el consiguiente desplazamiento del equilibrio de los antocianos, dando lugar a una disminución de la concentración del catión flavilio, de coloración roja, y a un incremento de las concentraciones de las formas quinona (azules) y carbinol (incolora), que ocasiona pérdidas en la intensidad de color, más importantes cuanto mayor sea el incremento del pH (Davis, 1998; Ruiz, 2001.). También, durante la fermentación maloláctica, la actividad β -glucosidásica de las bacterias lácticas puede dar lugar a la hidrólisis de los antocianos glucosilados y facilitar así su posterior oxidación (Grimaldi, 2000). Así pues, durante la fermentación maloláctica tienen lugar una serie de modificaciones que afectan a la composición polifenólica de los vinos (Lonvaud-Funel, 2001) y que ocasionan una importante caída del color, asociada a las formas antociánicas que se encuentran libres, ya que si los antocianos se encuentran combinados, su sensibilidad a los cambios de pH, oxidaciones, efecto del sulfuroso, etc., es mucho menor, y por tanto mucho más estable su color (Ribereau-Gayón, 1982; Timberlake y Bridle, 1996; Sommers y Evans, 1977; Vivar-Quintana, 1998). Por tanto, si queremos minimizar las pérdidas de color durante la fermentación maloláctica, es importante que los antocianos lleguen a ella lo más condensados posible, sobre todo si tenemos en cuenta que no combinados son mucho más lábiles, y que la velocidad de formación de estos polímeros disminuye a medida que asciende el pH (García-Viguera, 1994).

Las prácticas vitícolas y el proceso de maceración deben ir encaminados no sólo a potenciar la concentración de los compuestos

polifenólicos en uva y vino, sino también a conseguir una rápida condensación entre ellos que garantice su estabilidad. Las prácticas enológicas que se llevan a cabo durante la maceración van encaminadas a estos dos fines mencionados, pero su intensidad y duración va a estar condicionado por los medios tecnológicos disponibles y por las características de la materia prima, que unas veces permite una mayor extracción y condensación de polifenoles, y otras no se consiguen plenamente estos fines. En cualquier caso, el proceso posterior a la fermentación alcohólica, va a condicionar el comportamiento de estos compuestos extraídos.

1.4.5. EFECTO DE LA MICROOXIGENACIÓN EN LA ESTABILIDAD POLIFENÓLICA DE LOS VINOS.

En cuanto a la microoxigenación, el oxígeno disuelto (Nevares et al. 2010) interviene en reacciones complejas de oxidación y/o condensación dando lugar a nuevos pigmentos poliméricos que estabilizan el color del vino (Bakker y Timberlake, 1997; Fulcrand, 1997, Cejudo, 2010,) y que mejoran determinadas características sensoriales como el color, la astringencia y amargor (Robichaud y Noble. 1990). Estas reacciones se producen principalmente por condensación directa entre los antocianos y flavanoles (Liao, 1992; Santos-Buelga, 2001; Cejudo, 2010), por reacciones de estos compuestos con otros de menor peso molecular, como el ácido pirúvico o el ácido glioxídico (Fulcrand,1996; Fulcrand, 1998; Es-Safi, 2002), y por reacciones de condensación de los flavonoles entre sí o con los antocianos actuando el acetaldehído como puente de unión (Bakker, 1993; Dallas, 1994; Flucrand, 2006; Francia-Aricha, 1998, Wirth, 2010). El oxígeno tiene, pues, el efecto de reducir la cantidad de antocianos libres e incrementar la de antocianos condensados, pero también hay que tener en cuenta que un exceso de oxígeno puede aumentar la oxidación de los fenoles, y favorecer el crecimiento de microorganismos de contaminación como bacterias acéticas, en detrimento de las bacterias lácticas, que pueden verse inhibidas en presencia de oxígeno la actividad microbiana (Ribéreau-Gayon, 1998; Perez-Magariño, 2008 y Gonzalez-San José, 2002). Cuando el vino se sitúa en barricas de roble, con la finalidad de que posteriormente realice en ellas la fermentación

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

maloláctica, la microoxigenación tiene lugar de forma natural por los poros de la barrica (Oberholser, 2015). Utilizar esta técnica de microoxigenación entre fermentación alcohólica y maloláctica controlando adecuadamente la cantidad de oxígeno adicionado para potenciar las combinaciones en detrimento de las oxidaciones, es uno de los objetivos del estudio propuesto.

Pero la microoxigenación puede no ser suficiente para el control del crecimiento de bacterias lácticas, motivo por el cual, en muchos casos tiene que ir acompañada de la adición de inhibidores como el sulfuroso, o la lisozima. La lisozima, enzima extraída de la clara de huevo, tiene acciones muy específicas sobre las bacterias Gram+, especialmente lácticas. La adición de lisozima durante o al finalizar la fermentación alcohólica, permite ralentizar o incluso inhibir el desarrollo de las bacterias lácticas. La utilización de lisozima puede sustituir la acción inhibitoria del sulfuroso, pero no ejerce un efecto muy prolongado en el tiempo, estando disminuida su actividad al aumentar el pH. Numerosos estudios han revelado que con dosis de 200 a 300 ppm de lisozima se puede inhibir la fermentación maloláctica varias horas, y que dosis superiores a 500 ppm pueden ocasionar una destrucción de las bacterias lácticas presentes, y con ello la necesidad de adicionar bacterias lácticas comerciales en el momento en que se decida realizar la fermentación maloláctica (Gerbaux, 2003; Gerland, 1999).

Estabilizar los vinos previamente a la fermentación maloláctica, es una práctica recomendable para potenciar que las reacciones entre los polifenoles se orienten hacia las condensaciones, y no hacia la oxidación, y para asegurarse que el vino evoluciona organoléptica y microbiológicamente bien, ya que inhibe el desarrollo de *Brettanomyces* en esta fase en la que el vino está sin protección, uno de los mayores peligros al realizar esta técnica, sobre todo cuando el vino contiene azúcares fermentables. Este período de tiempo no puede ser muy prolongado si no se ha realizado un sulfitado suficiente que asegure la estabilidad microbiológica y oxidativa del vino; por tanto cuando el riesgo de desviaciones es elevado es preciso iniciar la fermentación maloláctica. Si los vinos se microoxigenan durante este período, es necesario controlar que no se produzca un incremento del oxígeno disuelto, con el consiguiente riesgo de oxidaciones por sobredosificación.

Realizar la microoxigenación posteriormente a la fermentación maloláctica es la práctica más utilizada, ya que minimiza los riesgos anteriormente mencionados, y da lugar a una rápida estabilización polifenólica, bien previa a la introducción de los vinos en madera, o en sustitución de la crianza en barrica. En la crianza de los vinos es práctica habitual introducirlos en las barricas una vez acabada la fermentación maloláctica y tras un cierto periodo de decantación natural de las lías fermentativas, tras un sulfitado adecuado que asegure su estabilidad. Mediante esta técnica, el mantenimiento de las barricas resulta más sencillo y con ello se consigue prolongar su vida útil, así como minimizar el riesgo de desviaciones microbiológicas ocasionadas por un volumen importante de lías fermentativas (Pérez Magariños, 2006), y los desagradables olores de reducción que se pueden formar en presencia de éstas. Realizar la fermentación maloláctica en barrica es también una práctica común, realizada en algunas zonas vitícolas (Dubourdieu, 1997; Feuillat, 1992; Chatonet, 2001), que presenta gran interés en la elaboración de los vinos tintos de calidad (Gulloux-Benatier, 1993; Bioteau, 1998; Vivas y Saint-Cricq de Gaulejac, 2001). La fermentación maloláctica en barrica mejora sensiblemente la acumulación de polisacáridos, da lugar a menores pérdidas de materia colorante y hace más complejo el aroma de los vinos sin enmascarar sus componentes de partida.

La microoxigenación, bien inducida o la que tiene lugar por los poros de la barrica, da lugar a pequeñas cantidades de acetaldehído que actúa como nexo de unión entre antocianos y procianidinas, por combinaciones y polimerizaciones de los compuestos fenólicos, favoreciendo la estabilización del color y la disminución de la astringencia.

1.4.6. EFECTO DE LA CRIANZA SOBRE LÍAS EN LA ESTABILIDAD POLIFENÓLIFICA DE LOS VINOS.

Las lías son restos de levaduras muertas que quedan depositadas en el fondo de las cubas después de la fermentación alcohólica. La crianza sobre lías consiste en una autólisis de estas levaduras (ruptura de la pared celular) y en la vinificación se utiliza con el objetivo final de mejorar las características organolépticas del vino (Pérez Serradilla, 2008) (Pérez Bibbins, 2015).

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

Cuando los vinos evolucionan en presencia de sus lías tiene lugar la autólisis de las levaduras muertas, en parte durante la fermentación maloláctica, pero sobre todo al cabo de un tiempo de conservación en el que se realiza movimiento de las lías o “batonage” para evitar que vayan al fondo y dificulten su autólisis. La autólisis de las paredes celulares de las levaduras y bacterias conduce a una liberación de las manoproteínas fijadas sobre el glucano de las paredes celulares, así como a una hidrólisis parcial de las glucomanoproteínas (Gonçalves, 2002). Los polisacáridos y las manoproteínas procedentes de las lías ocasionan el aumento significativo de la sensación de untuosidad o de grasa (Fornairon, 2002), lo cual proporciona mayor volumen en boca, característica muy apreciada por el consumidor. Por otro lado, la materia colorante en estado coloidal se estabiliza en presencia de manoproteínas y arabinogalactanproteínas, esta protección se debe a su carácter fuertemente hidrófilo que las hace muy solubles y estables, impidiendo la formación de agregados, con la consiguiente disminución de las pérdidas de color.

En los últimos años, algunos investigadores han ensayado la realización de la crianza en barrica en presencia de un mayor o menor número de lías con o sin fermentación (Vivas, 1995) (Feuillat, 2001) (Trione y Martínez, 2001) (Fernández, 2010) y se han obtenido resultados alentadores con vinos de alta calidad elaborados con variedades de elevada aptitud enológica.

Las lías minimizan el impacto del sabor y el aroma de madera de las barricas, impidiendo que predomine la crianza sobre el vino y conserva el 3-mercaptohexanol, molécula responsable de parte del aroma afrutado de los vinos tintos jóvenes, que aunque tiende a disminuir durante la crianza, esta disminución es menor en presencia de lías, ya que se ve dificultada su oxidación (Chatonnet, 2001).

Las manoproteínas generadas por la adición de levaduras inertes, a su vez, pueden actuar como coloides protectores frente a posibles precipitaciones, lo cual puede ser útil para evitar los tratamientos enérgicos y eliminar proteínas y tartratos causantes de inestabilidad, tratamientos que de ser necesario efectuar van a dar lugar a pérdidas importantes de estructura, polifenoles,

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

aromas, etc., con el consiguiente empobrecimiento del vino que trae consigo una importante pérdida de calidad (Moine-Ledoux, 1997). Otros efectos positivos de gran importancia en los vinos tintos es que los polisacáridos y las levaduras inertes generadoras de manoproteínas pueden interactuar con los compuestos fenólicos mejorando la estabilidad del color y disminuyendo la astringencia, ya que se combinan con los taninos formando moléculas coloidales que permanecen en el vino aumentando su estructura y volumen en boca y neutralizando la astringencia (Vivas y Saint-Cricq de Gaulejac, 2001) (Fuster y Escot, 2002) (Del Barrio Galán,. 2011).

La presencia de las lías en el vino permite también la fijación de ciertas moléculas aromáticas en los coloides glucídicos de las levaduras (Dupin,. 2000), (Fornairon, 2002). Las levaduras en su autólisis aportan ésteres de ácidos grasos de carácter aromático agradable, y también aminoácidos y ácidos nucleicos, que se comportan como moléculas exaltadoras del mismo modo se ha comprobado que la presencia de lías incrementa el aroma varietal (Herjavec, 2006).

Además, se ha comprobado que la presencia de lías en barrica incrementa la síntesis de furfuriltiol, a partir del sulfuro de hidrógeno y del furfural contenido en la madera tostada (Blanchard, 2001), siendo este compuesto de agradable olor a café tostado, característico de los vinos que realizan la fermentación maloláctica en barrica (Chatonnet, 2001) (Ferreira, 2001).

Un problema importante en la crianza sobre lías es que éstas consumen oxígeno (Salmon, 2001). Esto es interesante porque actúan protegiendo al vino de la oxidación polifenólica y aromática, ya que al ser el oxígeno consumido mayoritariamente por las lías, las moléculas responsables del color y del aroma no se oxidarán, o lo hacen en menor grado, ocasionando menores pérdidas de color, mayor concentración de antocianos y a una tonalidad menos amarillenta debido a la menor oxidación, y una menor rugosidad y astringencia ya que los taninos de la madera se combinan con los polisacáridos de las paredes celulares, minimizando su impacto organoléptico en el vino (Vivas y Saint-Cricq de Gaulejac, 2001). Pero la presencia de lías puede tener un importante

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

inconveniente, que es la formación de compuestos de reducción cuando esta tiene lugar en ausencia de oxígeno, en depósitos sin microoxigenación.

Cuando se realiza la crianza sobre lías en depósito, se produce el incremento de polisacáridos comentado, pero la ausencia de oxígeno, y por tanto el riesgo de formación de compuestos de reducción es elevado y además no se formará apenas acetaldehído. Por consiguiente, la polimerización y posterior estabilización de los compuestos polifenólicos va a precisar la utilización de otros métodos, tales como la crianza en barricas, el aporte exógeno de oxígeno en depósito o la microoxigenación.

Para favorecer la autólisis de las lías y obtener un efecto más evidente, se debe aplicar la técnica del "batonage" o removido de lías, a efecto de resuspender las lías y que no se depositen en el fondo, con lo que conseguimos un mayor contacto con el vino mejorando su efecto.

Si la crianza se realiza en barrica, a través de los poros de la barrica entra el oxígeno micronizado y este da lugar a la estabilización de los polifenoles, pero puede ser insuficiente para evitar la formación de compuestos de reducción si el tiempo de contacto con las lías es prolongado, ya que el oxígeno que entra en la barrica, al ser consumido en gran proporción por los lípidos de las lías (grandes aceptores de oxígeno), puede ser insuficiente para estabilizar los polifenoles y para evitar que el vino en la barrica esté en un medio reductor que ocasione formación de ácido sulfhídrico y mercaptanos. En este caso puede ser necesaria una moderada microoxigenación adicional.

Se han publicado varios estudios acerca del empleo de lías para el envejecimiento de los vinos tintos y cómo afecta esta práctica a su composición. Mayoritariamente las investigaciones se centran en la fracción polisacárida y la interacción de esta con los compuestos fenólicos y su efecto sobre la estabilidad del color (Doco, 2003) (Hernández, 2006). Los compuestos nitrogenados son una de las sustancias del vino que pueden verse afectadas por esta técnica. Se ha estudiado cómo influyen las diferentes formas de llevar a cabo la fermentación maloláctica (en depósitos o en barricas, envejeciendo con o sin lías), en los aminoácidos libres y aminos presentes en los vinos, y se

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

ha demostrado un incremento de aminoácidos libres en el envejecimiento con lías que podría degenerar en la formación biogénica de aminas (Alcaide-Hidalgo, 2007)

Envejecer los vinos tintos sobre las lías permite conseguir una mejor estructura y untuosidad y por lo tanto mejorar las características organolépticas de los mismos, debido en parte a los polisacáridos procedentes de las paredes de las células muertas de la levadura, pero también favorece la condensación de antocianos libres, mejorando la estabilidad del color del vino.

La adición del β -glucanasa reduce enormemente el tiempo requerido para que se liberen dichos polisacáridos, aunque éstos sean de menor peso molecular. Los preparados comerciales de estas enzimas son susceptibles de contaminarse con la enzima β -glucosidasa, que afecta negativamente el contenido de antocianos. La utilización de β -glucanasas favorece la autólisis microbiana pero tiene un efecto negativo en contenido total de antocianos libres, probablemente a causa de las actividades secundarias contenidas en el preparado enzimático (Palomero, 2007).

El uso de las levaduras con gran contenido en polisacáridos en su pared celular, o con facilidad para una rápida autólisis (Loira, 2013), puede permitir acelerar el envejecimiento del vino sobre las lías, minimizando el tiempo de contacto y evitando las posibles desviaciones organolépticas (Palomero, 2008).

Una larga permanencia del vino con las lías, no está exenta de peligros y de posibles desviaciones organolépticas desagradables, como el desarrollo de sensaciones de reducido o aumento de acidez volátil. En este sentido y para evitar estos y otros caracteres indeseables y mejorar algunos aspectos varietales, existen preparados comerciales en el mercado, que derivan de levaduras inertes y cuya finalidad es enriquecer el vino en manoproteínas y otros polisacáridos, sin tener que correr los riesgos que implica la crianza sobre lías. Entre estos preparados hay que destacar el “Bâtonnage plus”, formado en un 70% por paredes de levaduras, y el “Biolees” (Patente nº 0452803), preparado específico de cortezas de levadura con elevado contenido en

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

péptidos sápidos. También podemos encontrar en el mercado los preparados comerciales “Surli elevage” y “Surli elevage Plus”, ricos en manoproteínas y otros polisacáridos obtenidos por lisis térmica a partir de paredes celulares de levaduras. Estos preparados permiten un aporte complementario de elementos sápidos, similares a los liberados de forma natural durante la crianza sobre lías, a la vez que ejercen un efecto estabilizante. Se utilizan al final de la vinificación para mejorar el perfil organoléptico de los vinos.

La presencia de las lías durante la crianza tiene similares efectos beneficiosos a los comentados en la fermentación maloláctica en barrica, ya que las lías consumen oxígeno protegiendo al vino de la oxidación (Fornairon, 1999; Salmón, 2001; Chatonnet, 2001, Fornairon, 2002), aportan polisacáridos y en particular manoproteínas (Feuillat, 1992; Dubourdiou, 1992; Moine-Ledoux, 1996) que aumentan la sensación de untuosidad y disminuyen la agresividad de los taninos (Trione y Martínez, 2001; Fornairon, 2002), que proporciona mayor volumen en boca y carnosidad, sensaciones que caracterizan a los vinos tintos de calidad; dan lugar a la formación de compuestos aromáticos como el furfuriltiol (Chatonnet, 2001; Ferreira, 2001; Blanchard, 2001), minimiza el impacto del sabor y el aroma de madera de las barricas, impidiendo que predomine la crianza sobre el vino, y conserva el 3-mercaptohexanol, molécula responsable de parte del aroma afrutado de los vinos tintos jóvenes, que aunque tiende a disminuir durante la crianza, esta disminución es menor en presencia de lías, ya que se ve dificultada su oxidación (Chatonnet, 2001). Las manoproteínas a su vez pueden actuar como coloides protectores frente a posibles precipitaciones, lo cual sería útil para evitar los tratamientos enérgicos para eliminar proteínas y tartratos causantes de inestabilidad, tratamientos que de ser necesario efectuar van a dar lugar a pérdidas importantes de estructura, polifenoles, aromas, etc, con el consiguiente empobrecimiento del vino que trae consigo una importante pérdida de calidad (Moine-Ledoux et al., 1997). Otros efectos positivos de gran importancia en los vinos tintos es que los polisacáridos y manoproteínas pueden interactuar con los compuestos fenólicos mejorando la estabilidad del color y disminuyendo la astringencia, ya que se combinan con los taninos

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

formando moléculas coloidales que permanecen en el vino aumentando su estructura y volumen en boca y neutralizando la astringencia (Feuillat, 2001; Vivas y Saint-Cricq de Gaulejac, 2001; Fuster y Escot, 2002). Para favorecer la autólisis de las lías y obtener un efecto más evidente, es conveniente aplicar al mismo tiempo la técnica del "batonage" a efecto de resuspender las lías y que no se depositen en el fondo, ya que si así sucede el contacto con el vino será menor, y por tanto su efecto.

Por el contrario cuando se realiza la crianza sobre lías en depósito, se produce el incremento de polisacáridos comentado, pero ésta se realiza en ausencia de oxígeno, y por tanto el riesgo de formación de compuestos de reducción es elevado, y además no se formará apenas acetaldehído. Por consiguiente, la polimerización y consiguiente estabilización de los compuestos polifenólicos va a precisar la utilización de otros métodos, tales como la crianza en barricas o la microoxigenación.

La microoxigenación, o aporte muy lento de oxígeno es una técnica que se utiliza para simular en depósito las reacciones que tienen lugar en el vino durante su estancia en barrica, ya que el oxígeno va a ocasionar la formación de acetaldehído a partir del etanol, y el acetaldehído es el compuesto puente en las uniones entre taninos y antocianos. Las moléculas resultantes de esta condensación son las responsables del mantenimiento del color en el vino, ya que permanecen en el medio en estado coloidal. Si estas moléculas no se forman, los antocianos libres precipitan con la consiguiente pérdida de color. Por otro lado, también actúa el acetaldehído como puente entre moléculas de tanino, que de esta forma incrementan su peso molecular, perdiendo astringencia y ganando en estructura. Si la crianza se realiza en depósito la microoxigenación es una práctica imprescindible, ya que no entra oxígeno y no se producirían las reacciones de condensación antes comentadas, con lo que no se obtendría ningún beneficio con la permanencia del vino en el depósito, solo se correrían riesgos microbiológicos y oxidativos cuando se procediese a un trasiego. Si además la crianza en depósito se realiza sobre lías, estas consumirían el poco oxígeno disuelto que puede contener el vino y por tanto, además de no producirse las condensaciones,

Introducción y Antecedentes Bibliográficos

tendríamos un gran riesgo de formación de compuestos de reducción (ácido sulfhídrico que puede evolucionar a mercaptanos) muy perjudiciales para la calidad del vino. En este caso la microoxigenación no solo es beneficiosa sino imprescindible.

APARTADO II

[OBJETIVOS Y PLAN EXPERIMENTAL]

Descripción del objetivo final y de los objetivos específicos del presente estudio

2. OBJETIVOS Y PLAN EXPERIMENTAL.

2.1. OBJETIVOS.

El Trabajo propone el estudio de la evolución de la composición polifenólica de vinos tintos de Bobal de la Denominación de Origen “Utiel-Requena” sometidos a distintos procesos de conservación. Estos vinos han sido fermentados de forma tradicional y se han sometido después a distintos tratamientos postfermentativos como microoxigenación en depósito, crianza en barrica, crianza sobre lías y adición de preparados de levadura seca inactiva.

El objetivo final de este trabajo es mejorar la composición y la estabilidad polifenólica de los vinos tintos de Bobal mediante la utilización de nuevas técnicas de vinificación, determinando cuál de ellas es la más adecuada para conseguir la máxima calidad polifenólica, así como establecer la mejor metodología de trabajo para aplicar estas técnicas de la forma más sencilla y efectiva.

Para conseguir este objetivo final se ha establecido una serie de objetivos específicos, que se enumeran a continuación:

1. Comprobar si la crianza sobre lías en depósitos de acero inoxidable es beneficiosa para la calidad polifenólica de los vinos de Bobal.
2. Comprobar si la microoxigenación en depósito de acero inoxidable en ausencia o en presencia de lías mejora la composición polifenólica de los vinos de Bobal.
3. Establecer el efecto de la crianza en barricas en ausencia o en presencia de lías sobre la calidad polifenólica de los vinos de Bobal.
4. Considerar si la aplicación de preparados de levadura seca inactiva contribuye a mejorar la calidad y la estabilidad polifenólica de los vinos de Bobal y establecer si sus efectos son comparables a los obtenidos con la crianza sobre lías.
5. Comprobar cuál de las técnicas postfermentativas ensayadas es la más efectiva para conseguir los objetivos inicialmente propuestos.

OBJETIVOS Y PLAN EXPERIMENTAL

4. Determinar el tiempo óptimo de tratamiento en cada técnica para conseguir un efecto significativo en la composición y estabilidad polifenólica de los vinos.

2.2. PLAN EXPERIMENTAL

La experiencia se realizó en la Escuela de Viticultura y Enología de Requena y los análisis químicos se realizaron en el laboratorio de Enología del Instituto de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo de la Universidad Politécnica de Valencia.

El plan experimental consistió en aplicar a los vinos de la variedad Bobal distintos tratamientos postfermentativos, en depósito de acero inoxidable y en barricas de roble americano. Se han realizado 11 experiencias, nueve de ellas en depósitos de 225 litros y 2 en barricas de 225 litros. Todas las experiencias se han realizado por triplicado y se repitieron durante tres años consecutivos.

Se utilizaron veintisiete depósitos de acero inoxidable, tres de ellos se conservaron sin ningún tratamiento para actuar como testigos de la conservación, a tres de ellos se les adicionó un 10% de las lías previamente extraídas y se les realizó la técnica del “batonage” tres días a la semana, seis fueron sometidos a microoxigenación adicionando 5 mL de oxígeno por mes y litro de vino, y a tres de éstos se les adicionó también un 10% de las lías previamente extraídas y se les realizó “batonage” tres días a la semana.

Al mismo tiempo, en quince de los veintisiete depósitos se adicionaron cinco preparados derivados de levadura seca inactiva y levaduras secas inactivas (LSI) a razón de 30 g/hL: un autolisado de levaduras rico en polisacáridos (A), un extracto parietal de levadura rico en polisacáridos (B), una manoproteína obtenida por lisis térmica por calentamiento en medio tamponado (C), levaduras inactivas (D) y levaduras inactivas con β -glucanasas (E). Estos preparados son experimentales suministrados por una empresa del sector, ya que los preparados comerciales suelen llevar coadyuvantes y por ello es complicado estudiar su efecto. En estos depósitos se realizaron removido periódico cada 3 días, con la finalidad de determinar si

OBJETIVOS Y PLAN EXPERIMENTAL

el efecto de estos preparados sobre el vino puede ser similar al encontrado en los vinos criados con lías y “batonage”.

El vino recién elaborado se introdujo también en cuatro barricas de roble americano de 225 litros, en dos de ellas se conservó el vino sin ningún tratamiento para que actuase de testigo de la crianza en barrica, y a las otras dos se les adicionó un 10% de las lías previamente extraídas y se les realizó “batonage” tres días a la semana.

Durante la conservación de los vinos, los tratamientos de microoxigenación se han aplicado durante dos meses, a razón de 5 mL/L de oxígeno por mes, retirando el aporte de oxígeno cuando se detectó inicios de oxidación. La crianza sobre lías se ha realizado, tanto en barricas como en depósitos, durante un período de tres meses, retirando las lías cuando se observó en un depósito peligro de formación de compuestos organolépticamente desagradables. Durante ese período se realizaron “batonages” en días alternos. Los depósitos tratados con preparados comerciales de levaduras secas inactivas (LSI) se han trasegado también al cabo de tres meses, y durante ese período se removieron los depósitos en días alternos, para mezclar bien los preparados LSI y resuspender las levaduras inertes y evitar que se depositen en el fondo. Los vinos testigo se mantuvieron en depósitos llenos en ausencia de oxígeno, hasta concluir los 6 meses de conservación.

Tabla 2.1. Identificación de los vinos en función al tratamiento

D1	DEPÓSITOS TESTIGO
D2	DEPÓSITOS CON LÍAS
DM1	DEPÓSITOS CON MICROOXIGENACIÓN
DM2	DEPÓSITOS CON MICROOXIGENACIÓN Y CON LÍAS
B1	BARRICAS TESTIGO
B2	BARRICAS CON LÍAS
A	DEPÓSITOS CON AUTOLISADO DE LEVADURAS
B	DEPÓSITOS CON EXTRACTO PARIETAL DE LEVADURAS
C	DEPÓSITOS CON MANOPROTEÍNAS OBTENIDAS POR LISIS TÉRMICA
D	DEPÓSITOS CON LEVADURAS INACTIVAS
E	DEPÓSITOS CON LEVADURAS INACTIVAS+ β -GLUCANASAS

OBJETIVOS Y PLAN EXPERIMENTAL

El diagrama de flujo del proceso de elaboración de los vinos se representa en la figura 2.1, y en la tabla 2.1 se recoge la nomenclatura abreviada de los vinos resultantes de las distintas experiencias. Esta nomenclatura se va a utilizar en todo el documento para referenciar los vinos.

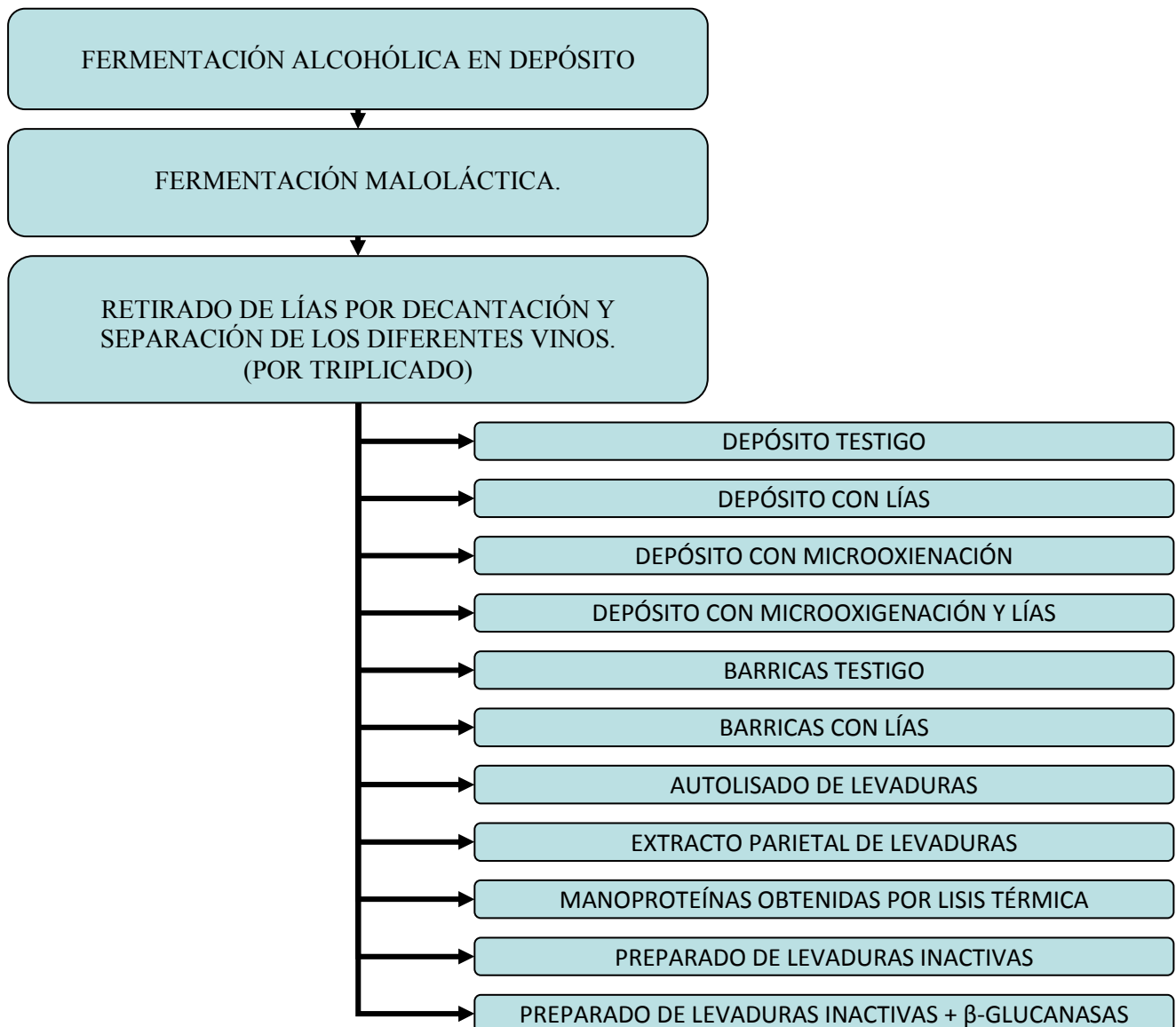


Figura 2.1. Diagrama de flujo de la experiencia

APARTADO III

[MATERIAL Y MÉTODOS]

Aparatos, recursos materiales y sistemas de trabajo utilizados para la realización del presente estudio.

3. MATERIAL Y MÉTODOS.

3.1. MATERIA PRIMA

Los productos, materiales y equipos utilizados para el trabajo han sido:

1. Materia prima. Uva de la variedad Bobal, de los viñedos de la Escuela Vitivinícola de Requena en la D.O. Utiel-Requena.
2. Cajas de plástico de 18 a 20 kg de capacidad para transportar la uva.
3. Despalilladora-estrujadora de rodillos de caucho MAQUIVI mod. 028EX.
4. Prensa neumática de membrana Waslin-Boucher modelo 124.
5. Bomba de pistón elíptico modelo V15 y de rodete flexible modelo A-40.
6. Metabisulfito potásico ($K_2S_2O_5$) con una eficiencia del 50% a dosis de 10 y 5 g/hL, antes y después de la fermentación, respectivamente.
7. Levaduras seleccionadas *Saccharomyces cerevisiae* a dosis de 20 g/hL
8. Bacterias lácticas *Oenococcus oeni* a dosis de 1 g/hL.
9. 27 depósitos siempre llenos de acero inoxidable de 225 litros de capacidad provistos de camisas de refrigeración.
10. 6 barricas de 225 litros de roble americano de 2 años de edad.
11. Equipo de frío modelo ATB de la empresa Direma (1000 frigorías/hora).
12. Equipo de microoxigenación "Oxy Genius Plus" de la empresa SEPSA ENARTIS
13. Preparados de levadura seca inactiva (LSI) a razón de 30 g/hL. Los preparados son productos puros que fueron suministrados por una casa comercial y no se encuentran en el mercado. El autolisado de levaduras fue inactivado térmicamente e incubado posteriormente para que se liberen enzimas y estos degraden parte del contenido intracelular, consiguiendo una riqueza en polisacáridos del 18-22 %. El extracto parietal de levadura es un extracto soluble que se obtuvo tras la degradación total del contenido citoplasmático de las levaduras. Las manoproteínas se han obtenido por lisis

térmica. Las levaduras inactivas se obtuvieron por inactivación térmica y posterior secado, y las β -glucanasas se obtuvieron de *Aspergillus niger*.

3.2. MÉTODOS ANALÍTICOS

El momento en el que se realizan los análisis tiene una influencia fundamental en la composición de los vinos, especialmente en los compuestos polifenólicos, ya que éstos evolucionan de manera constante durante la conservación y el envejecimiento (Glories, 1984) (Fulcrand, 2006).

3.2.1. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CONVENCIONALES

Los parámetros analíticos convencionales del mosto y del vino de Bobal, tales como densidad, grado Beaumé, grado alcohólico, azúcares reductores, acidez total, pH, acidez volátil, sulfuroso total y libre, se han analizado siguiendo los métodos que se recogen en el Reglamento Oficial de la Unión Europea N° 2676/90

3.2.1.1. Acidez Total

La acidez total es la suma de los ácidos valorables cuando se lleva el pH a 7 mediante una solución alcalina valorada. El ácido carbónico y el anhídrido sulfuroso libre y combinado, no se incluyen en la acidez total (Ribéreau-Gayon, 1980).

El fundamento de esta determinación se basa en la neutralización de los ácidos por medio de una solución valorada de NaOH hasta pH 7

3.2.1.2. Masa volúmica

La masa volúmica a 20°C es la relación, expresada en número decimal, entre la masa de un cierto volumen de vino o mosto a 20°C el volumen que ocupa a la misma temperatura. Se expresa en gramos por mililitro y nos permite estimar aproximadamente el extracto seco y apreciar el contenido de azúcares.

3.2.1.3. Grados Brix

Se mide por refractometría. Este es un método indirecto que determina la concentración de azúcar de un mosto mediante la medida del índice de refracción (n). Cuanto mayor sea la concentración de los azúcares del mosto, más denso será este y menor la velocidad con la que la luz lo atraviese, provocando un cambio en n .

3.2.1.4. Determinación del pH

El fundamento del método consiste en medir la diferencia de potencial entre dos electrodos sumergidos y el líquido que se estudia. Uno de los dos electrodos tiene un potencial que es función definida del pH del líquido, el otro tiene un potencial fijo y conocido y constituye el electrodo de referencia.

3.2.2. DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS

Los compuestos fenólicos determinados en los vinos al final de su fermentación y a lo largo de los 9 meses de conservación, se enumeran a continuación.

PARÁMETROS RELACIONADOS CON EL COLOR

3.2.2.1. INTENSIDAD COLORANTE Y TONO

El color del vino es determinante para su caracterización y calidad. A través del color determinamos su aspecto, tonalidad e intensidad. El color está relacionado la concentración en antocianos, el pH del vino, el porcentaje de SO₂ libre, la temperatura y las aireaciones. Convencionalmente este parámetro es definido por la Intensidad Colorante y la Tonalidad o Matiz.

El método oficial de análisis de la Intensidad Colorante se recoge en los métodos oficiales de análisis de la U.E. y se basa en la medida directa de la muestra a 420, 520 y 620 nm de densidad óptica (R(CEE) 2676/90).

Para ello utilizamos un espectrofotómetro UV/VIS JASCO V-530 con cubetas de vidrio de 0,1 cm de paso de luz y agua destilada como referencia.

El valor de la intensidad colorante se obtiene mediante la suma de las absorbancias a las longitudes de onda indicadas anteriormente referidas a una cubeta de 1 cm de paso de luz. La tonalidad se calcula como el cociente entre la absorbancia a 420 y 520 nm (Glories, 1978).

3.2.2.2. ÍNDICE DE IONIZACIÓN

Este índice nos indica el porcentaje de antocianos que contribuyen al color del vino. Valora los antocianos libres y combinados decolorados por el sulfuroso, los cuales están coloreados en el vino. Este método se basa en la relación entre la decoloración con bisulfito sódico a pH normal y básico.

El Índice de Ionización en los vinos jóvenes está entre el 10 y el 30%, aumentando en el transcurso del envejecimiento y pudiendo llegar al 90%. Esto es debido a que a medida que disminuyen los antocianos libres y aumentan los combinados con los taninos, existe un mayor porcentaje de antocianos que no se decoloran (Glories, 1984a, 1984b).

PARÁMETROS RELACIONADOS CON LOS ANTOCIANOS

3.2.2.3. ANTOCIANOS TOTALES

No existe un método químico que nos permita valorar correctamente la concentración total de antocianos. Sin embargo, podemos valorar los antocianos decolorables y a partir de estos, e indirectamente, calcular la cantidad de antocianos totales. Para esta determinación se utiliza el método por decoloración con bisulfito sódico. Este método se basa en la propiedad que presentan estos compuestos de cambiar de estructura química con la variación del pH del medio en su combinación con bisulfito sódico (Ribéreau-Gayon y Stonestreet, 1965) (Ribéreau-Gayon, 1974). Se determina la densidad óptica a 520 nm del vino disuelto en etanol y en medio ácido sin decolorar y decolorado con el bisulfito.

La diferencia entre estas dos medidas se multiplica por un factor que representa la extinción molar del patrón malvidina, expresándose los resultados en concentración de antocianos totales (mg/L).

3.2.2.4. ANTOCIANOS PORMENORIZADOS

La determinación de los antocianos pormenorizados se realizó mediante la técnica de cromatografía líquida de alta resolución HPLC, cuantificándose la concentración de delfinidina, cianidina, peonidina, petunidina y malvidina. Para ello, se empleó el equipo de HPLC JASCO serie MD-2010 Plus, (JASCO, Tokyo, Japón), equipado con un detector de Diode Array. La separación se efectuó mediante la columna Gemini NX de 250 mm x 4.6 mm de 5 µm Phenomenex (Torrance, CA). Los solventes utilizados como fase móvil, fueron ácido trifluoroacético 0.1% en agua bidestilada (Fase A) y acetonitrilo 100% (Fase B) a un flujo de 0.5 mL/min. El volumen de inyección fue 20 µL de muestra filtrada por filtro de celulosa de 0,45 µm de tamaño de poro. El gradiente de utilizado fue (% B): 10% de 0 a 5 min, 15% de 5 a 25 min, 18% de 30 a 60 min, 35% de 60 a 70 min, reequilibrando la columna a las condiciones iniciales y ha sido ligeramente modificado de el realizado por Boido *et al.* (2006). La detección se realizó a 520 nm de longitud de onda y se cuantificaron mediante una recta patrón construida con distintas concentraciones de malvidina-3-glucósido (S-0911, Extrasynthèse, Genay, Francia).

3.2.2.5. ANTOCIANOS COPIGMENTADOS, LIBRES Y POLIMERIZADOS

La copigmentación de los antocianos con otros compuestos que posean una configuración plana, como ácidos fonólicos, polisacáridos, antocianos, aminoácidos, flavonoides, etc., da lugar a un mayor porcentaje de antocianos coloreados con estructuras más estables y de otra gama cromática a la que tendrían al pH del vino. Para determinar el porcentaje de antocianos copigmentados, libres y polimerizados, se ajustan las muestras a pH 3,60 y se filtran a través de una membrana de 0,45 µm de tamaño de poro. Así no existen condiciones particulares para cada muestra pudiendo comparar más objetivamente los componentes del color (Boulton, 2001). Se añaden 20 µL de una solución de acetaldehído al 10% a 2 mL de muestra. Después de 45 minutos se mide su absorbancia a 520 nm (Aacet). Por otra parte se ponen 100 µL de La muestra en 1900 µL de solución tampón y después de algunos

minutos se mide su absorbancia a 520 nm (A_{20}). Por último se añaden 160 μL de una solución de SO_2 al 5% a 2 mL de la muestra y se mide su absorbancia a 520 nm (A_{SO_2}). Los resultados se expresan en porcentaje, y se calculan según las fórmulas siguientes:

$$\% \text{ de Antocianos copoimentados} = ((A_{\text{acet}} - A_{20}) / A_{\text{ace}}) / \sum A_{c+1+p} \times 100$$

$$\% \text{ de Antocianos libres} = ((A_{\text{libres}}) / A_{\text{ace}}) / \sum A_{c+1+p} \times 100$$

$$\% \text{ de Antocianos polimerizados} = ((A^{\text{SO}_2} / A^{\text{ace}}) / \sum A_{c+1+p}) \times 100$$

3.2.2.6. ÍNDICE DE POLIMERIZACIÓN

El Índice de Polimerización indica el grado de polimerización en que se encuentran los antocianos en el vino. Los antocianos polimerizados que contiene el vino (polímeros rojos), no son decolorados por el metabisulfito potásico, sin embargo, si lo hacen, los que no están polimerizados (Ruiz, 1994). Para determinar este parámetro, se decolora el vino con metabisulfito potásico y midiendo su densidad óptica a 520 nm, comparándola con la densidad óptica del vino sin decolorar, obtenemos el porcentaje de antocianos que se encuentran polimerizados, y por tanto no son sensibles a la decoloración.

PARÁMETROS RELACIONADOS CON LA COMPOSICIÓN DE LOS POLIFENOLES

3.2.2.7. ÍNDICE DE POLIFENOLES TOTALES

Una de las medidas utilizadas para medir la totalidad de los polifenoles presentes en los vinos es el Índice de Polifenoles Totales (IPT). Esta determinación se realiza por medición de la absorbancia a la longitud de onda a la que el anillo bencénico de los compuestos polifenólicos tiene su máxima absorbancia, escindiendo así el grupo fenol. La metodología consiste en diluir previamente el vino por un factor de 100 y medir la absorbancia del vino a 280 nm (UV). El núcleo bencénico característico de los compuestos polifenólicos tiene su máximo de absorbancia a esta longitud de onda. (Ribereau-Gayón, 1974). El resultado de la medida, se puede multiplicar por 0,08 o por 80 si

queremos expresar la concentración en g/L o mg/L de ácido gálico (Ribereau-Gayón, 1974).

3.2.2.8. ÍNDICE DE FOLIN-CIOLTEU

Este índice, al igual que el anterior, nos da una referencia del contenido total de polifenoles presentes en el vino. El reactivo de Folin-Ciocalteu, está formado por la mezcla de ácido fosfotungstico y ácido fosfomolibdico (Singletón y Rossi, 1995).

Este reactivo es capaz de oxidar los compuestos fenólicos del vino, reduciéndose y dando lugar a una mezcla coloreada de óxidos azules de tungsteno y de molibdeno, que presenta su máxima absorbancia a 750 nm. La determinación se hace en cubeta de 10mm de cambio óptico, usando como testigo el mismo reactivo que hemos preparado para el vino. La absorbancia resultante se multiplica por 20 para que sea posible correlacionar este Índice con el IPT. Interpolando en una recta patrón, las absorbancia obtenidas con las de distintas disoluciones de ácido gálico de concentración conocida, podemos extraer la medida de los compuestos polifenólicos totales expresados en g/L o mg/L de ácido gálico.

PARÁMETROS RELACIONADOS CON LA CONCENTRACIÓN Y ESTADO DE LOS TANINOS

3.2.2.9. CATEQUINAS

Las catequinas son flavan-3-ol monómeros. El método utilizado para su determinación se basa en la capacidad de condensación de las catequinas con los compuestos carbonílicos en medio ácido (Sun *et al.*, 1998). En este caso, el reactivo utilizado es la vainillina en medio ácido (vainillina clorhídrica), ya que es un aldehído relativamente estable a altas concentraciones de ácidos (Pompei y Peri, 1971).

3.2.2.10. TANINOS CONDENSADOS TOTALES

Los taninos son compuestos que precipitan con las proteínas en solución y ralentizan o inhiben las acciones enzimáticas por combinación con su fracción

proteica. En los antecedentes se habla con más detenimiento de los diferentes taninos presentes en el vino su origen, reacciones y propiedades.

La determinación de los taninos totales se basa en la propiedad característica de los flavanodios, llamada reacción de Bate-Smith, que consiste en la hidrólisis en medio ácido, con calor y en presencia de oxígeno, que transforma estas moléculas en antocianinas (coloreadas), produciéndose la formación de carbocationes que se transforman parcialmente en cianidina y catequinas (Saint-Criq, 1998). Finalmente se analizan las antocianidinas transformadas por métodos colorimétricos, leyendo la absorbancia de las diferentes disoluciones preparadas a 550 nm en cubeta de 10 mm de cambio óptico y se correlacionan estos valores para obtener la concentración de taninos condensados totales en g/L (Ribéreau-Gayon, 1974).

3.2.2.11. ÍNDICE DE ÁCIDO CLORHÍDRICO

Esta técnica se basa en la inestabilidad de las procianidinas en medio fuertemente ácido, estando la velocidad de precipitación condicionada por el grado de polimerización, siendo los taninos más condensados (de mayor peso molecular) los que precipitan más rápidamente. Por tanto, éste índice mide el grado de polimerización de los taninos presentes en las soluciones analizadas, estimando el porcentaje de taninos muy polimerizados (Vivas, 1995).

3.2.2.12. ÍNDICE DE DMACH

El método de p-dimetilaminocinamaldehído (DMACH) permite evaluar también el grado de polimerización de los taninos del mosto. Esta técnica se basa en la utilización de un aldehído específico, el p-dimetilaminocinamaldehído (DMACH), que se usa para medir el grado de condensación de las proantocianidinas que será tanto más alto cuanto más

bajo sea el índice (Vivas, 1994). El reactivo DMACH, se prepara en disolución con ácido clorhídrico y metanol, realizándose el blanco con la misma mezcla y sin el vino. Posteriormente se leen la absorbancia de la muestra y del testigo a 640 nm en cubeta de 2 mm. A partir de la diferencia de la absorbancia obtenida y del valor de los taninos condensados, hallados con métodos anteriores, se calcula en Índice DAMACH. Este puede variar entre 10 y 200 en sentido inverso al peso molecular los taninos y por ende a su grado de polimerización.

3.2.2.13. GRADO DE POLIMERIZACIÓN DE TANINOS.

El grado de polimerización depende del número de moléculas fenólicas que se condensan. Los taninos que se encuentran en mostos y vinos jóvenes corresponden a dímeros o trímeros, mientras que en los vinos viejos los taninos pueden llegar a contener diez moléculas condensadas, ya que tamaños mayores se insolubilizan y precipitan.

Las proantocianidinas fueron purificadas usando la columna Toyopearl TSK HW 40F (Kennedy y Jones, 2001) de 270 x 28 mm. Después de un acondicionamiento, se hacen pasar 25 mL de vino, para después aplicar 5 volúmenes de columna Met: OH (1:1) con 0,1 % de TFA, la finalidad de este procedimiento es eliminar carbohidratos y polifenoles de bajo peso molecular. A continuación, y para separar los taninos de alto peso molecular, se adicionan 3 volúmenes de acetona: agua (2:1) con 0,1 % de TFA. La acetona, se eliminará en corriente de N₂, a 35°C, y para eliminar el agua, la muestra se liofiliza durante 24h.

Para hacer la reacción de la fluoroglucinólisis se pesan 5 mg del polvo obtenido anteriormente, se disuelven en 0,5 mL de MetOH (100 %) y se añade 0,5 mL de solución de hidrólisis (HCl 0,2 N en metanol, 100 g/L fluoroglucinol y 20 g/L de ácido ascórbico) durante 20 minutos a 50°C. La hidrólisis es detenida con 2 volúmenes de solución acuosa 200 mM de acetato de sodio en agua y las soluciones son filtradas por membrana de acetato de celulosa de 0,45 µm (Kennedy y Jones, 2001).

Programación de HPLC.

- Se emplea un equipo de cromatografía líquida de alta resolución (JASCO serie MD-2010 Plus, Tokyo, Japon), equipado con un detector Diodo Array (JASCO LC-Net II/ADC, Tokyo, Japon).
- Los aductos son analizados usando una columna en serie de fase reversa, Gemini NX (Phenomenex, Torrance, CA) de 250 mm de longitud x 4,6 mm y 5 μm de diámetro interno.
- El análisis se realiza ocupando un gradiente binario que consta de 2 fases móviles :
 - **Fase móvil A**, solución de ácido acético 1% en agua bidestilada
 - **Fase móvil B**, MetOH (100 %)
- La elución es monitorizada a 280 nm de longitud de onda, el horno para la columna está fijado a una temperatura de 40 °C.

Tabla 3.1. Condiciones de elución

Tiempo(min)	%A	%B
10	95	5
30	80	20
55	60	40
60	10	90
70	10	90
75	95	5
80	95	5

Para calcular las rectas patrón, analizaron los siguientes compuestos puros: catequina, epicatequina, epicatequina-3-O-galato, epigallocatequina. Para localizar las uniones de las distintas subunidades de taninos, es decir, las formas unidas a floroglucinol, se realizó la reacción de la floroglucinólisis con los compuestos puros, obteniéndose los tiempos de los siguientes compuestos:

Materiales y Métodos

catequina-floroglucinol; epicatequina-floroglucinol; epicatequina-3-O-galato-floroglucinol y epigalocatequina- floroglucinol.

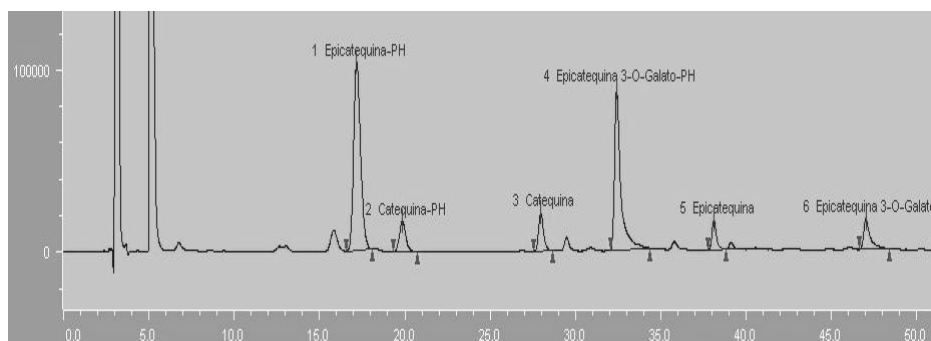


Figura 3.1. Cromatograma de la muestra en depósito de acero inoxidable después de la reacción de floroglucinólisis

Estas rectas patrones se aplican igual tanto para los compuestos unidos a floroglucinol como para los compuestos puros.

Tabla 3.2. Rectas de calibrado y tiempos de retención (min) de los compuestos.

COMPUESTOS	RECTAS DE CALIBRADO	Tr
Epigalocatequina- floroglucinol	$g/L = 6.35 \times 10^{-8} \times \text{área pico}$	8
Catequina- floroglucinol	$g/L = 7.0 \times 10^{-8} \times \text{área pico}$	18
Epicatequina- floroglucinol	$g/L = 3 \times 10^{-8} \times \text{área pico}$	19
Catequina	$g/L = 7.0 \times 10^{-8} \times \text{área pico}$	29
Epicatequina-3-O-galato-floroglucinol	$g/L = 2.44 \times 10^{-8} \times \text{área pico}$	32
Epicatequina	$g/L = 3 \times 10^{-8} \times \text{área pico}$	39
Epicatequina-3-O-galato	$g/L = 2.44 \times 10^{-8} \times \text{área pico}$	47

Durante la hidrólisis ácida, en presencia de floroglucinol, éste, únicamente se unirá a las unidades de extensión y no a las unidades terminales, por lo que el grado medio de polimerización de taninos (mDP) fue

obtenido por la división entre la totalidad de las subunidades identificadas (proantocianidinas terminales y extensión) y las proantocianidinas terminales (no unidas a floroglucinol).

$$mDP = \frac{\sum n_{eq_i}}{n_{eq_C} + n_{eq_{EC}} + n_{eq_{ECC}}}$$

En el caso del porcentaje de galoilación (%G) se obtuvo por división entre la totalidad de proantocianidinas galoiladas y la totalidad de las proantocianidinas identificadas, multiplicado por 100. Finalmente, el peso molecular promedio (aMW) se obtuvo del resultado de la ecuación $mDP * [288 + (152 * \%G / 100)] + 2$.

3.2.2.14. ÍNDICE DE ETANOL

El índice de etanol, nos indica la proporción de taninos combinados con sales inorgánicas, péptidos y polisacáridos. Los taninos al combinarse con estos compuestos precipitan, cuando estamos en presencia de altas concentraciones de etanol. Para determinar estos polifenoles combinados, utilizamos etanol 96%. La mezcla se deja reposar durante 24 horas a temperatura ambiente, después se centrifuga para eliminar el precipitado. Finalmente, previa dilución, se mide la disolución a 280 nm, y la diferencia entre el valor de ésta antes de la adición de alcohol, y la posterior, nos da el porcentaje buscado (Glories, 1978). Para ello se mide la densidad óptica a 280 nm de un vino inmediatamente después de adicionarle HCl y al cabo de 7 horas exactas. La diferencia entre estas absorbancias Constituye una estimación simple del grado de polimerización de los taninos. Se correlacionan con la masa molecular de los taninos (número de monómeros condensados).

3.2.2.15. ÍNDICE DE GELATINA

El índice de gelatina, nos da una referencia de la astringencia del vino, y puede ser considerado como un reflejo de esta. Cuanto más elevado sea este índice, el vino parecerá más astringente. Este método valora el porcentaje de taninos capaces de reaccionar con las proteínas, es decir, los taninos astringentes. El índice no caracteriza exclusivamente a las moléculas condensadas, sino también a algunos taninos poco polimerizados, ya que representa el porcentaje de taninos capaces de combinarse con la gelatina y susceptibles de intervenir a nivel de astringencia. Para esta determinación se determinan los taninos totales en el vino, y paralelamente se añade al vino una solución de gelatina y se deja 3 días en condiciones de refrigeración. Posteriormente se determinan los taninos que no han precipitado con las proteínas. La diferencia entre estos corresponderá a los que han precipitado, que son los susceptibles de dar astringencia. Un valor del Índice de Gelatina superior al 50% nos indica una astringencia elevada en el vino (Glories, 1978).

3.3. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO

El tratamiento estadístico de los valores obtenidos en las determinaciones analíticas realizadas en los vinos producto de las distintas experiencias, se ha llevado a cabo con el programa informático *STATGRAPHICS Plus 5.1* for Windows. Se han realizado análisis de la varianza (ANOVA) para establecer la influencia de la crianza sobre lías, la microoxigenación y la adición de preparados de levadura seca inactiva, sobre los parámetros polifenólicos estudiados en los vinos.

Apartado IV

[RESULTADOS Y DISCUSIÓN]

Datos obtenidos experimentalmente, tablas y figuras, discusión sobre los resultados y conclusiones a partir de los mismos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de esta Tesis Doctoral se van a estructurar en cuatro partes, en la primera se describe la composición de los mostos de Bobal de las añadas 2009, 2010 y 2011; en la segunda se recoge la composición de los vinos después de acabada la fermentación; en la tercera se estudia la evolución de los vinos durante seis meses en depósitos de acero inoxidable y barricas de roble americano, aplicándoles distintos tratamientos de microoxigenación, crianza sobre lías y adición de preparados experimentales de levadura seca inactiva; y una última parte donde se describe el efecto de estos tratamientos en la composición polifenólica de los vinos de Bobal.

4.1. COMPOSICIÓN DE LOS MOSTOS DE BOBAL

Se ha determinado la composición de los mostos de Bobal después del estrujado y antes de comenzar la fermentación alcohólica. En las tablas 4.1, 4.2 y 4.3 se recogen los valores medios de los parámetros convencionales del mosto de Bobal de las añadas 2009, 2010 y 2011.

Tabla 4.1. Valores medios de los parámetros convencionales del mosto de Bobal en 2009

	MOSTO BOBAL
^o Brix/ Grado Probable	20,7 / 11,88
Acidez Total (g/L de ácido tartárico)	6,65
pH	3,21

Tabla 4.2. Valores medios de los parámetros convencionales del mosto de Bobal en 2010

	MOSTO BOBAL
^o Brix/ Grado Probable	22,6 / 13,17
Acidez Total (g/L de ácido tartárico)	5,92
pH	3,41

Tabla 4.3. Valores medios de los parámetros convencionales del mosto de Bobal en 2011

	MOSTO BOBAL
^o Brix/ Grado Probable	21,8 / 12,63
Acidez Total (g/L de ácido tartárico)	6,22
pH	3,36

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.2. COMPOSICIÓN POSTFERMENTATIVA DE LOS VINOS

Las uvas de Bobal fueron vendimiadas a mano, al entrar en bodega se realizó el despallado y estrujado, el sulfitado con 5 g/hL de anhídrido sulfuroso y la fermentación en depósitos de acero inoxidable de 10.000 L, con levaduras comerciales *Saccharomyces cerevisiae*. Durante la fermentación se realizaron 2 remontados diarios de 20 minutos cada uno.

Finalizada la fermentación alcohólica se separó el vino y se procedió al prensado de los orujos mediante una prensa de membrana hidráulica aplicando una presión suave. Posteriormente se recogió el vino prensa y se mezcló con el vino flor anteriormente escurrido.

La fermentación maloláctica se indujo con bacterias *Oenococcus oeni* y a su fin, el vino se trasegó para eliminar las lías gruesas que pudiesen dar lugar a características indeseables y se sulfitó para su conservación.

4.2.1. PARAMETROS CONVENCIONALES DE LOS VINOS

Las tablas 4.4, 4.5 y 4.6 muestran los valores medios de los parámetros convencionales en el vino de Bobal elaborados en 2009, 2010 y 2011, que se corresponden con los habitualmente encontrados en los vinos de Bobal.

Tabla 4.4. Valores medios de los parámetros convencionales del vino de Bobal de 2009

Densidad (g/L)	Grado alcohólico(%Vol)	Acidez total (g/L ác.tartárico)	pH	Azúcares reductores(g/L)	SO ₂ L (mg/L)	SO ₂ T (mg/L)
0,994	11,85	4,93	3,66	1,15	25	76

Tabla 4.5. Valores medios de los parámetros convencionales del vino de Bobal de 2010

Densidad (g/L)	Grado alcohólico(%Vol)	Acidez total (g/L ác.tartárico)	pH	Azúcares reductores(g/L)	SO ₂ L (mg/L)	SO ₂ T (mg/L)
0,996	13,00	4,52	3,72	1,2	30	90

Tabla 4.6. Valores medios de los parámetros convencionales del vino de Bobal de 2011

Densidad (g/L)	Grado alcohólico(%Vol)	Acidez total (g/L ác.tartárico)	pH	Azúcares reductores(g/L)	SO ₂ L (mg/L)	SO ₂ T (mg/L)
0,993	12,45	4,63	3,68	1,45	18	68

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.2.2. COMPOSICIÓN POLIFENÓLICA DE LOS VINOS

Las tablas 4.7, 4.8 y 4.9 muestran los valores medios de los parámetros polifenólicos en el vino de Bobal elaborados en 2009, 2010 y 2011.

Tabla 4.7. Valores medios de los parámetros polifenólicos en el vino elaborado en 2009

PARÁMETROS POLIFENÓLICOS	MEDIA	DS
Intensidad Colorante (IC)	11,33	± 0,01
Tono	56,65	± 0,06
Índice de ionización (%)	41,02	± 0,59
Antocianos totales (m/L)	448,26	± 1,14
% Antocianos copigmentados (%)	15,51	± 1,67
% Antocianos libres (%)	55,81	± 2,69
% Antocianos polimerizados (%)	26,68	± 1,03
Índice de Polimerización (%)	63,55	± 0,90
Catequinas (m/L)	225,67	± 4,70
Taninos Condensados Totales (g/L)	2,61	± 0,05
Índice de Polifenoles Totales (IPT)	46,35	± 0,50
Índice de Folin Ciocolteau (%)	56,08	± 0,31
Índice de Ácido Clorhídrico (%)	20,79	± 1,08
Índice de DMACH (%)	68,88	± 1,78
Índice de Gelatina (%)	60,24	± 0,49
Índice de Etanol (%)	7,27	± 1,48

La composición polifenólica del vino de Bobal elaborado en 2009 muestra una concentración de antocianos media, que da lugar a una intensidad de color media-baja, con presencia de un alto porcentaje de antocianos libres, una concentración media de polifenoles, y una concentración media-alta de taninos con bajo grado de polimerización.

Los antocianos libres, debido a su facilidad para ser oxidados, constituyen la fracción más inestable de los antocianos presentes en los vinos (Alcalde-Eón, 2014), por tanto es necesario estabilizar estos compuestos una vez concluida la fermentación para asegurar la estabilidad del color; así mismo, es preciso estabilizar los taninos del vino para disminuir su reactividad y mejorar las características sensoriales de los vinos (Quijada-Morín, 2013).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.8. Valores medios de los parámetros polifenólicos en el vino elaborado en 2010

PARÁMETROS POLIFENÓLICOS	MEDIA	DS
Intensidad Colorante (IC)	15,87	± 0,16
Tono	57,69	± 0,94
Índice de ionización (%)	22,53	± 0,43
Antocianos totales (m/L)	498,26	± 10,11
% Antocianos copigmentados (%)	8,88	± 2,05
% Antocianos libres (%)	58,09	± 7,84
% Antocianos polimerizados (%)	33,03	± 3,75
Índice de Polimerización (%)	45,59	± 2,89
Catequinas (m/L)	256,97	± 18,28
Taninos Condensados Totales (g/L)	2,75	± 0,22
Índice de Polifenoles Totales (IPT)	56,85	± 0,59
Índice de Folin Ciocolteau (%)	57,30	± 0,64
Índice de Ácido Clorhídrico (%)	37,55	± 0,96
Índice de DMACH (%)	54,75	± 1,27
Índice de Gelatina (%)	60,36	± 2,80
Índice de Etanol (%)	11,07	± 0,54

El vino de Bobal elaborado en 2010 muestra una concentración polifenólica bastante elevada, con una alta intensidad de color y un porcentaje elevado de antocianos libres muy ionizados y una concentración media de taninos bastante inestables y reactivos. En base a esto, este vino presenta una estructura polifenólica que precisa ser estabilizada mediante tratamientos postfermentativos.

La finalidad de estos tratamientos es conservar la estabilidad de los polifenoles, minimizando el efecto de precipitación y posterior pérdida que se produce en los vinos durante su conservación. Para ello es necesario reducir el alto porcentaje de antocianos libres, fácilmente oxidables, condensándolos con los flavanoles, para conseguir mayor estabilidad del color y menor riesgo de precipitaciones de antocianos y taninos (Furtado *et al.*, 1993); así como polimerizar los taninos reactivos y acomplejarlos con otros compuestos como polisacáridos y péctidos, para obtener vinos más estables y equilibrados (Quijada-Morín *et al.*, 2012).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El vino elaborado en 2011 (tabla 4.9) presenta una concentración polifenólica más elevada que los de los años 2009 y 2010, a excepción de la Intensidad Colorante que tiene un valor intermedio entre los anteriores, quizás debido al bajo nivel de polimerización de sus antocianos, o a que parte de ellos se encuentren en estado incoloro. Es interesante destacar que aunque la concentración de taninos no es muy elevada, estos presentan un alto nivel de astringencia.

Los tratamientos postfermentativos que se van a realizar pretenden mantener el color en el vino minimizando las pérdidas de materia colorante por precipitación u oxidación, y para ello es necesario facilitar las reacciones de condensación entre los antocianos y los taninos. Además, pretenden preservar la estructura polifenólica a la vez que se reduce la astringencia de los vinos, y para ello, además de potenciar las condensaciones antociano-tanino anteriormente mencionadas, es necesario polimerizar los taninos para obtener estructuras menos reactivas y facilitar la formación de complejos tanino-polisacáridos incrementando el contenido de estos últimos en los vinos.

Tabla 4.9. Valores medios de los parámetros polifenólicos en el vino inicial del año 2011

PARÁMETROS POLIFENÓLICOS	MEDIA	DS
Intensidad Colorante (IC)	13,38	± 0,34
Tono	63,18	± 0,09
Índice de ionización (%)	26,74	± 1,06
Antocianos totales (m/L)	495,43	± 4,72
% Antocianos copigmentados (%)	22,91	± 0,86
% Antocianos libres (%)	53,45	± 0,52
% Antocianos polimerizados (%)	26,12	± 0,28
Índice de Polimerización (%)	31,01	± 1,95
Catequinas (m/L)	317,87	± 5,75
Taninos Condensados Totales (g/L)	2,65	± 0,15
Índice de Polifenoles Totales (IPT)	63,18	± 0,09
Índice de Folin Ciocolteau (%)	61,88	± 0,19
Índice de Ácido Clorhídrico (%)	29,63	± 0,74
Índice de DMACH (%)	61,13	± 2,53
Índice de Gelatina (%)	79,41	± 3,92
Índice de Etanol (%)	12,28	± 0,17

4.3. EVOLUCIÓN DE LOS COMPUESTOS POLIFENÓLICOS DE LOS VINOS SOMETIDOS A LOS DISTINTOS TRATAMIENTOS

Una vez terminada la fermentación maloláctica, los vinos de Bobal se sulfitaron y se introdujeron en depósitos de acero inoxidable, en barricas y en garrafas de cristal, para estudiar su evolución durante la conservación aplicando técnicas de crianza sobre lías, microoxigenación, y adición de preparados de levadura seca inactiva.

Se han realizado 11 experiencias por triplicado, nueve de ellas en depósitos de 225 litros y 2 en barricas de 225 litros.

El estudio se realizó durante los años 2009, 2010 y 2011, aplicando el mismo protocolo y manteniendo los vinos en conservación al menos seis meses, estudiando la evolución de los compuestos polifenólicos, con la finalidad de establecer el tiempo y el tratamiento óptimo para conseguir su estabilidad.

Para una mejor interpretación de los resultados, se han agrupado en distintos apartados: los parámetros polifenólicos directamente relacionados con el color, con la concentración y estado de los antocianos, los relacionados con la concentración total de polifenoles y los relacionados con la concentración y estado de los taninos.

4.3.1. EVOLUCIÓN DE LOS PARÁMETROS RELACIONADOS CON EL COLOR

Uno de los atributos más importantes para determinar la calidad y el carácter de un vino es el color. No solo porque pueda ser más o menos atractivo para el consumidor, sino por la información que proporciona sobre la estructura, cuerpo, sabor y en general sobre el estado de los polifenoles en el vino (Glories, 1978).

Como parámetros relacionados con el color, se ha estudiado la evolución de la Intensidad Colorante, del Tono y del Índice de Ionización d los vinos elaborados en las tres añadas..

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1.1 INTENSIDAD COLORANTE

Durante la conservación de los vinos se produce un descenso del color debido entre otras cosas a procesos de oxidación, absorción sobre materiales, y reacciones de copigmentación y polimerización que pueden dar lugar a estructuras poco estables en solución que se pierden por precipitación (Hernandez, 2007; Cano, 2008). Uno de los objetivos de este estudio es mantener e incluso si fuese posible incrementar el color de nuestros vinos, y para ello es necesario que se formen nuevos compuestos coloreados de gran estabilidad, siendo muy importantes los compuestos formados por condensación entre antocianos y taninos (Chatonnet, 2001).

Los valores medios de la Intensidad Colorante de los vinos elaborados en 2009 se recogen en la tabla 4.10 y su evolución se presenta en la figura 4.1.

Tabla 4.10. Valores medios de la Intensidad Colorante en los vinos de 2009

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	11,33	10,62	9,73	9,01	8,48	8,39
D2	11,33	10,12	9,43	8,79	8,52	8,24
DM1	11,33	10,65	9,98	9,64	9,24	8,95
DM2	11,33	10,56	9,86	9,29	8,81	8,48
B1	11,33	10,75	10,27	9,73	9,36	9,08
B2	11,33	10,37	9,84	9,32	9,04	8,58
A	11,33	10,31	9,63	8,91	8,7	8,53
B	11,33	10,62	9,84	9,31	8,89	8,72
C	11,33	10,45	9,75	8,99	8,63	8,42
D	11,33	10,27	9,63	8,89	8,64	8,39
E	11,33	10,54	9,84	9,09	8,88	8,67

Como se puede observar, la Intensidad Colorante de los vinos va decreciendo durante su conservación. Esta disminución ha sido muy marcada ya desde final de la fermentación y es una tendencia natural observada en la conservación de todos los vinos, debido a que son más rápidas las reacciones de precipitación que las de estabilización del color.

Podemos apreciar que el comportamiento del color es muy similar en todos los vinos, aunque en los tratamientos con lías es ligeramente inferior.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

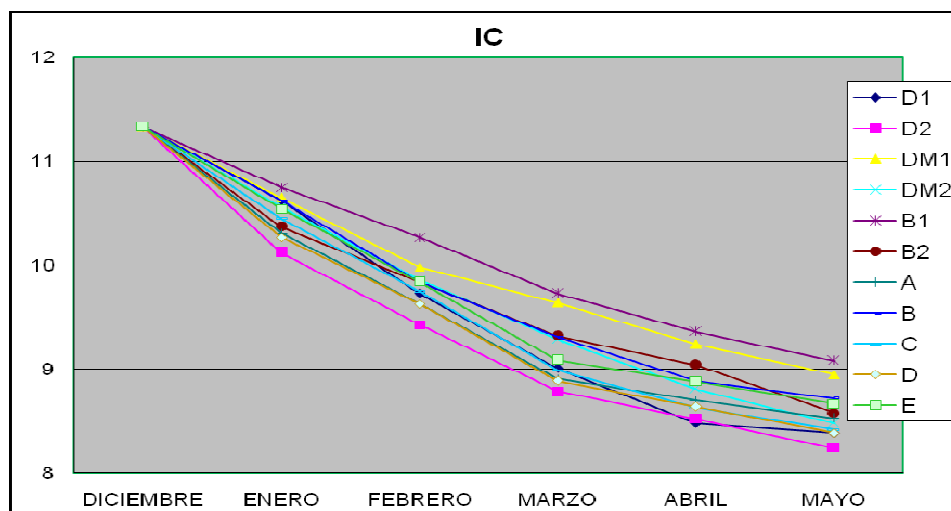


Figura 4.1. Evolución de la Intensidad Colorante de los vinos de Bobal de 2009

A continuación se recogen (tabla 4.11) los valores medios de la Intensidad Colorante de los vinos elaborados en 2010 y se representa su evolución en la figura 4.2.

Tabla 4.11. Valores medios de la Intensidad Colorante en los vinos de 2010

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	15,87	14,21	13,45	12,62	12,02	11,74
D2	15,87	13,6	12,53	11,74	11,47	11,28
DM1	15,87	15,22	14,77	14,16	13,74	13,41
DM2	15,87	13,97	13,12	12,98	12,77	12,75
B1	15,87	14,33	13,85	13,56	13,45	13,31
B2	15,87	13,8	13,23	12,78	12,62	12,74
A	15,87	14,29	14,08	13,86	13,43	13,28
B	15,87	15,01	14,3	13,78	13,43	13,3
C	15,87	14,14	13,81	13,44	12,99	13,02
D	15,87	14,35	13,87	13,78	13,34	13,13
E	15,87	14,75	14,11	13,72	13,53	13,23

La disminución del color en la añada 2010 es menos acusada que en la añada anterior. Así mismo, al igual que sucedía en 2009, no se aprecian diferencias en el comportamiento de los vinos criados en barrica y los microoxigenados, que son los que menor pérdida de color sufren. También presentan un similar comportamiento los vinos microoxigenados con lías y en barrica con lías, que sufren una importante bajada de color los primeros meses, pero a partir del tercer mes mantienen su color estable; siendo los vinos testigo y los tratados con lías los que mayor pérdida de color sufren.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los vinos suplementados con preparados comerciales se sitúan en una posición intermedia, siendo el extracto parietal de levadura y las levaduras inactivas con α -glucanasas, las que ofrecen el mejor comportamiento. Resultados comparables encontraron (Del Barrio-Galán, 2011), que consiguieron estabilizar el color en ensayos realizados en crianza sobre lías usando manoproteínas y β -glucanasas con lías.

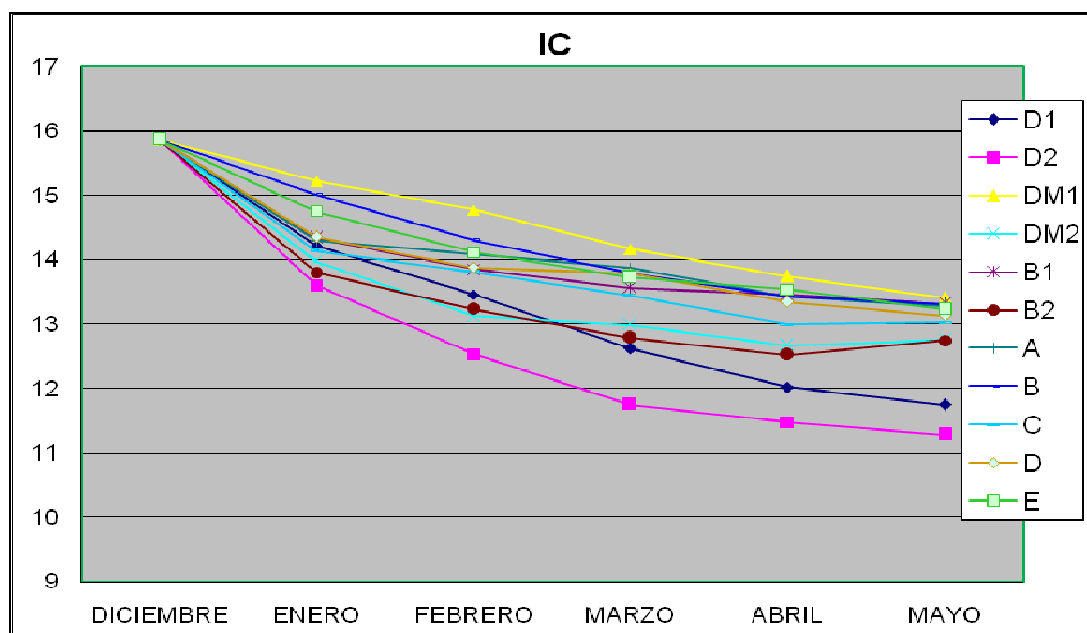


Figura 4.2. Evolución de la intensidad colorante en los vinos de 2010

De todos ellos, han sido los vinos microoxigenados en depósito los que logran una mejor evolución del color, y una mayor Intensidad Colorante al final de la conservación. La incorporación del oxígeno en dosis más elevadas que las suministradas por los poros de las barricas ha permitido una rápida estabilización del color, que se traduce en unas menores pérdidas. Muchos autores han encontrado un incremento del color cuando se aplica microoxigenación a los vinos (Cano-López, 2005; Iniesta y Ramírez, 2005; Pérez-Magariño, 2008; Oberholster, 2015; Gómez-Plaza y Cano-López, 2011). La rápida pérdida de color encontrada en los vinos tratados con lías se justifica por el efecto absorbente de color que presentan las paredes de las levaduras (Guadalupe, 2010), pero este efecto se minimiza cuando los vinos son sometidos a microoxigenación o están en barricas con las lías. Por otro lado, la presencia de lías en los últimos meses del periodo de conservación podría ejercer un papel protector en la materia colorante en estado coloidal debido a

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

su carácter altamente hidrofílico, lo que podría dificultar la formación de macromoléculas y por tanto la precipitación del color (Moine-Ledoux, 1997).

Los valores medios de la Intensidad Colorante de los vinos elaborados en 2011 figuran en la tabla 4.12 y su evolución en la figura 4.3.

Tabla 4.12. Valores medios de la Intensidad Colorante en los vinos de 2011

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	13,38	12,03	11,56	11,19	10,92	10,93
D2	13,38	11,8	11,00	10,84	10,78	10,94
DM1	13,38	13,01	12,61	12,79	12,36	12,25
DM2	13,38	12,71	12,57	12,47	12,25	12,05
B1	13,38	12,72	12,38	12,07	11,98	11,96
B2	13,38	12,64	12,21	11,81	11,82	11,71
A	13,38	11,81	11,43	11,38	11,04	10,74
B	13,38	12,13	11,73	11,6	11,57	11,48
C	13,38	11,88	11,42	11,13	10,77	10,88
D	13,38	12,04	11,63	11,2	10,89	10,88
E	13,38	12,12	11,84	11,35	10,99	11,18

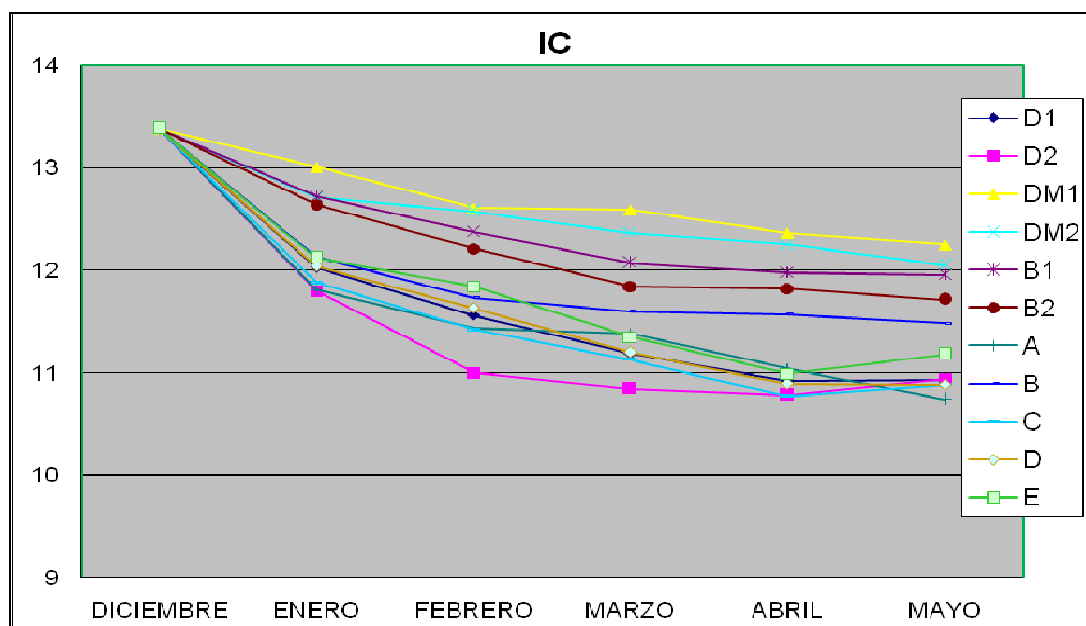


Figura 4.3. Evolución de la Intensidad Colorante en los vinos del año 2011

En la figura anterior se puede observar que la intensidad del color de los vinos de 2011 permanece bastante estable durante el período de conservación, muy al contrario de lo que sucedía los años anteriores,

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

especialmente el 2009. Los vinos que mejor conservan el color son los microoxigenados, como ya se comentó anteriormente. En cambio, la presencia exclusiva de lías en depósito de acero inoxidable durante el proceso de envejecimiento no contribuyó a mantener el color, ya que no hay diferencias entre estos vinos y los testigos. Los vinos microoxigenados y los criados en barrica conservaron mejor el color, mientras que los de barrica con lías sufrieron una pérdida algo más acusada (Gómez-Plaza y Cano-López, 2011).

No se observan diferencias entre el comportamiento de los vinos testigo en depósito y los tratados con los preparados A, C y D; en cambio, los vinos tratados con los preparados B y D consiguen un mejor mantenimiento del color. Aún podría esperarse un mejor comportamiento de estos preparados ya que algunos autores sugieren que podrían actuar como coloides protectores e interaccionar con los taninos y antocianinas previniendo la agregación y precipitación de la materia colorante e incrementando la estabilidad del color (Escot, 2001; Doco, 2003). Sin embargo, otros trabajos cuestionan estos resultados, (Guadalupe, 2007) comprobaron que la adición de un preparado de LSI rico en manoproteínas a mostos de la variedad Tempranillo no provocaba ningún efecto en la estabilidad del color del vino, no inducía por tanto un estado coloidal de los polifenoles del vino. Estos autores comprobaron, además, que estos vinos presentaban igual color o incluso menor que los vinos control, lo que puede ser debido a la formación de un mayor número de complejos de tipo manoproteína-polifenol, provocando la precipitación de estos últimos.

4.3.1.2. TONO

En la Tabla 4.13 se recogen los valores medios del Tono de los vinos de 2009, y su evolución se presenta de forma gráfica en la figura 4.4.

Tal como podemos observar, el mayor incremento del Tono se produce el primer mes, quizás por el aporte de oxígeno que supone la manipulación del vino, ya que el Tono representa el aporte del componente amarillo al color de los vinos. No se observan diferencias en cuanto al comportamiento de los vinos, ya que todos siguen una pauta similar.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.13. Valores medios del Tono (%) en los vinos elaborados en 2009

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	56,65	69,62	71,53	71,62	73,55	74,69
D2	56,65	68,94	71,24	72,81	73,99	75,61
DM1	56,65	69,31	70,01	72,16	73,99	74,46
DM2	56,65	69,46	70,83	72,16	73,72	74,49
B1	56,65	70,59	70,92	71,69	73,88	74,59
B2	56,65	66,61	71,28	71,81	73,33	74,21
A	56,65	69,3	70,59	71,69	73,6	74,44
B	56,65	69,1	70,28	71,89	73,6	74,81
C	56,65	69,09	72,41	71,49	74,14	74,56
D	56,65	68,77	73,16	71,62	73,86	74,81
E	56,65	68,79	72,08	71,35	73,58	74,53

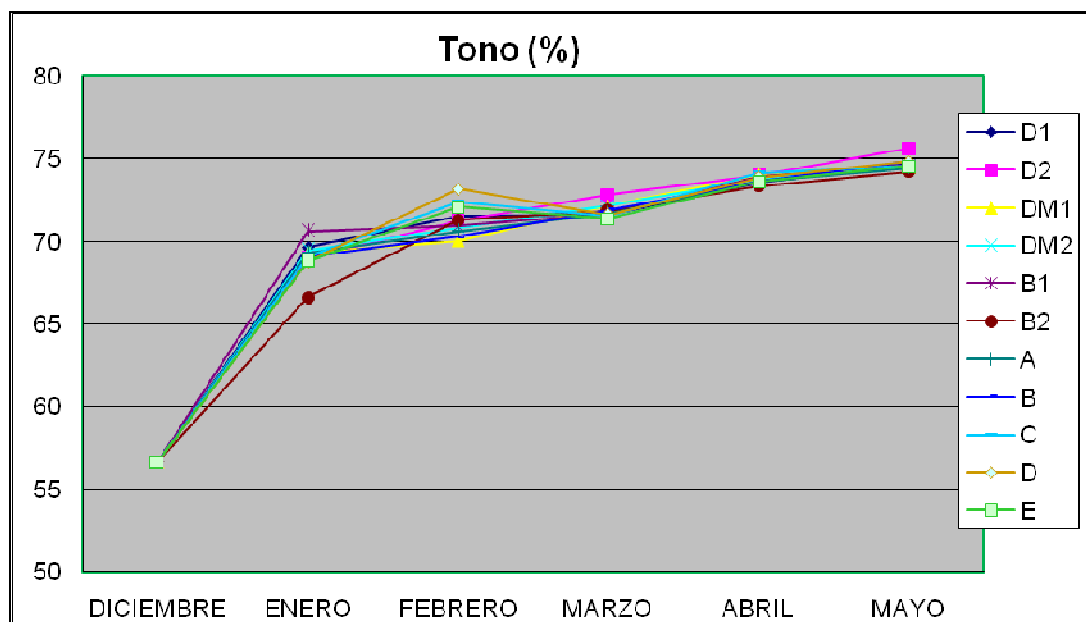


Figura 4.4. Evolución del Tono (%) en los vinos elaborados en 2009

En la tabla 4.14 se recogen los valores medios del Tono de los vinos de 2010, y su evolución se presenta de forma gráfica en la figura 4.5.

Se aprecia un incremento moderado y paulatino del Tono a lo largo de la conservación, siguiendo todos los vinos una pauta similar, apreciándose un incremento ligeramente superior en los vinos en barrica con y sin lías y en los depósitos microoxigenados. Este aumento del componente amarillo es debido al mayor contacto de los vinos con el oxígeno, ya que aunque éste es

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

imprescindible para la polimerización, siempre hay una pequeña cantidad de oxígeno que oxida antocianos y taninos.

Tabla 4.14. Valores medios del Tono (%) en los vinos elaborados en 2010

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	57,69	59,15	61,01	61,72	63,5	65,21
D2	57,69	58,18	59,79	59,22	62,76	63,3
DM1	57,69	58,35	60,15	59,98	63,79	65,4
DM2	57,69	58,95	59,92	59,37	61,77	62,99
B1	57,69	58,37	60,38	62,05	64,13	65,87
B2	57,69	58,66	60,53	61,73	63,48	65,33
A	57,69	58,34	59,17	59,65	62,9	64,33
B	57,69	58,27	59,12	58,95	62,7	63,98
C	57,69	57,78	58,35	58,39	62,63	64,02
D	57,69	58,23	59,76	61,11	62,77	63,49
E	57,69	57,86	58,36	58,51	62,61	64,31

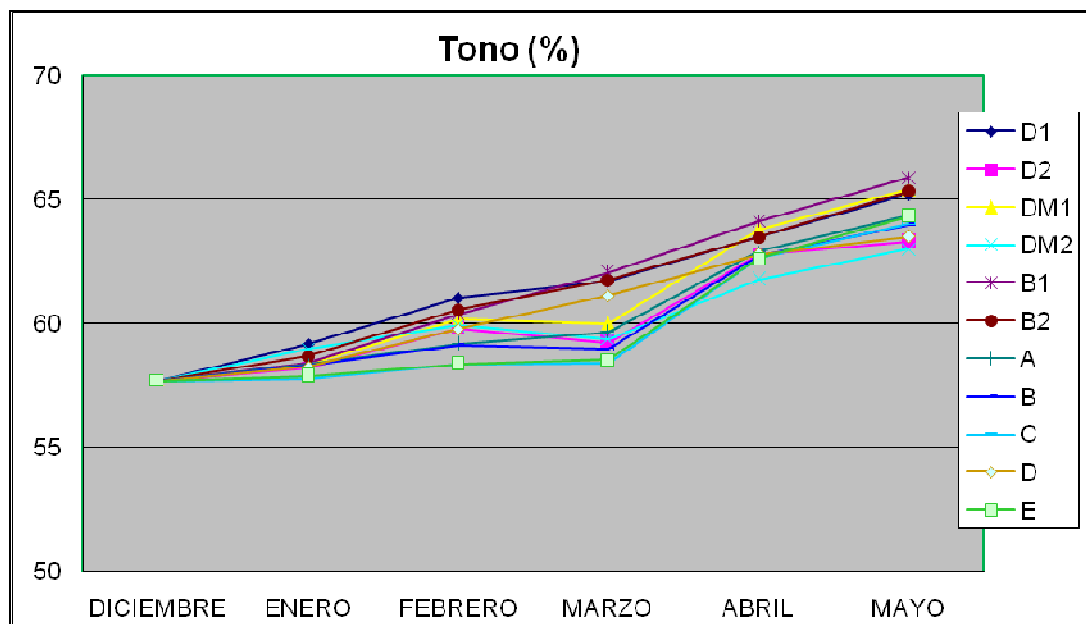


Figura 4.5. Evolución del Tono (%) en los vinos elaborados en 2010

En la tabla 4.15 se recogen los valores medios del Tono de los vinos de 2011 y su evolución se presenta de forma gráfica en la figura 4.6.

Se puede observar un pequeño incremento del Tono durante los meses de conservación, especialmente a partir del tercer mes: Este incremento es ligeramente superior en los vinos criados en barrica y en los microoxigenados. Tanto en los vinos conservados en depósito como en barrica, las lías parecen

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ejercer un pequeño efecto protector de la oxidación, ya que son aceptoras de oxígeno (Gómez- Plaza, 2000). Los preparados comerciales de levadura seca inactiva (LSI) muestran un comportamiento intermedio entre los tratados con lías y los vinos testigo, lo que nos permitiría deducir que efectivamente los preparados LSI pueden contribuir a mantener el color de los vinos tintos..

Tabla 4.15. Valores medios del Tono (%) en los vinos elaborados en 2011

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	63,18	63,28	63,9	63,69	65,4	67,44
D2	63,18	63,59	64,12	65,92	66,44	66,76
DM1	63,18	62,44	63,87	64,9	66,67	68,61
DM2	63,18	62,62	62,91	63,41	64,65	65,76
B1	63,18	63,33	65,64	65,12	67,08	68,24
B2	63,18	63,44	64,52	65,2	65,9	67,47
A	63,18	63,97	63,54	63,4	65,13	67,32
B	63,18	64,05	63,68	63,55	65,13	67,17
C	63,18	63,55	63,62	63,65	65,22	67,13
D	63,18	63,71	63,84	63,79	65,16	67,86
E	63,18	63,4	63,55	63,71	64,8	66,61

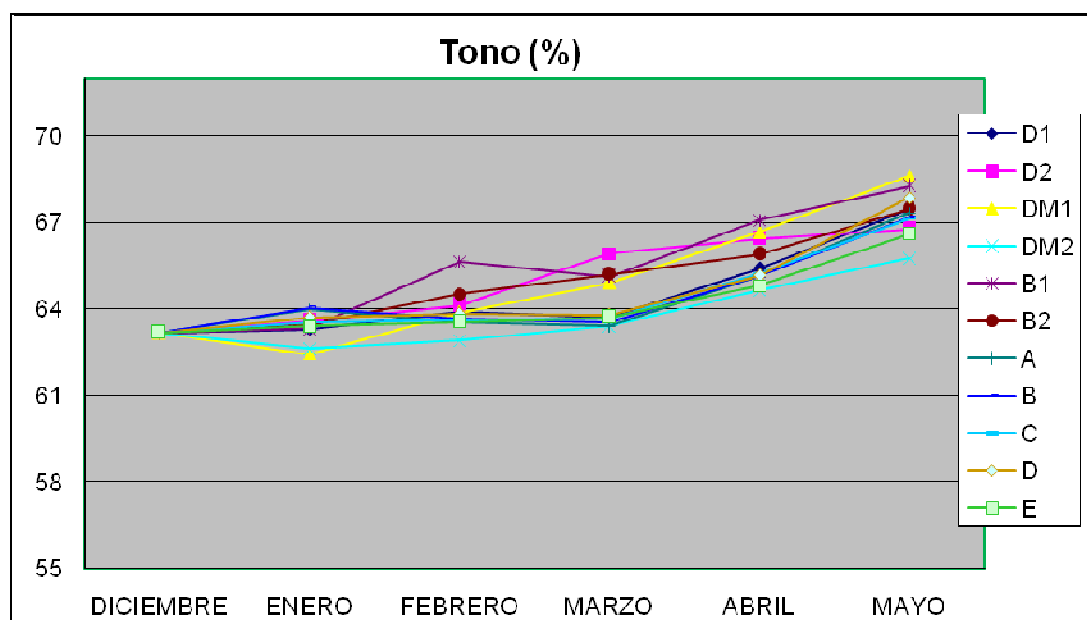


Figura 4.6. Evolución del Tono (%) en los vinos elaborados en 2011

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1.3. ÍNDICE DE IONIZACIÓN

El Índice de Ionización permite definir el porcentaje de antocianinas libres y combinadas que se encuentran en forma coloreada en el vino. Su valor para los vinos jóvenes oscila entre el 10 y el 30%, y se va incrementando a lo largo del envejecimiento, pudiendo alcanzar en vinos añejos valores del 80-90% (Somers y Evans, 1977).

En la tabla 4.16 se recogen los valores medios del Índice de Ionización de los vinos de 2009 y su evolución se representa en la figura 4.7.

Tabla 4.16. Valores medios del Índice de Ionización (%) en los vinos elaborados en 2009

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	41,02	44,83	46,50	51,85	61,04	61,81
D2	41,02	44,75	49,51	48,14	57,81	62,48
DM1	41,02	51,06	55,60	59,36	62,75	67,66
DM2	41,02	49,68	55,44	56,80	62,74	68,43
B1	41,02	43,45	47,23	49,18	56,75	59,18
B2	41,02	45,11	51,56	52,46	62,52	67,17
A	41,02	43,92	45,98	50,31	61,08	64,06
B	41,02	42,92	45,78	50,10	60,06	61,91
C	41,02	39,51	47,47	49,25	59,42	62,14
D	41,02	42,91	48,43	51,14	63,36	64,96
E	41,02	42,12	48,64	52,31	61,09	66,32

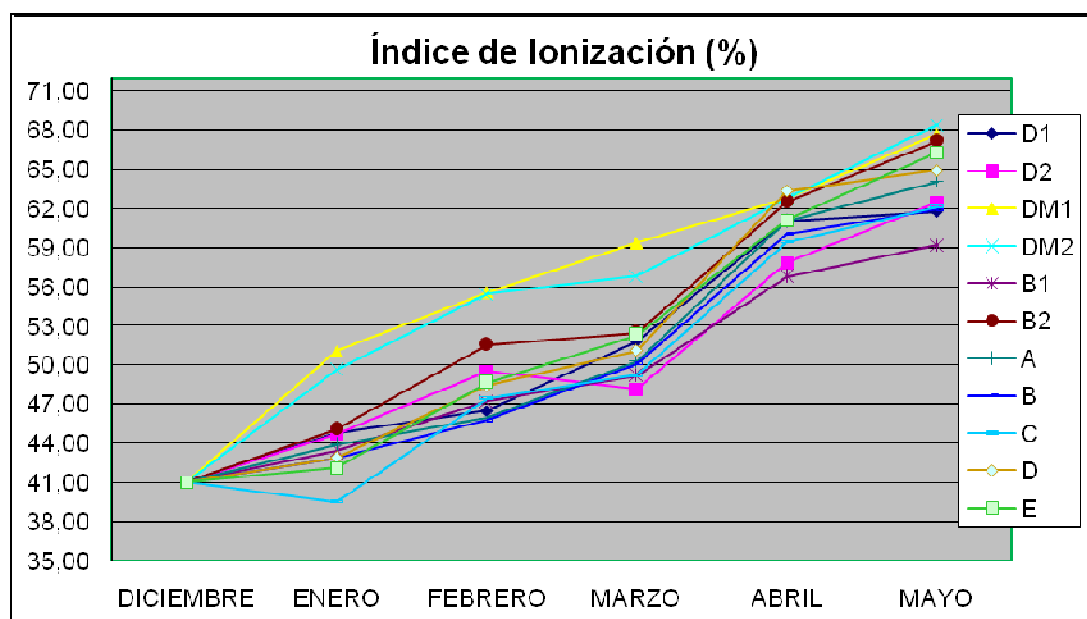


Figura 4.7. Evolución del Índice de Ionización (%) en los vinos elaborados en 2009

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El componente rojo del color, y por tanto el Índice de Ionización, va aumentando durante la crianza de los vinos, a medida que se forman pigmentos de color rojo de tipo tanino-antociano o antociano-antociano. El incremento es continuo y proporcionado a lo largo de la conservación. De todos los ensayos estudiados, son los vinos microoxigenados con y sin lías, y los de bodega con lías, los que presentan la mayor ionización de sus compuestos coloreados, no aportando un efecto evidente la conservación con preparados LSI.

Es de destacar que el incremento observado en el grado de ionización de los antocianos no se traduce en un aumento de la Intensidad Colorante, pero sí en un menor Tono, ya que en este caso el componente rojo tendrá un mayor peso frente al amarillo.

En la tabla 4.17 se recogen los valores medios del Índice de Ionización de los vinos de 2010 y su evolución se representa en la figura 4.8.

Tabla 4.17. Valores medios del Índice de Ionización (%) en los vinos elaborados en 2010

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	22,53	25,95	26,75	31,23	40,29	46,36
D2	22,53	26,27	26,67	35,48	39,04	46,55
DM1	22,53	25,05	28,19	33,89	40,42	46,95
DM2	22,53	26,38	26,16	27,3	39,56	46,82
B1	22,53	25,13	24,87	28,33	39,9	46,48
B2	22,53	27,27	28,89	34,6	42,8	46,94
A	22,53	24,04	25,09	29,16	39,13	44,1
B	22,53	24,68	27,21	30,26	39,6	43,94
C	22,53	25,12	25,27	29,65	39,97	44,29
D	22,53	25,36	25,98	28,72	39,21	44,71
E	22,53	25,6	27,42	29,11	38,89	43,67

Vemos que el Índice de Ionización aumenta muy lentamente al principio, a medida que empiezan a polimerizarse los taninos con los antocianos potenciando la aparición del color rojo y disminuyendo el azul (Feuillat., 1999; Valls, 2000). A diferencia de lo observado en los vinos de 2009, las diferencias entre vinos son pequeñas, pero se pueden establecer dos tendencias, siendo los vinos con LSI los de valores más bajos,

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

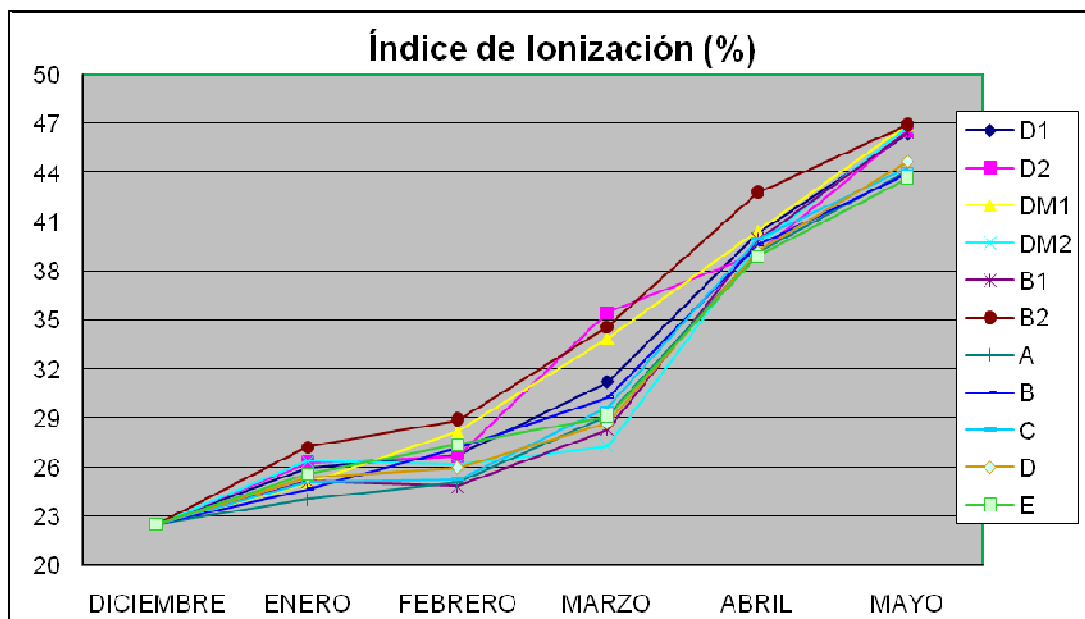


Figura 4.8. Evolución del Índice de Ionización (%) en los vinos elaborados en 2010

En la tabla 4.18 se recogen los valores medios del Índice de Ionización de los vinos de 2011 y su evolución se representa en la figura 4.9.

Tabla 4.18. Valores medios del Índice de Ionización (%) en los vinos elaborados en 2011

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	26,74	29,95	34,75	36,23	42,29	48,66
D2	26,74	30,27	33,67	39,48	43,04	50,85
DM1	26,74	29,05	35,19	37,89	44,42	51,25
DM2	26,74	30,38	35,16	38,3	43,56	51,12
B1	26,74	29,13	32,87	39,33	43,9	50,78
B2	26,74	31,27	35,89	38,6	46,8	51,24
A	26,74	28,04	32,09	36,16	43,13	48,4
B	26,74	28,68	34,21	35,26	43,6	48,24
C	26,74	29,12	32,27	33,65	43,97	48,59
D	26,74	29,36	32,98	35,72	43,21	49,01
E	26,74	29,6	34,42	36,11	42,89	47,97

También observamos este año un paulatino incremento del Índice de Ionización, que se mantiene en valores ligeramente inferiores en los vinos testigo y los adicionados con preparados LSI, y que adquiere un valor ligeramente superior en los vinos microoxigenados y en los de barricas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

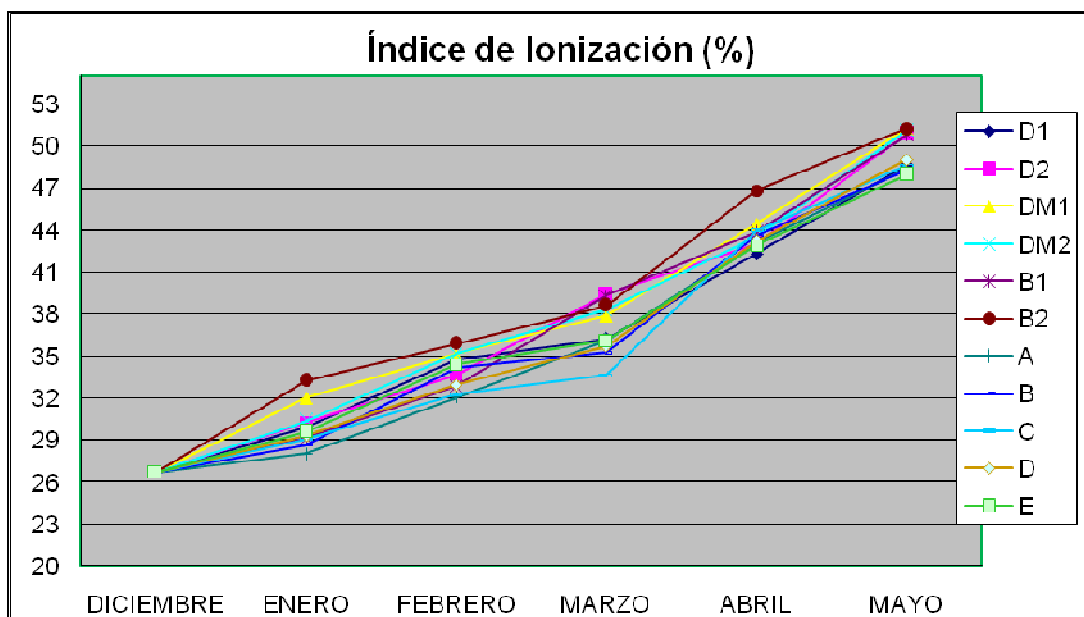


Figura 4.9. Evolución del Índice de Ionización (%) en los vinos elaborados en 2011

4.3.2. EVOLUCIÓN DE LOS PARÁMETROS RELACIONADOS CON LA CONCENTRACIÓN Y ESTADO DE LOS ANTOCIANOS

La concentración de antocianos en los vinos es muy importante por ser estos compuestos los responsables del color. Los antocianos son compuestos muy inestables cuando se encuentran en forma libre, ya que pueden sufrir degradaciones y oxidaciones por contacto con el oxígeno y por la presencia de luz. Las temperaturas elevadas favorecen esta degradación. La consecuencia de la degradación de los antocianos es una pérdida irreparable del color de los vinos. Por lo tanto, para reducir esta pérdida hay que estimular las reacciones de combinación de los antocianos con otras estructuras, evitar una excesiva oxidación, y mantener el vino a temperaturas moderadas y protegido de la luz (Zamora, 2003).

Por tanto, un paso necesario para la estabilización de los vinos es la combinación de los antocianos con otras estructuras que le den estabilidad. En la uva los antocianos se encuentran mayoritariamente libres, y durante la vinificación se combinan mediante reacciones de copigmentación y polimerización con otros compuestos, principalmente taninos, y son precisamente las condensaciones entre antocianos y taninos las que nos permiten estabilizar el color y reducir la astringencia de los taninos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este trabajo se ha estudiado a lo largo de la conservación, la concentración de antocianos totales, la de los antocianos pormenorizados, y sus fracciones copigmentadas, libres y polimerizadas.

4.3.2.1. ANTOCIANOS TOTALES

En la tabla 4.19 se recogen los valores medios de la concentración de antocianos de los vinos de 2009 y su evolución se representa en la figura 4.10.

Tabla 4.19. Valores medios de la concentración de antocianos (mg/L) en los vinos de 2009

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	448,26	342,16	319,01	287,04	272,2	240,34
D2	448,26	363,36	339,85	316	278,75	244,54
DM1	448,26	322,23	297,35	283,49	276,43	272,16
DM2	448,26	345,09	319,68	298,77	283,38	268,65
B1	448,26	407,54	394,7	360,48	333,65	298,45
B2	448,26	398,21	378,21	326,97	304,74	277,78
A	448,26	417,38	376,99	343,84	304,02	261,87
B	448,26	421,66	394,92	357,87	321,16	273,91
C	448,26	422,04	397,95	351,08	284,53	254,47
D	448,26	434,07	413,21	358,11	312,86	267,09
E	448,26	437,87	418,39	365,8	321,13	283,75

Se observa un descenso muy acusado de los antocianos totales de los vinos sometidos a los diferentes tratamientos, siendo este descenso más acusado en los vinos conservados en depósito con lías y en los vinos testigo. Los vinos conservados con lías sufren un descenso más importante los primeros meses, quizás por absorción de los antocianos en la superficie celular de las levaduras (Guadalupe, 2010) pero en los últimos meses el descenso es menor que en los testigos. La disminución de la concentración de antocianos es paralela a la disminución del color observada durante la conservación de estos vinos. De hecho podemos correlacionar estos datos con los obtenidos al evaluar la intensidad colorante de los vinos. Es de destacar la buena evolución de la concentración de antocianos observada en los vinos conservados en barrica, así como en los vinos tratados con algunos derivados de levadura

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

seca inactiva. En este sentido, (Oberholster, 2015), obtienen unos resultados similares en un ensayo con crianza sobre lías.

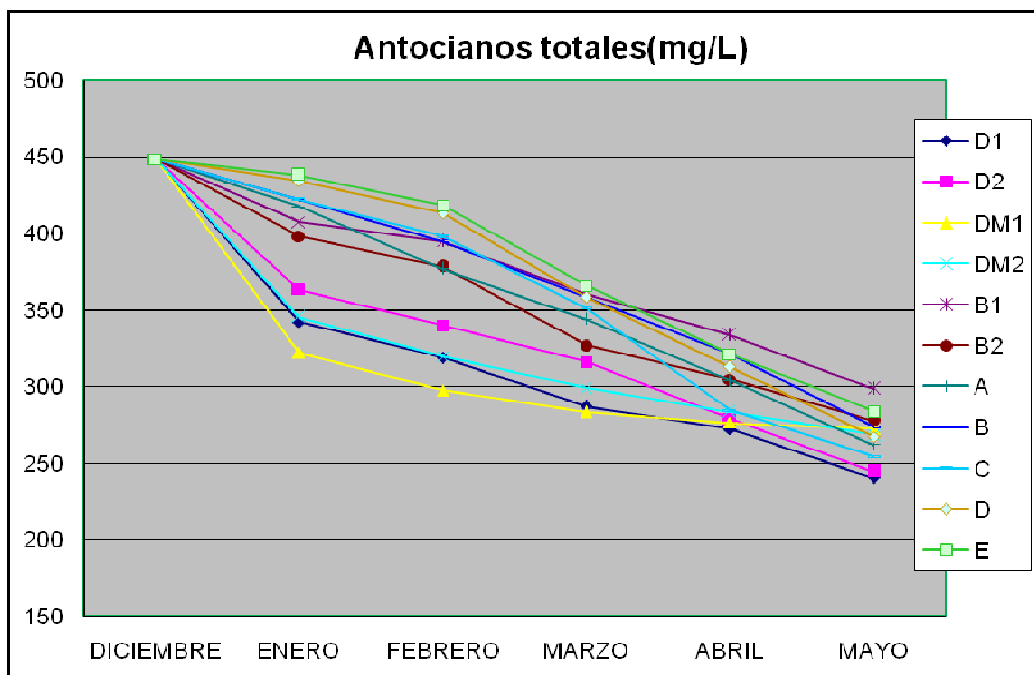


Figura 4.10. Evolución de la concentración de antocianos en los vinos de 2009

En la tabla 4.20 se recogen los valores medios de la concentración de antocianos de los vinos de 2010 y su evolución se representa en la figura 4.11.

Tabla 4.20. Valores medios de la concentración de antocianos (mg/L) en los vinos de 2010

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	498,26	479,07	464,59	461,16	431,22	407,32
D2	498,26	485,45	470,53	458,85	435,73	412,92
DM1	498,26	472,50	473,76	468,98	441,57	425,02
DM2	498,26	482,49	478,81	463,80	450,1	418,54
B1	498,26	456,92	455,64	463,20	443,33	439,53
B2	498,26	483,41	487,37	470,71	443,69	427,17
A	498,26	467,85	466,25	462,91	441,04	415,77
B	498,26	471,99	468,21	461,83	455,49	441,68
C	498,26	478,34	465,88	444,53	410,58	402,54
D	498,26	470,95	460,21	455,90	412,75	397,62
E	498,26	460,35	454,51	448,83	443,08	438,14

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

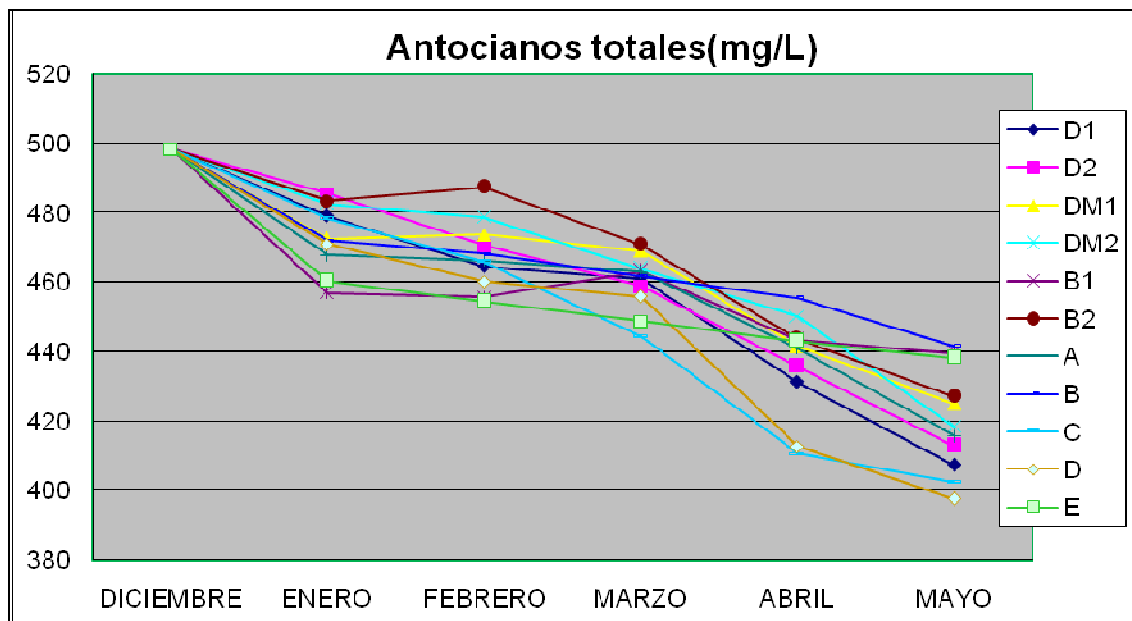


Figura 4.11. Evolución de la concentración de antocianos (m/L) en los vinos elaborados en 2010

Podemos observar un descenso de la concentración de antocianos a lo largo de la conservación, que va a ser responsable en parte de la disminución del color observada anteriormente. Vemos que el descenso en la concentración de antocianos es más elevado en los vinos testigo y en los tratados con preparados C y D. Los vinos conservados en barrica y los tratados con el extracto de levadura B, son los que menores pérdidas sufren a lo largo del proceso de conservación, situándose el resto de los vinos en una posición intermedia entre ellos.

En la Tabla 4.21 se puede observar la evolución de los antocianos totales en los vinos elaborados en 2011, y en la figura 4.12 su representación gráfica.

Al igual que observamos los años anteriores, la mayor concentración de antocianos se encuentra en los vinos de barrica y en los microoxigenados, siendo ligeramente inferiores cuando se conservan en barrica con lías o en microoxigenación con lías, debido probablemente al efecto de adsorción provocado por las lías (Fernández de Simón, 2003; Guadalupe, 2008). A pesar de ello, tanto en los vinos conservados con lías como en los adicionados con LSI, la pérdida de antocianos es menor que en los vinos testigo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.21. Valores medios de la concentración de antocianos (mg/L) en los vinos de 2011

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	495,43	445,36	419,2	398,21	364,55	349,72
D2	495,43	468,1	444,47	411,06	397,54	382,35
DM1	495,43	470,23	464,24	419,83	413,38	400,43
DM2	495,43	462,37	443,2	428,69	402,9	395,43
B1	495,43	470,59	452,99	443,13	413,04	410,43
B2	495,43	477,29	468,54	430,28	401,07	393,45
A	495,43	453,39	429,39	406,77	373,38	369,65
B	495,43	463,92	429,72	408,82	382,34	376,67
C	495,43	461,5	442,58	427,03	407,73	391,22
D	495,43	461,02	443,22	437,72	415,29	388,17
E	495,43	460,18	431,94	411,93	388,36	382,9

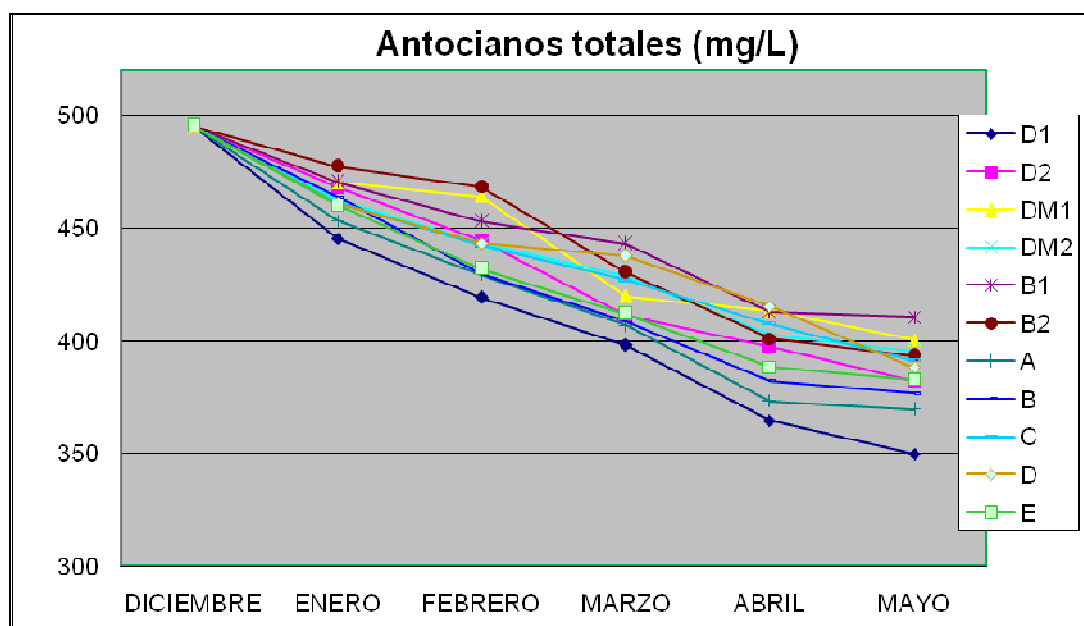


Figura 4.12. Evolución de la concentración de antocianos en los vinos de 2011

4.3.2.2. ANTOCIANOS PORMENORIZADOS

Las variedades de uva tintas, tienen alto porcentaje de antocianos trihidroxilados: delphinidina-3-glucósido, petunidina-3-glucósido y malvidina-3-glucósido (Fernández-López, en 1998). Muchos estudios demuestran que en la uva, el monoglucósido más abundante es la malvidina-3-glucósido (García-Benitez, 2002; Rio-Segadet, 2008). En cambio, la cianidina-3-

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

glucósido es el antociano que se encuentra en menor proporción en la uva tinta (González-Neves, 2001). El antociano monomérico en importancia después de la malvidina-3-glucósido es la malvidina acetato (Fanzone, 2012). La cuantificación de los antocianos pormenorizados se estableció a partir de la recta patrón construida con clorhidrato de malvidina-3-glucósido, por lo que los resultados se expresan en mg/L de malvidina-3-glucósido.

En las tablas 4.22 a 4.29 se reflejan los resultados obtenidos para los antocianos pormenorizados glucosilados delphinidina-3-glucósido, cianidina-3-glucósido, petunidina-3-glucósido, peonidina-3-glucósido, malvidina-3-glucósido, malvidina-3-acetilglucosido y malvidina-3-glu-4vinilfenol, y en las figuras 4.13 a 4.15 se muestra la evolución durante la conservación de los vinos de 2009.

Todos los antocianos glucosilados disminuyen su concentración con el tiempo de conservación al igual que le ocurría a la concentración de antocianos totales. El compuesto malvidina-3-acetil-glucósido, es el más abundante de los derivados acetilados (Boido, 2006) y su concentración aumenta con el tiempo (Hayasaka, 2002; Wang, 2003; Mateus, 2002; Asenstorfer, 2001). El compuesto, malvidina-3-glucósido-4-vinilfenol, aumenta con el tiempo de conservación, se forma por la reacción del antociano malvidina-3-glu con vinilfenol, el cual aparece en los vinos por descarboxilación de los ácidos cinámicos y benzoicos y pero es más abundante si la madera sufre un proceso de tostado, por lo que en los ensayos en los que interviene la barrica será superior; viniéndose incrementado a lo largo del tiempo.

Los resultados encontrados ratifican que se produce un incremento en el tiempo, sobre todo en los ensayos que tienen que ver con la microoxigenación y crianza en barrica. Sin embargo, se produce una pérdida de este compuesto cuando hay lías en el medio por adsorción de las mismas (Medina, 2005).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.22. Valores medios de la suma de antocianos pormenorizados glucosilados, malvidina-3-glu-4vinilfenol y malvidina-3-acetil-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2009

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	154,97	149,17	142,93	140,29	111,11	95,94
D2	154,97	156,37	142,62	141,31	106,14	90,09
DM1	154,97	151,54	138,07	138,29	102,62	78,84
DM2	154,97	154,69	138,13	141,62	102,42	83,8
B1	154,97	157,55	135,67	139,44	112,67	110,15
B2	154,97	157,93	141,41	137,23	110,07	108,32
A	154,97	158,41	145,28	138,53	104,75	106,67
B	154,97	152,33	144,44	136,4	109,76	98,2
C	154,97	151,44	139,87	132,66	109,86	96,95
D	154,97	150,76	139,18	138,57	117,02	89,69
E	154,97	149,66	139,37	134,95	111,47	91,48

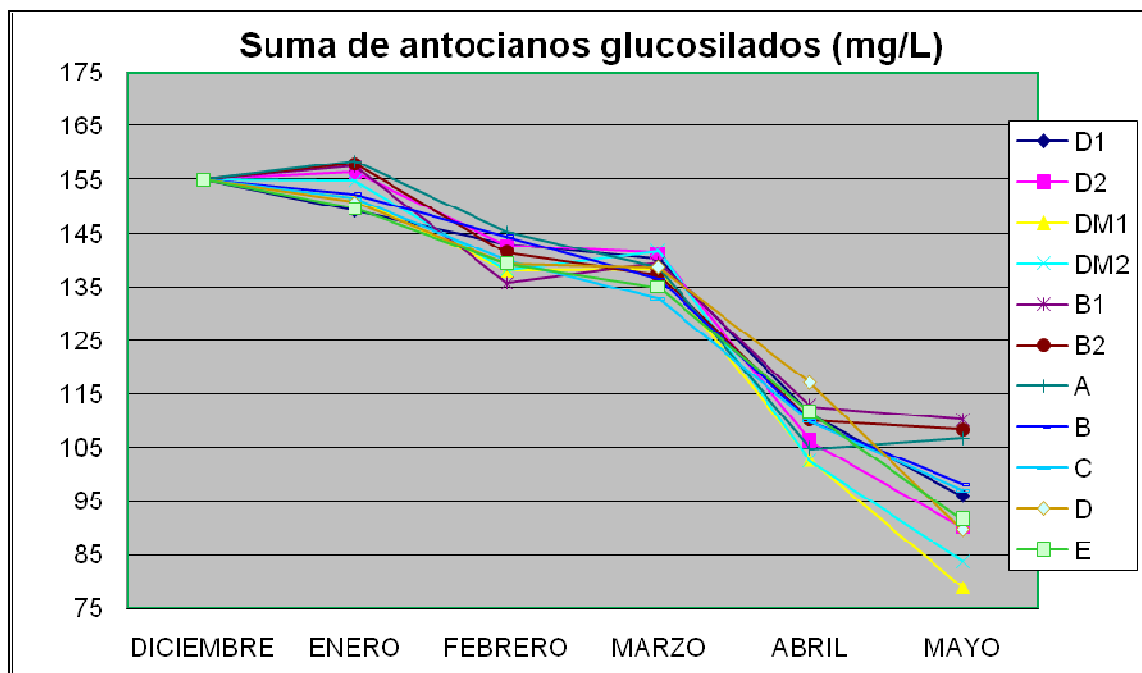


Figura 4.13. Evolución de la suma de antocianos pormenorizados glucosilados, malvidina-3-glu-4vinilfenol y malvidina-3-acetil-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2009

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.23. Valores medios de la concentración de Delfinidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2009.

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	22,96	18,98	17,67	15,14	14,65	13,67
D2	22,96	23,48	17,85	17,72	16,51	13,83
DM1	22,96	21,80	16,96	16,16	16,34	14,59
DM2	22,96	23,49	17,84	16,49	15,63	15,62
B1	22,96	19,99	17,85	15,73	16,34	13,83
B2	22,96	22,77	17,31	15,73	15,80	14,88
A	22,96	22,77	17,93	14,72	14,47	14,00
B	22,96	20,80	15,27	13,96	14,30	15,17
C	22,96	20,71	17,05	14,04	14,21	13,67
D	22,96	21,16	19,00	16,58	16,96	15,51
E	22,96	22,06	18,20	14,80	15,27	14,17

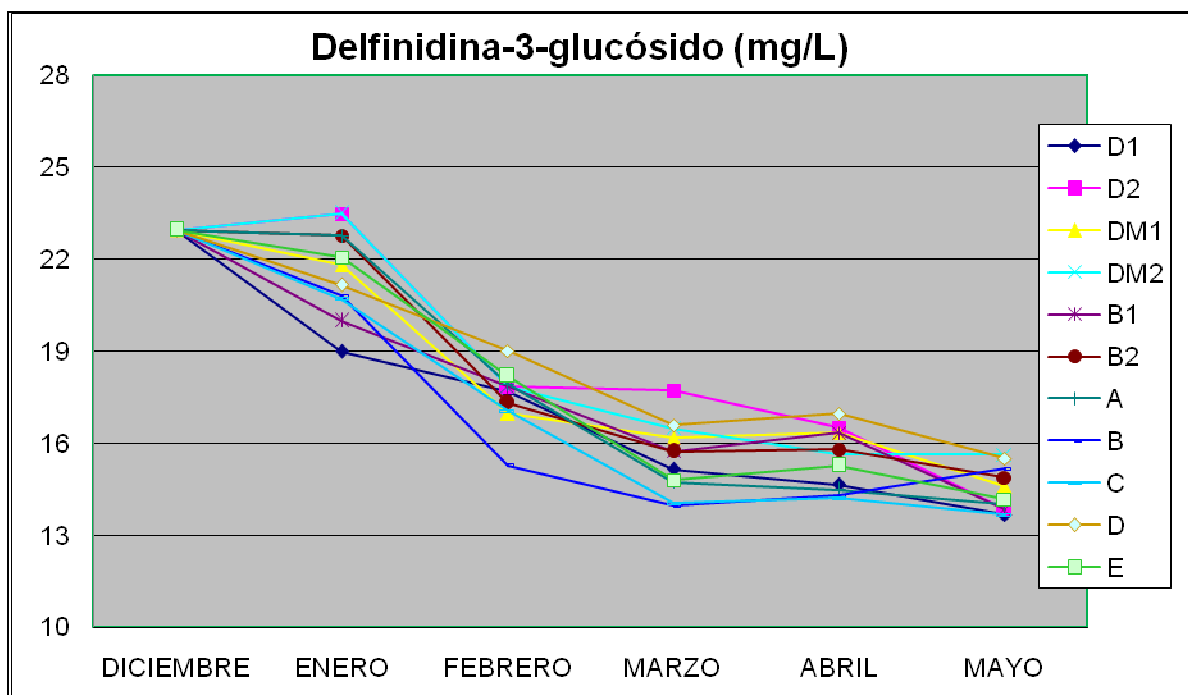


Figura 4.14. Evolución de la concentración de Delfinidina (mg/L de equivalentes de malvidina-glucosido) en los vinos elaborados en 2009

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.24. Valores medios de la concentración de Cianidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2009.

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	4,32	4,35	4,35	4,08	3,66	2,18
D2	4,32	4,84	3,49	3,59	2,25	n.d.
DM1	4,32	4,25	4,28	3,74	n.d.	n.d.
DM2	4,32	4,02	3,82	3,24	3,27	2,96
B1	4,32	4,91	3,12	3,24	3,44	3,35
B2	4,32	4,46	4,18	3,23	2,65	3,02
A	4,32	4,75	3,81	3,79	3,17	3,12
B	4,32	3,94	4,09	4,07	3,27	2,71
C	4,32	4,73	3,55	4,32	1,93	n.d.
D	4,32	4,96	3,37	4,55	3,26	2,78
E	4,32	4,37	3,37	3,91	3,09	2,86

Tabla 4.25. Valores medios de la concentración de Petunidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2009.

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	13,56	13,54	10,42	10,78	11,72	10,89
D2	13,56	13,36	11,42	13,07	12,43	12,59
DM1	13,56	13,10	12,66	12,85	9,75	9,16
DM2	13,56	13,11	12,43	11,99	9,89	8,68
B1	13,56	13,57	13,40	12,70	10,09	10,66
B2	13,56	13,93	13,16	12,93	9,50	10,96
A	13,56	13,46	13,06	12,07	11,30	11,40
B	13,56	13,02	13,17	13,63	10,92	10,01
C	13,56	13,40	13,39	12,08	10,48	11,10
D	13,56	13,59	12,97	13,08	9,94	11,14
E	13,56	13,38	12,24	13,06	11,99	10,27

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.26. Valores medios de la concentración de Peonidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2009.

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	20,87	19,20	18,97	18,51	10,98	10,12
D2	20,87	19,95	17,78	16,79	9,23	10,63
DM1	20,87	18,96	16,67	17,33	8,68	8,40
DM2	20,87	18,11	17,78	18,77	8,63	7,55
B1	20,87	20,04	17,53	18,17	11,45	11,31
B2	20,87	19,15	18,12	18,67	9,38	10,91
A	20,87	18,11	19,74	17,22	10,92	10,86
B	20,87	17,61	19,11	16,15	10,41	10,48
C	20,87	17,18	18,08	16,79	11,32	9,48
D	20,87	16,26	19,23	15,03	11,08	9,40
E	20,87	16,10	18,97	14,19	10,00	9,18

Tabla 4.27. Valores medios de la concentración de Malvidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2009.

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	81,33	77,54	76,76	75,03	47,72	50,09
D2	81,33	78,67	75,72	68,65	42,88	41,17
DM1	81,33	77,02	74,43	67,21	42,41	36,34
DM2	81,33	79,88	70,04	69,08	41,68	37,86
B1	81,33	79,57	67,16	67,21	40,36	55,49
B2	81,33	79,69	73,20	65,97	41,95	54,80
A	81,33	83,60	73,88	70,44	41,03	54,26
B	81,33	82,55	79,65	68,17	46,96	49,71
C	81,33	79,89	73,97	67,39	49,05	50,17
D	81,33	80,14	69,61	69,31	51,14	44,13
E	81,33	79,27	70,32	69,13	49,55	44,81

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

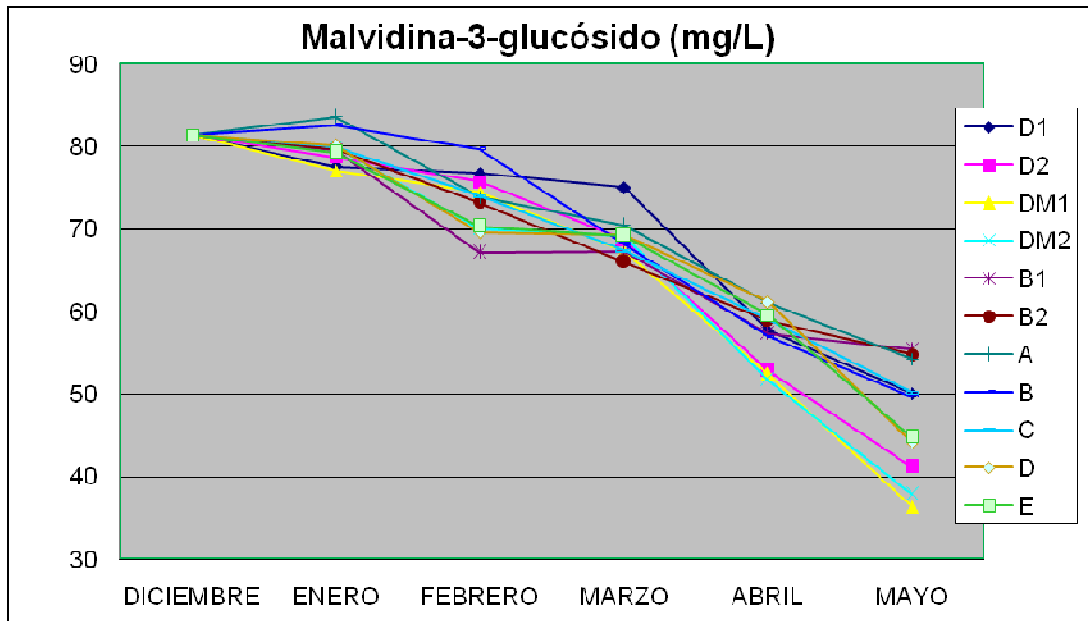


Figura 4.15. Evolución de la concentración de Malvidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2009

Tabla 4.28. Valores medios de la concentración de Malvidina-3-acetil-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2009

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	7,36	8,65	7,59	7,91	9,46	8,72
D2	7,36	9,28	8,28	9,46	10,64	10,92
DM1	7,36	10,08	6,67	9,53	10,48	10,14
DM2	7,36	9,48	7,96	8,91	11,30	10,38
B1	7,36	11,21	7,17	9,24	10,13	11,49
B2	7,36	8,98	6,21	8,74	8,79	10,30
A	7,36	8,07	7,17	9,35	9,44	10,50
B	7,36	8,58	5,65	8,35	10,29	10,83
C	7,36	9,29	6,08	7,68	10,36	10,63
D	7,36	8,49	6,75	7,93	8,72	10,94
E	7,36	8,49	7,59	7,10	10,29	11,16

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.29. Valores medios de la concentración de Malvidina-3-glu-4vinilfenol (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2009

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	4,57	6,90	7,16	8,85	12,91	13,94
D2	4,57	6,79	8,09	12,04	12,20	14,78
DM1	4,57	6,31	6,40	11,46	14,95	14,81
DM2	4,57	6,60	8,26	13,14	12,04	16,37
B1	4,57	8,25	9,44	13,14	10,87	17,86
B2	4,57	8,95	9,22	11,96	11,93	18,34
A	4,57	7,64	9,69	10,94	12,42	16,53
B	4,57	5,82	7,50	12,06	13,61	14,46
C	4,57	6,25	7,75	10,36	12,51	15,58
D	4,57	6,17	8,26	12,09	15,92	11,30
E	4,57	5,99	8,68	12,75	11,28	13,19

En las tablas 4.30 a 4.37 se reflejan los resultados obtenidos para los antocianos pormenorizados en los vinos del año 2010, y en las figuras 4.16 y 4.17 se muestra su evolución de la suma de antocianos pormenorizados y de la Malvidina-3-glucósido durante la conservación de los vinos de 2010.

Tabla 4.30. Valores medios de la concentración de antocianos pormenorizados glucosilados, Malvidina-3-glu-4vinilfenol y Malvidina-3-Acetil-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2010.

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	170,70	155,33	151,05	148,26	116,50	113,99
D2	170,70	163,43	151,76	150,61	112,62	109,87
DM1	170,70	156,53	151,12	147,38	109,35	98,53
DM2	170,70	162,10	146,87	150,89	107,69	103,38
B1	170,70	162,78	145,04	152,27	108,10	129,81
B2	170,70	163,23	155,26	145,90	103,91	128,95
A	170,70	166,93	153,55	149,32	106,67	124,57
B	170,70	157,37	153,13	148,09	115,31	118,25
C	170,70	155,83	147,97	144,88	113,64	119,85
D	170,70	156,87	143,67	150,88	123,88	110,27
E	170,70	156,62	141,42	148,62	117,48	108,37

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

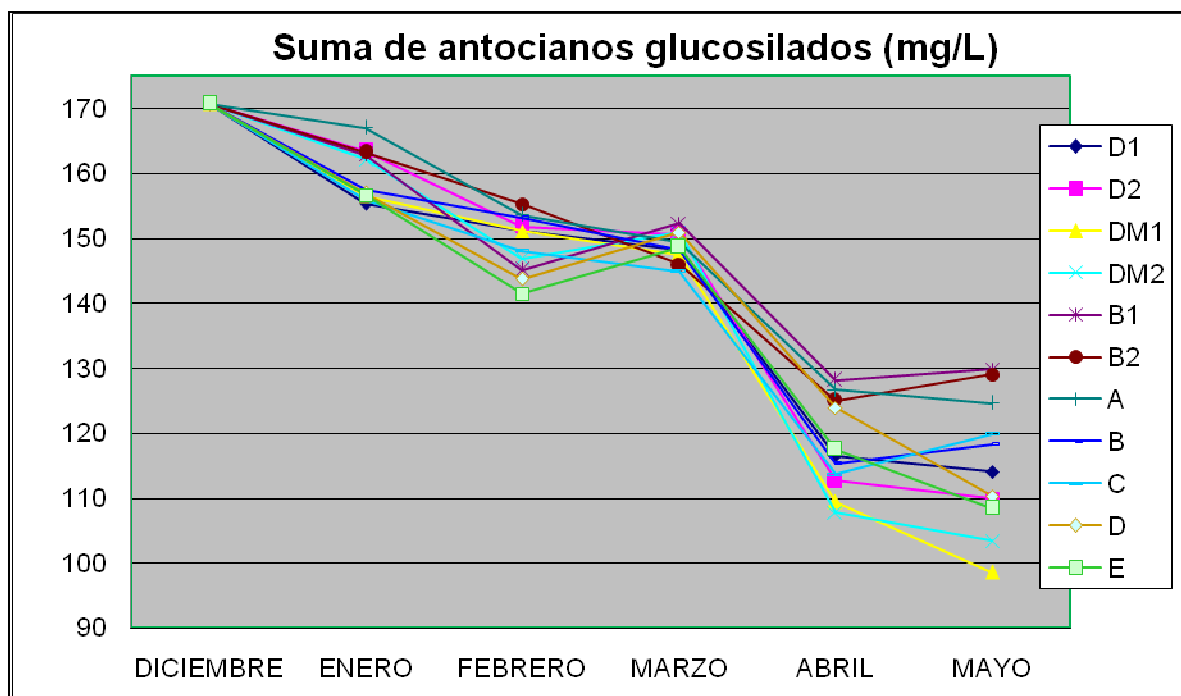


Figura 4.16. Evolución de la suma de antocianos pormenorizados glucosilados, malvidina-3-glu-4vinilfenol y malvidina-3-acetil-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2010

Tabla 4.31. Valores medios de la concentración de Delfinidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2010

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	24,93	19,27	18,11	16,29	15,02	14,83
D2	24,93	23,83	18,29	19,07	16,93	15,02
DM1	24,93	21,11	17,38	17,38	16,75	15,84
DM2	24,93	23,84	18,29	17,75	16,02	16,95
B1	24,93	20,29	18,29	16,93	16,74	15,02
B2	24,93	23,11	17,75	16,93	16,20	16,15
A	24,93	23,11	18,38	15,83	14,83	15,20
B	24,93	21,11	15,65	15,02	14,65	16,47
C	24,93	21,02	17,47	15,11	14,56	14,83
D	24,93	21,48	19,47	17,84	17,38	16,84
E	24,93	22,39	18,66	15,93	15,65	15,38

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.32. Valores medios de la concentración de Cianidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2010

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	4,71	4,46	4,46	4,47	3,55	2,23
D2	4,71	4,74	3,58	3,71	2,56	1,80
DM1	4,71	5,66	4,39	4,10	2,01	1,59
DM2	4,71	4,82	3,91	3,55	3,56	3,50
B1	4,71	4,91	3,20	3,55	3,75	3,60
B2	4,71	4,47	4,29	3,54	2,89	3,25
A	4,71	4,86	3,29	4,26	3,46	3,46
B	4,71	3,94	4,20	4,46	3,46	2,91
C	4,71	4,48	3,64	4,73	0,00	3,00
D	4,71	4,97	3,45	4,99	3,55	3,09
E	4,71	4,38	3,46	4,29	3,37	3,19

Tabla 4.33. Valores medios de la concentración de Petunidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2010

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	16,15	13,92	11,47	11,38	12,01	11,39
D2	16,15	14,54	12,56	13,78	13,76	13,16
DM1	16,15	14,28	13,92	13,56	10,00	9,58
DM2	16,15	14,29	13,67	12,65	10,14	9,08
B1	16,15	15,77	14,74	16,56	10,34	12,19
B2	16,15	15,12	14,48	14,69	9,74	12,50
A	16,15	15,65	15,47	14,84	11,38	11,92
B	16,15	14,20	15,59	14,38	11,19	10,47
C	16,15	14,58	14,73	14,85	10,74	12,65
D	16,15	14,77	14,27	13,80	10,19	11,65
E	16,15	14,56	13,46	13,77	12,29	10,74

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.34. Valores medios de la concentración de Peonidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2010

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	21,60	20,84	20,68	20,12	11,92	10,77
D2	21,60	21,66	19,38	20,42	10,02	11,43
DM1	21,60	20,48	20,57	19,93	9,42	9,03
DM2	21,60	19,66	19,38	21,49	9,36	8,12
B1	21,60	21,76	18,56	19,76	12,42	12,16
B2	21,60	20,68	19,76	20,29	9,10	11,73
A	21,60	19,66	18,77	21,45	10,77	10,60
B	21,60	19,12	17,50	21,86	11,29	11,27
C	21,60	18,65	18,30	19,66	12,29	10,19
D	21,60	17,65	16,38	20,79	13,11	10,11
E	21,60	17,47	15,47	20,62	10,86	9,87

Tabla 4.35. Valores medios de la concentración de Malvidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2010

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	88,65	81,54	79,99	76,9	51,97	53,1
D2	88,65	82,72	78,9	70,36	46,7	43,64
DM1	88,65	80,99	77,56	68,89	46,19	38,52
DM2	88,65	83,99	72,98	70,8	45,39	40,13
B1	88,65	83,67	69,98	68,89	53,95	58,82
B2	88,65	83,79	76,28	67,61	58,87	58,08
A	88,65	87,91	76,99	72,19	54,68	57,51
B	88,65	86,81	82,99	69,87	51,14	52,69
C	88,65	84	77,08	69,07	53,42	54,24
D	88,65	84,27	72,54	71,04	55,69	46,77
E	88,65	83,36	73,27	70,86	53,96	47,5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

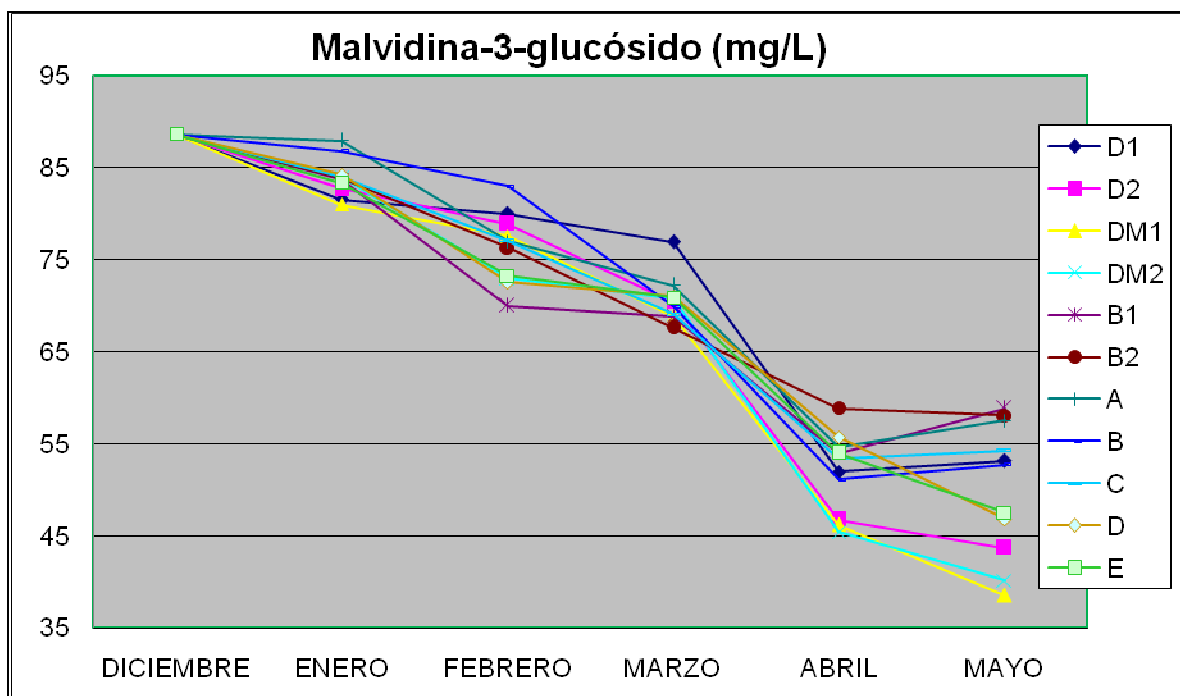


Figura 4.17. Evolución de la Malvidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2010

Tabla 4.36. Valores medios de la concentración de Malvidina-3-Acetil-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2010

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	9,18	8,19	8,62	9,56	10,29	9,56
D2	9,18	8,93	10,31	10,26	11,57	11,96
DM1	9,18	7,19	10,38	11,14	11,39	11,10
DM2	9,18	8,58	9,71	10,47	12,29	11,38
B1	9,18	7,73	10,07	12,39	11,01	12,59
B2	9,18	6,69	9,52	9,92	9,56	11,28
A	9,18	7,74	10,19	8,92	10,27	11,50
B	9,18	6,10	9,10	9,48	11,19	11,87
C	9,18	6,55	8,37	10,27	11,27	11,65
D	9,18	7,28	8,65	9,37	9,48	11,98
E	9,18	8,19	7,74	9,38	11,19	10,23

El compuesto malvidina-3-acetil-glucósido aumenta durante la conservación de los vinos, tal como ha sido previamente descrito por numerosos autores:

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.37. Valores medios de la concentración de Malvidina-3-glu-4vinilfenol (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2010

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	5,48	7,12	7,74	9,56	11,74	12,12
D2	5,48	7,01	8,74	13,00	11,09	12,85
DM1	5,48	6,83	6,92	12,38	13,60	12,87
DM2	5,48	6,92	8,92	14,20	10,94	14,23
B1	5,48	8,65	10,19	14,20	9,88	15,44
B2	5,48	9,37	13,20	12,92	10,75	15,94
A	5,48	8,01	10,47	11,82	11,29	14,38
B	5,48	6,10	8,10	13,02	12,38	12,58
C	5,48	6,55	8,37	11,19	11,38	13,29
D	5,48	6,46	8,92	13,05	14,47	9,83
E	5,48	6,28	9,37	13,77	10,16	11,47

En las tablas 4.38 a 4.45 se reflejan los resultados obtenidos para los antocianos pormenorizados en los vinos del año 2010, y en las figuras 4.18 y 4.19 se muestra su evolución durante la conservación de los vinos de 2011.

Tabla 4.38. Valores medios de la concentración de antocianos pormenorizados glucosilados, Malvidina-3-glu-4vinilfenol y Malvidina-3-Acetil-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2011

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	189,7	171,6	166,9	163,8	126,0	121,2
D2	189,7	181,3	162,8	166,1	113,7	140,1
DM1	189,7	170,8	171,0	160,3	118,6	94,5
DM2	189,7	178,1	161,1	165,6	113,3	110,4
B1	189,7	178,0	155,9	168,2	114,5	138,1
B2	189,7	179,2	170,1	155,1	111,8	136,3
A	189,7	181,9	168,3	162,6	119,0	135,6
B	189,7	171,5	167,5	161,2	128,4	129,2
C	189,7	170,9	161,5	158,1	125,3	131,5
D	189,7	168,1	157,0	163,2	137,7	117,0
E	189,7	170,9	155,3	163,2	128,9	119,6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

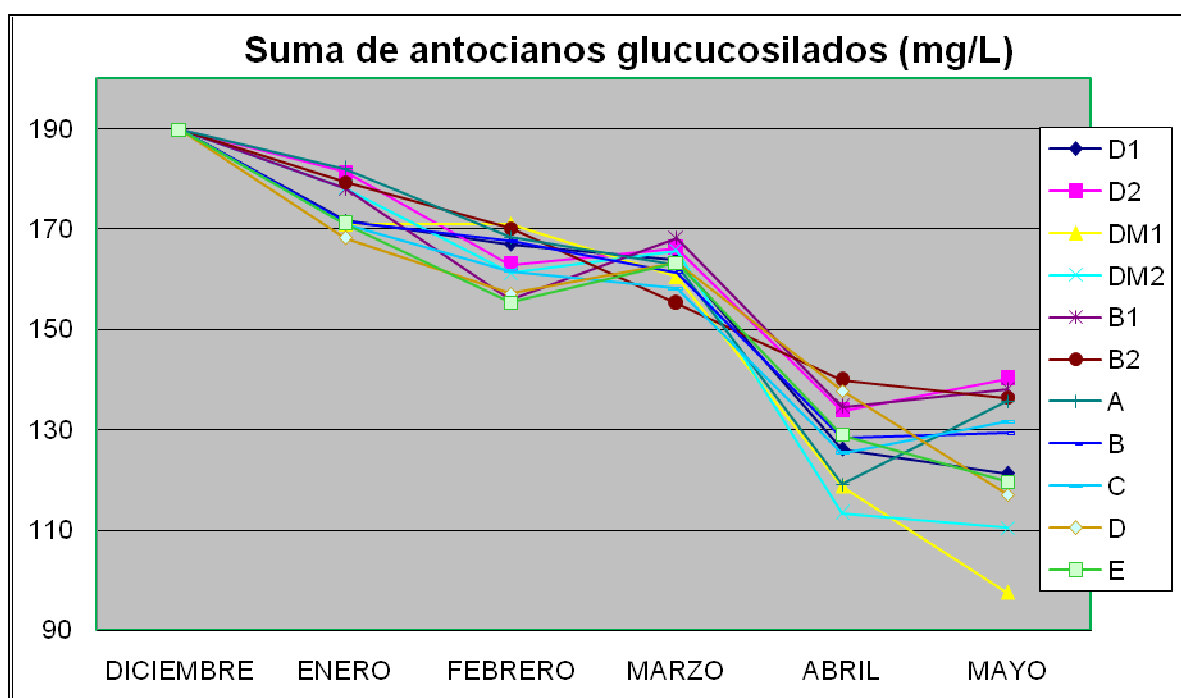


Figura 4.18. Evolución de la suma de antocianos pormenorizados glucosilados, malvidina-3-glu-4vinilfenol y malvidina-3-acetil-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2011

Tabla 4.39. Valores medios de la concentración de Delfinidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2011

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	27,8	21,0	21,0	17,9	16,5	16,3
D2	27,8	25,6	21,2	21,0	17,5	16,5
DM1	27,8	22,1	21,3	21,3	19,5	18,5
DM2	27,8	25,1	20,1	19,5	17,6	18,3
B1	27,8	22,3	21,2	18,6	17,3	16,5
B2	27,8	25,4	19,5	17,5	17,8	18,3
A	27,8	23,2	20,2	17,4	16,3	16,7
B	27,8	22,1	17,2	16,5	17,2	19,2
C	27,8	23,1	19,2	15,5	16,0	16,3
D	27,8	22,5	20,3	18,5	19,1	18,5
E	27,8	24,6	20,5	17,5	16,1	16,9

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.40. Valores medios de la concentración de Cianidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2011

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	5,1	4,9	4,9	4,8	3,9	n.d.
D2	5,1	5,1	n.d.	4,3	n.d.	n.d.
DM1	5,1	6,0	4,6	n.d.	0,0	n.d.
DM2	5,1	5,3	4,3	3,9	n.d.	n.d.
B1	5,1	5,4	n.d.	3,9	n.d.	n.d.
B2	5,1	4,8	4,6	n.d.	n.d.	n.d.
A	5,1	4,9	3,5	4,5	3,8	3,8
B	5,1	4,0	4,5	4,8	3,8	3,2
C	5,1	4,7	4,0	5,2	n.d.	3,3
D	5,1	4,8	3,9	5,2	3,9	3,4
E	5,1	4,7	3,8	4,7	3,7	3,5

Tabla 4.41. Valores medios de la concentración de Petunidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2011

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	17,6	15,3	12,6	12,5	13,2	12,5
D2	17,6	16,2	13,8	15,3	10,7	14,5
DM1	17,6	15,8	15,3	14,9	11,0	10,5
DM2	17,6	16,8	14,7	13,9	11,1	10,0
B1	17,6	17,0	16,2	18,2	11,4	14,5
B2	17,6	16,5	15,8	15,9	10,7	13,7
A	17,6	18,3	17,0	16,2	12,5	13,1
B	17,6	15,6	16,8	15,7	12,3	11,5
C	17,6	15,8	16,3	16,1	11,8	13,9
D	17,6	15,9	15,9	15,2	11,2	12,8
E	17,6	16,0	14,9	15,1	13,5	11,8

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.42. Valores medios de la concentración de Peonidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2011

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	23,7	22,9	22,5	22,0	12,0	11,7
D2	23,7	24,9	21,3	22,3	9,9	12,5
DM1	23,7	22,5	25,9	21,9	10,2	7,7
DM2	23,7	21,6	21,3	23,5	10,3	8,9
B1	23,7	23,8	20,4	21,6	12,5	13,4
B2	23,7	22,5	21,6	22,3	10,0	12,6
A	23,7	21,6	20,3	23,5	11,5	11,5
B	23,7	20,9	18,9	22,9	12,3	12,6
C	23,7	20,6	20,0	21,6	13,5	11,2
D	23,7	18,3	18,0	22,7	14,3	11,0
E	23,7	19,2	17,0	22,7	11,6	10,3

Tabla 4.43. Valores medios de la concentración de Malvidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2011

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	98,4	90,7	87,9	85,6	57,0	56,2
D2	98,4	92,0	85,6	77,3	50,2	69,9
DM1	98,4	89,0	84,9	76,8	50,8	31,3
DM2	98,4	92,3	80,2	77,8	49,8	44,1
B1	98,4	91,5	75,8	76,8	49,0	64,6
B2	98,4	92,3	83,6	74,3	49,1	63,8
A	98,4	96,6	84,6	78,2	50,2	63,2
B	98,4	95,5	91,2	76,8	56,2	56,8
C	98,4	92,3	83,6	75,9	58,7	59,6
D	98,4	91,5	79,6	77,0	60,1	50,3
E	98,4	90,5	80,3	77,9	59,3	52,2

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

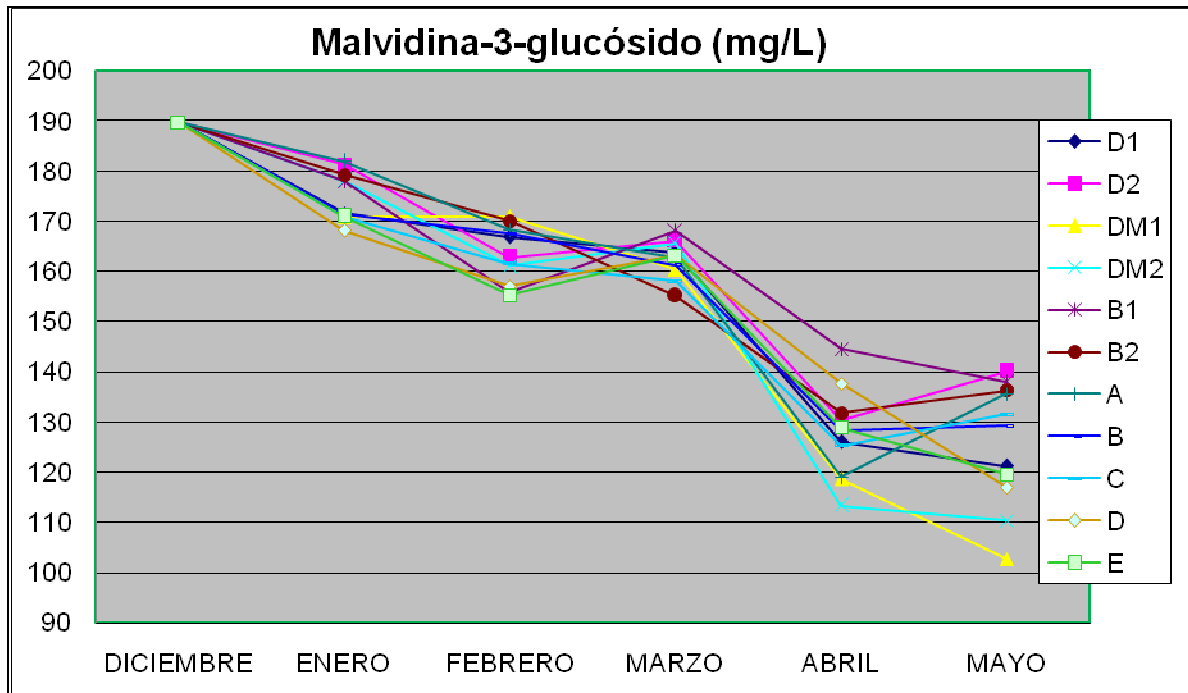


Figura 4.19. Evolución de la concentración de Malvidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2011

Tabla 4.44. Valores medios de la concentración de Malvidina-3-Acetil-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2011

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	9,9	9,0	9,5	10,5	10,5	11,2
D2	9,9	9,8	11,3	11,6	13,1	12,6
DM1	9,9	7,9	11,4	11,8	12,2	12,3
DM2	9,9	9,4	10,7	11,4	12,5	13,5
B1	9,9	8,5	11,1	13,5	13,5	12,1
B2	9,9	7,4	10,5	10,9	12,4	10,5
A	9,9	8,5	11,2	9,8	12,4	11,5
B	9,9	6,7	10,0	10,2	13,0	12,3
C	9,9	7,2	9,2	11,5	12,8	12,6
D	9,9	8,0	9,5	10,3	13,2	10,2
E	9,9	9,0	8,5	10,2	13,4	12,3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.45. Valores medios de la concentración de Malvidina-3-acetil-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2011

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	7,1	7,8	8,5	10,5	12,9	13,3
D2	7,1	7,7	9,6	14,3	12,2	14,1
DM1	7,1	7,5	7,6	13,6	14,9	14,1
DM2	7,1	7,6	9,8	15,6	12,0	15,6
B1	7,1	9,5	11,2	15,6	10,9	17,0
B2	7,1	10,3	14,5	14,2	11,8	17,4
A	7,1	8,8	11,5	13,0	12,3	15,8
B	7,1	6,7	8,9	14,3	13,6	13,6
C	7,1	7,2	9,2	12,3	12,5	14,6
D	7,1	7,1	9,8	14,3	15,9	10,8
E	7,1	6,9	10,3	15,1	11,3	12,6

4.3.2.3. FRACCIÓN DE ANTOCIANOS COPIGMENTADOS

Las medias del porcentaje de antocianos copigmentados en los vinos de 2009 se recogen en la tabla 4.46 y en la figura 4.14 se observa la representación gráfica de la evolución de estos vinos,

La copigmentación es un fenómeno que se observa durante la maduración de la uva y durante la fermentación, para disminuir por rotura de copigmentos cuando la concentración de alcohol es elevada en el medio (Hermosín, 2004), Durante la conservación de los vinos se produce una primera etapa de incremento de las reacciones de copigmentación. Estas reacciones son interesantes para una posterior estabilización de color, ya que aunque se van a romper, actúan de reservorio de los antocianos, impidiendo su oxidación y precipitación, dejándolos disponibles para posteriores reacciones de polimerización cuando las condiciones del medio ocasionen la rotura de copigmentos (Boulton, 2001).

En la tabla 4.46 se recogen los valores medios del porcentaje de antocianos copigmentados de los vinos de 2009 y su evolución se representa en la figura 4.20.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.46. Valores medios de los antocianos copigmentados (%) en los vinos de 2009

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	15,51	16,25	21,96	22,92	21,00	19,48
D2	15,51	18,62	26,78	27,19	24,01	12,30
DM1	15,51	17,42	26,21	27,33	25,48	16,11
DM2	15,51	17,41	26,83	27,60	25,47	15,09
B1	15,51	17,19	24,62	26,77	24,75	14,16
B2	15,51	19,87	28,93	29,55	27,82	14,80
A	15,51	21,94	20,99	23,12	21,55	15,10
B	15,51	18,62	20,11	22,11	20,72	14,66
C	15,51	17,37	24,55	26,09	24,35	16,95
D	15,51	17,51	27,80	26,13	24,08	16,17
E	15,51	16,56	27,26	25,66	23,38	16,89

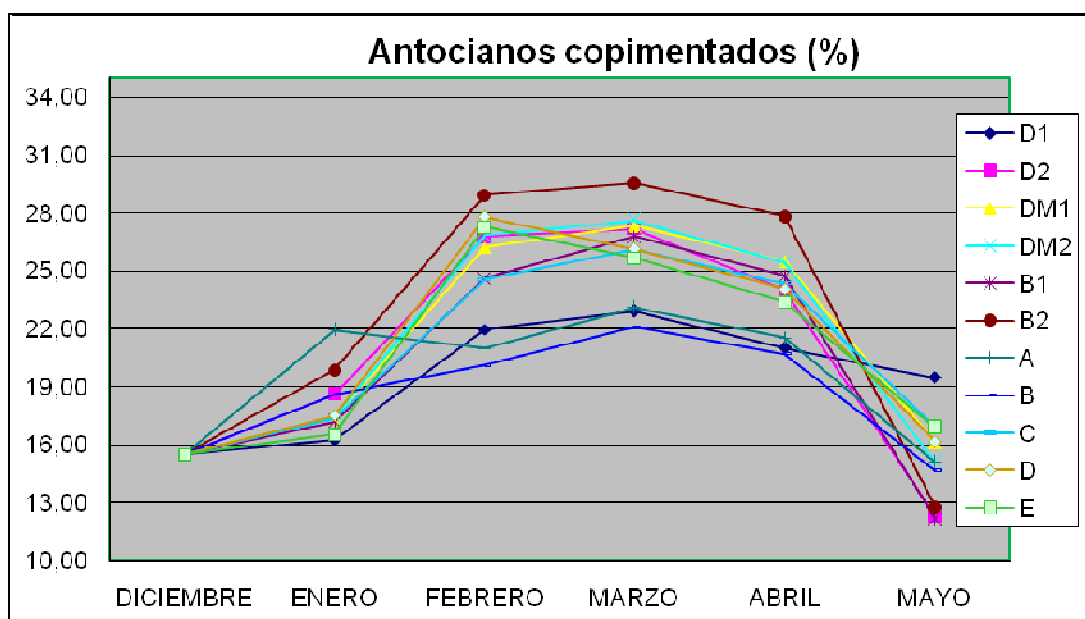


Figura 4.20. Evolución de los antocianos copigmentados(%) en los vinos elaborados en 2009

En la tabla 4.47 se recogen los valores medios del porcentaje de antocianos copigmentados de los vinos de 2010 y su evolución se representa en la figura 4.21.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.47. Valores medios de los antocianos copigmentados (%) en los vinos de 2010

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	8,88	12,25	17,46	19,21	19,21	14,54
D2	8,88	11,62	16,49	18,24	18,24	14,57
DM1	8,88	11,06	15,61	17,36	16,63	15,85
DM2	8,88	12,13	20,05	21,8	18,84	16,34
B1	8,88	11,41	23,3	24,05	24,05	17,37
B2	8,88	12,65	22,76	24,51	22,73	20,18
A	8,88	11,4	20,12	21,87	21,87	20,18
B	8,88	15,73	24,43	25,18	25,18	21,83
C	8,88	14,62	21,71	23,46	23,46	19,18
D	8,88	13,37	22,33	24,08	24,08	17,63
E	8,88	13,51	22,28	24,03	24,03	16,5

Se observa un incremento del porcentaje de antocianos copigmentados durante los primeros meses de conservación, más significativo en los vinos conservados en barricas. Entre los meses tercero y cuarto se estabilizan las reacciones de formación de complejos de copigmentación, complejos que comienzan a romperse a partir del cuarto mes, de forma más lenta en los vinos testigos y en los conservados en barricas. En los vinos microoxigenados el porcentaje de antocianos copigmentados es menor a lo largo de la conservación.

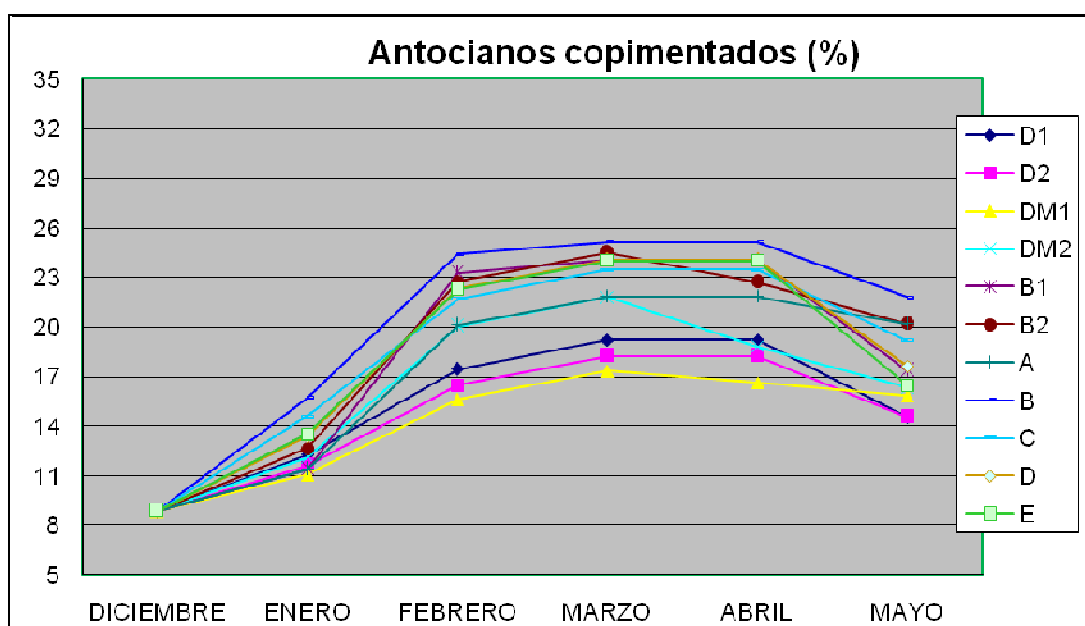


Figura 4.21. Evolución de los antocianos copigmentados (%) en los vinos elaborados en 2010

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 4.48 se recogen los valores medios del porcentaje de antocianos copigmentados de los vinos de 2011 y su evolución se representa en la figura 4.22.

Tabla 4.48. Valores medios de los antocianos copigmentados (%) en los vinos de 2011

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	22,91	26,83	18,67	16,60	16,21	14,80
D2	22,91	25,61	27,48	24,98	18,43	17,61
DM1	22,91	22,06	25,74	17,41	15,85	13,18
DM2	22,91	24,28	17,54	18,19	16,54	11,96
B1	22,91	22,15	21,47	21,93	19,33	16,57
B2	22,91	26,76	22,65	18,92	15,27	14,23
A	22,91	23,06	16,69	17,41	16,72	15,15
B	22,91	21,25	19,98	18,49	16,87	15,07
C	22,91	22,54	19,53	18,89	15,55	12,34
D	22,91	22,49	18,64	18,83	17,55	16,62
E	22,91	21,32	20,42	18,19	16,70	14,56

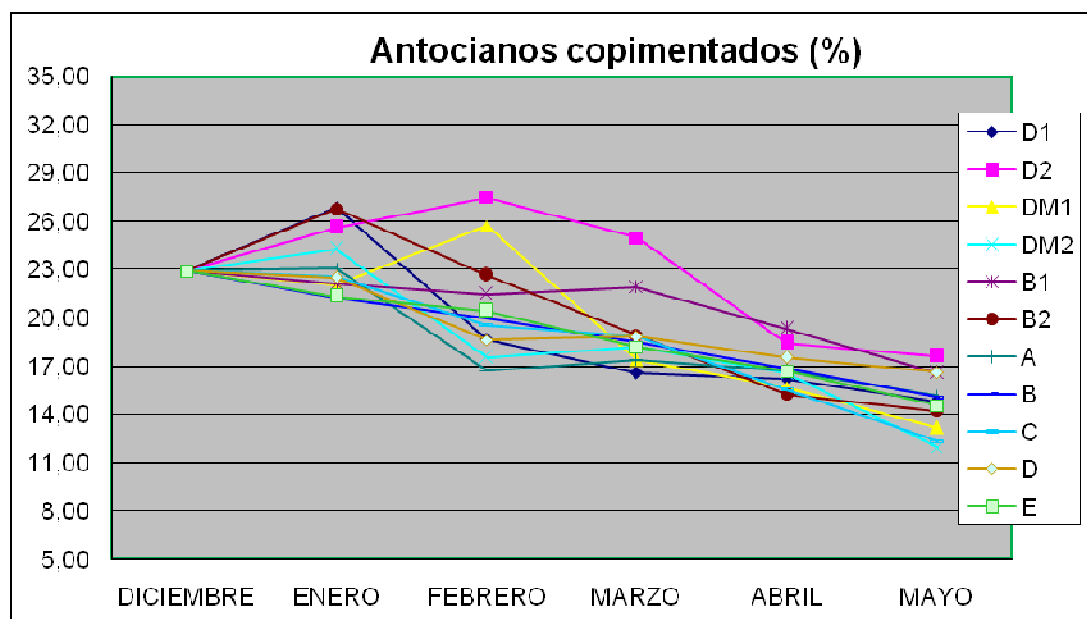


Figura 4.22. Evolución de los antocianos copigmentados (%) en los vinos elaborados en 2011

Se observa un ligero incremento del porcentaje de antocianos copigmentados durante el primer mes de 2011, incremento que es más significativo en el vino conservado en depósito con lías. A partir de este momento, los complejos de copigmentación empiezan a descender y entre los

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

meses quinto y sexto se observa una estabilización de las reacciones de destrucción de copigmentos. La presencia de lías en depósito sin microoxigenación y la crianza en barrica contribuyen a mantener el porcentaje de antocianos copigmentados, o lo que es lo mismo, a dificultar la rotura de los copigmentos ya formados durante la maduración y fermentación.

El mayor descenso de la copigmentación se observa en los vinos microoxigenados con o sin lías y en los vinos tratados con preparados formados por manoproteínas térmicas, manteniendo los vinos adicionados con los otros preparados comerciales unos valores intermedios de antocianos copigmentados. Resultados similares encontraron (Cejudo, 2011) para vinos de Merlot y Petit Verdot, ya que comprobaron que el tratamiento de la microoxigenación no afectó a los parámetros básicos, pero sí a la composición fenólica, la microoxigenación produjo un significativo incremento en el grado de polimerización y un descenso significativo en el grado de copigmentación de los compuestos fenólicos.

4.3.2.4. FRACCIÓN DE ANTOCIANOS LIBRES

En la tabla 4.49 se recogen los valores medios del porcentaje de antocianos libres de los vinos de 2009 y su evolución se representa en la figura 4.19.

Tabla 4.49. Valores medios de los antocianos libres (%) en los vinos de 2009

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	55,81	56,54	58,61	57,90	54,83	54,71
D2	55,81	57,61	58,80	53,24	53,30	52,66
DM1	55,81	58,00	58,50	56,96	54,73	49,48
DM2	55,81	57,63	59,57	53,24	49,97	47,87
B1	55,81	58,86	58,42	55,06	54,16	50,96
B2	55,81	60,01	57,57	54,99	53,12	52,11
A	55,81	53,67	56,15	55,53	55,84	54,99
B	55,81	54,86	58,16	55,97	50,89	49,35
C	55,81	55,67	60,00	55,33	48,99	48,15
D	55,81	54,10	57,17	56,18	50,34	48,59
E	55,81	57,15	58,27	53,70	49,08	48,91

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

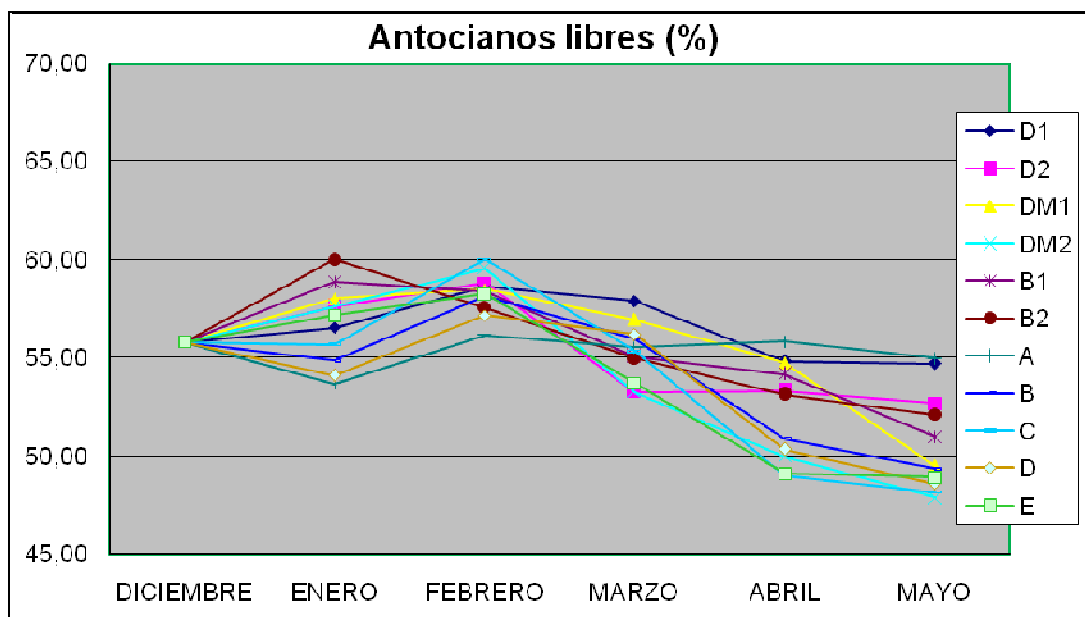


Figura 4.23.. Evolución de los antocianos libres (%) en los vinos elaborados en 2009

Se observa un ligero incremento de los antocianos libres durante los primeros meses debido a las reacciones de hidrólisis y a la rotura de algunos complejos en los que intervienen los antocianos, observándose a continuación un descenso seguido de una estabilización del porcentaje de antocianos libres, debido por un lado a la combinación de estos compuestos para dar estructuras más estables, y también a su pérdida por oxidación o precipitación, como polímeros de elevado peso molecular. Los menores porcentajes de antocianos libres corresponden a los vinos tratados con microoxigenación y a los vinos adicionados de preparados LSI. El efecto estabilizante de los polisacáridos sobre los compuestos polifenólicos podría justificar la mayor estabilidad de las moléculas complejas formadas por combinaciones de antocianos.

En la tabla 4.50 se recogen los valores medios del porcentaje de antocianos libres de los vinos de 2010 y su evolución se representa en la figura 4.24.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.50. Valores medios de los antocianos libres (%) en los vinos de 2010

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	58,09	57,61	52,15	47,31	46,19	44,9
D2	58,09	58,00	50,16	48,38	44,26	41,59
DM1	58,09	55,7	46,74	40,67	39,55	39,75
DM2	58,09	57,63	48,56	43,31	42,19	40,34
B1	58,09	55,86	44,27	41,76	40,54	38,02
B2	58,09	55,01	46,42	44,34	42,67	40,17
A	58,09	51,67	43,57	45,57	44,45	37,32
B	58,09	54,86	45,5	41,44	40,32	39,25
C	58,09	55,67	45,57	44,73	43,61	39,32
D	58,09	54,1	43,8	43,9	42,78	37,55
E	58,09	57,15	48,65	46,66	45,54	38,69

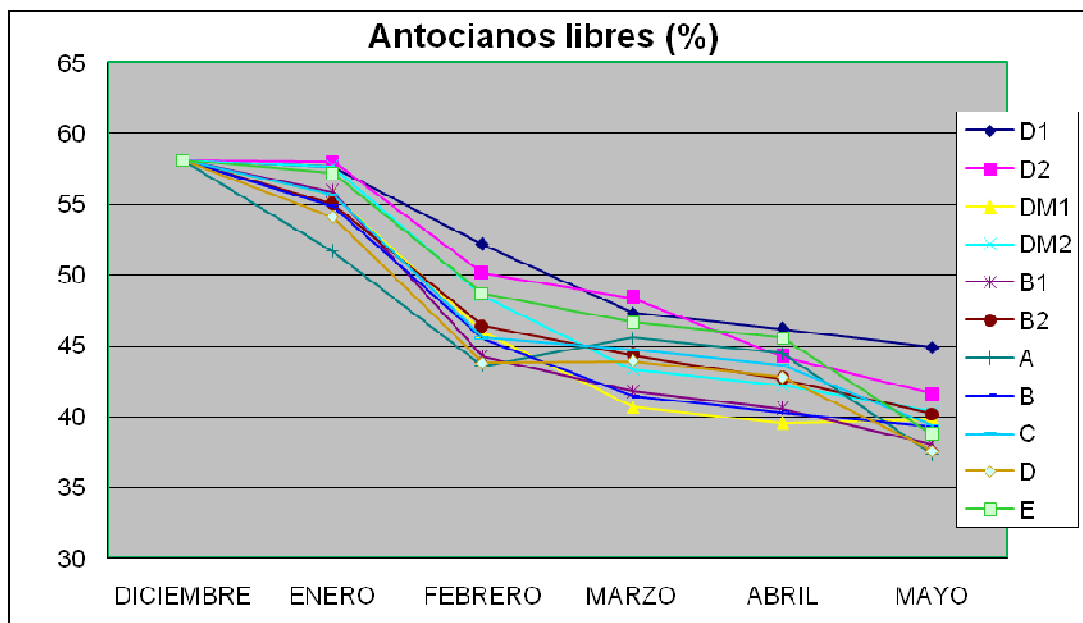


Figura 4.24. Evolución de los antocianos libres (%) en los vinos elaborados en 2010

El descenso que muestran los antocianos libres es interesante desde el punto de vista de la estabilidad, ya que estos se decoloran fácilmente por la acción del sulfuroso, el pH modifica su color, y son fácilmente oxidables por acción del oxígeno. Parte de los antocianos libres disminuyen por que intervienen en reacciones de copigmentación, pero durante la conservación tanto los antocianos copigmentados como los libres tienden a polimerizarse con

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

otros polifenoles aumentando su estabilidad. El menor descenso del porcentaje de antocianos libres lo observamos en los vinos testigo.

En la tabla 4.51 se recogen los valores medios del porcentaje de antocianos libres de los vinos de 2011 y su evolución se representa en la figura 4.25.

Tabla 4.51. Valores medios de los antocianos libres (%) en los vinos de 2011

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	53,45	53,36	51,34	53,54	53,15	51,22
D2	53,45	53,97	50,65	48,44	52,31	48,59
DM1	53,45	52,96	47,65	44,50	46,33	44,30
DM2	53,45	53,33	50,90	51,14	47,75	46,25
B1	53,45	52,70	50,41	52,06	51,05	49,08
B2	53,45	55,45	57,66	55,40	57,63	52,75
A	53,45	51,38	55,38	55,42	55,72	51,30
B	53,45	53,43	55,92	53,77	53,09	52,14
C	53,45	52,50	55,02	52,75	54,91	53,66
D	53,45	51,81	52,02	52,35	53,72	49,56
E	53,45	52,87	50,34	53,56	53,70	52,29

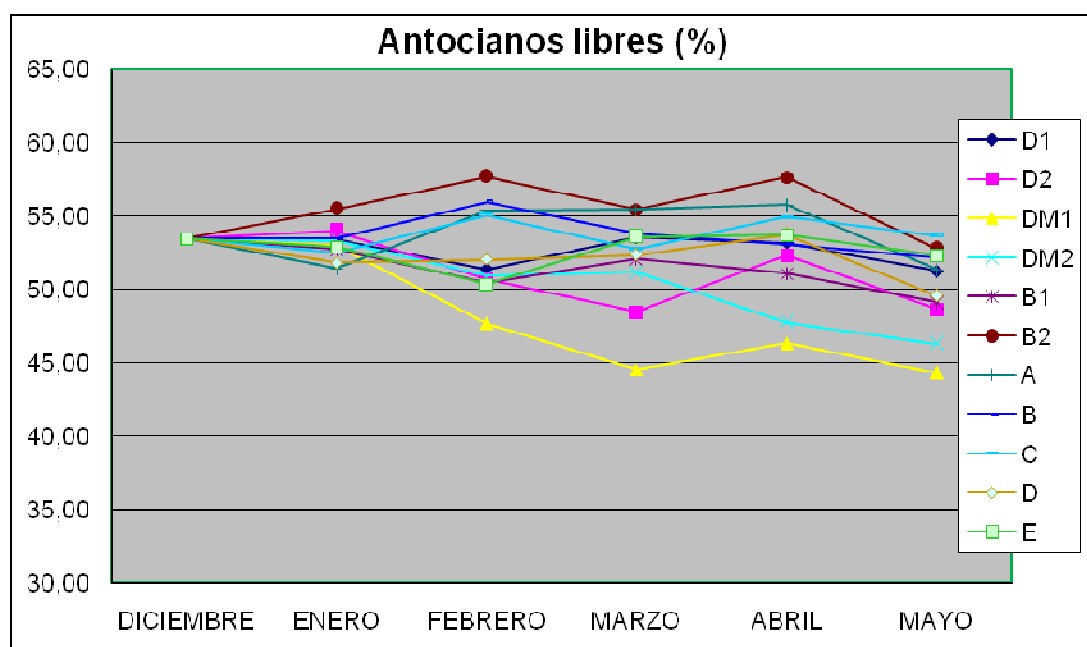


Figura 4.25. Evolución de los antocianos libres (%) en los vinos elaborados en 2011

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la añada 2011 el descenso de los antocianos libres es mínimo, El mayor descenso del porcentaje de antocianos libres los encontramos en los vinos microoxigenados, y son precisamente estos vinos los que muestran una mayor Intensidad Colorante, lo que hace pensar que estos antocianos pudieran estar libres en forma incolora o poco coloreada, y al intervenir en reacciones de polimerización, aumentasen su color.

4.3.2.5. FRACCIÓN DE ANTOCIANOS POLIMERIZADOS

En la tabla 4.52 se recogen los valores medios del porcentaje de antocianos polimerizados de los vinos de 2009 y su evolución se representa en la figura 4.26.

Tabla 4.52. Valores medios de los antocianos polimerizados (%) en los vinos de 2009

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	28,68	33,21	34,432	35,84	34,62	34,77
D2	28,68	32,76	33,417	35,27	35,52	35,04
DM1	28,68	33,58	34,291	36,24	36,84	37,4
DM2	28,68	32,96	33,605	35,49	35,92	36,86
B1	28,68	34,95	34,957	37,03	37,04	36,88
B2	28,68	32,13	33,5	35,47	35,89	36,47
A	28,68	32,39	32,859	33,83	34,85	33,47
B	28,68	32,52	35,734	35,44	35,75	35,89
C	28,68	32,96	35,455	36,19	35,29	34,9
D	28,68	34,39	35,031	36,23	35,73	35,24
E	28,68	32,29	34,466	35,62	35,08	34,19

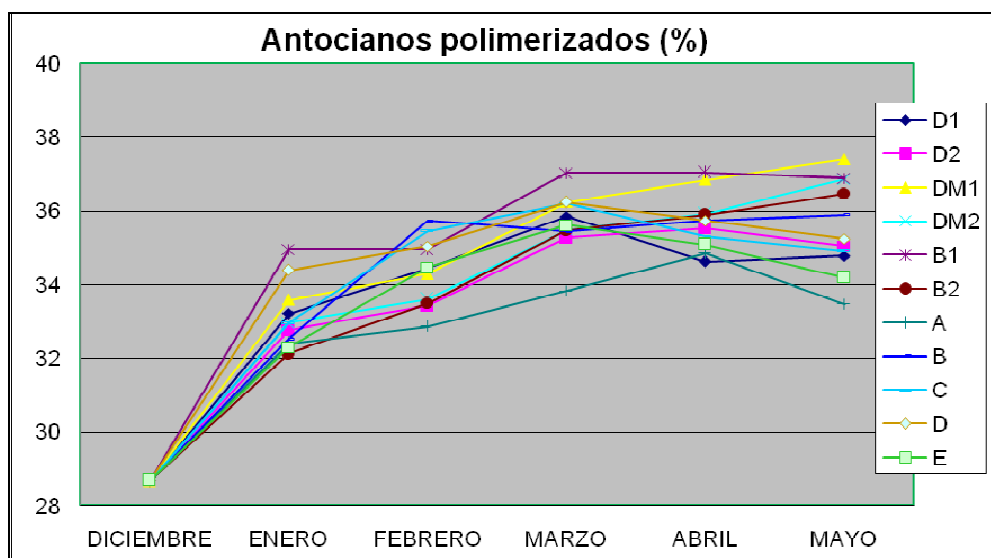


Figura 4.26. Evolución de los antocianos polimerizados (%) en los vinos de 2009

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Durante la crianza o conservación de los vinos, la polimerización entre antocianos y flavanoles es la reacción más buscada, ya que permite estabilizar el color de los vinos y además reducir su astringencia (Zamora, 2003). Podemos ver en estos vinos un lento incremento de la polimerización de los antocianos y un comportamiento muy similar para todos los vinos, siendo los microoxigenados y los que se están criando en barrica los que más acusan la polimerización de sus antocianos. Ni la presencia de lías ni los preparados PSI parecen favorecer la polimerización de estos compuestos.

En la tabla 4.53 se recogen los valores medios del porcentaje de antocianos polimerizados de los vinos de 2010 y su evolución se representa en la figura 4.27

Tabla 4.53. Valores medios de los antocianos polimerizados (%) en los vinos de 2010

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	33,04	34,76	35,36	35,86	38,15	41,72
D2	33,04	35,58	38,23	38,73	39,04	42,61
DM1	33,04	35,55	37,96	39,46	42,12	44,54
DM2	33,04	34,96	37,53	40,56	43,43	44,86
B1	33,04	36,95	38,97	40,47	41,92	45,49
B2	33,04	34,13	37,46	40,65	44,61	46,97
A	33,04	34,39	36	37,5	39,57	43,14
B	33,04	34,52	36,79	37,29	38,33	41,9
C	33,04	34,96	36,1	36,6	37,64	41,21
D	33,04	36,39	37,92	38,42	39,6	43,17
E	33,04	34,29	36,84	38,41	38,51	42,08

El mayor incremento de los antocianos polimerizados lo observamos en los vinos conservados en barricas con y sin lías, y en los vinos sometidos a microoxigenación. El comportamiento de los vinos conservados sobre lías en depósito, los vinos testigo y los tratados con preparados LSI es similar, y en ellos las reacciones de polimerización de sus antocianos se producen más lentamente.

El comportamiento de los antocianos polimerizados es opuesto al observado en los antocianos libres y en los copigmentados, lo que nos parece indicar que los antocianos copigmentados también pueden actuar como reservorio de antocianos libres, que debido a las condiciones del

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

medio pueden romperse y dejar antocianos libres disponibles para las reacciones de polimerización (Santos-Buelga, 2001).

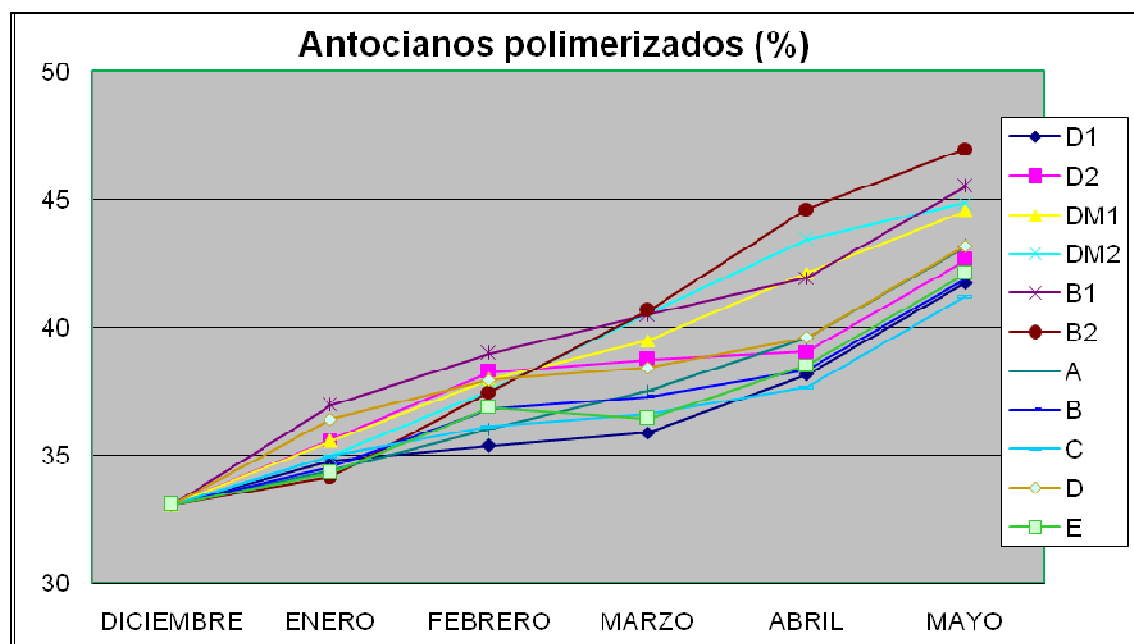


Figura 4.27. Evolución de los antocianos polimerizados (%) en los vinos de 2010

La tabla 4.54 recoge los valores medios del porcentaje de antocianos polimerizados de los vinos de 2011 y la figura 4.28 su evolución.

Tabla 4.54. Valores medios de los antocianos polimerizados (%) en los vinos de 2011

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	26,12	28,81	29,99	29,86	32,31	33,98
D2	26,12	26,43	26,87	27,58	31,26	33,81
DM1	26,12	28,15	32,12	34,01	37,62	39,35
DM2	26,12	29,19	32,39	34,75	38,73	40,82
B1	26,12	30,18	33,29	37,97	38,65	43,6
B2	26,12	29,39	32,56	35,67	37,12	39,5
A	26,12	28,55	28,93	27,17	33,56	33,55
B	26,12	28,33	29,1	27,74	32,05	32,8
C	26,12	27,96	28,45	28,36	31,55	34,00
D	26,12	28,70	28,38	28,82	31,74	33,82
E	26,12	28,81	29,24	28,25	31,6	33,15

Al igual que en los años anteriores, el porcentaje de antocianos polimerizados se incrementa con más rapidez en los vinos microoxigenados y en los vinos que se conservaron en barricas, sin que se observe que la presencia o ausencia de lías en estos vinos influya en su evolución. También

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

el comportamiento de los vinos testigo, con lías en depósito y con LSI sigue la misma pauta, realizando más lentamente las reacciones de polimerización.

Parece, por tanto, que la mayor polimerización de los antocianos está relacionada con la incorporación de oxígeno, que oxida rápidamente el etanol en etanal. La molécula de flavanol reaccionan con el etanal y el carbocación formado reacciona posteriormente con la molécula de antociano. Los aductos de flavanol-etilo-antociano son moléculas más estables, de color rojo, menos sensibles al efecto del pH, menos decolorables por el sulfuroso y mucho menos oxidables que los antocianos libres (Zamora, 2003; Hayasaka, 2003).

En ausencia de oxígeno también se producen uniones entre flavanoles y antocianos, tal como comprobamos en los vinos conservados en depósito sin contacto con el oxígeno, pero estas reacciones son mucho menos intensas y dan lugar a moléculas incoloras (Zamora, 2003).

Aunque en nuestro estudio no hemos encontrado un efecto diferenciador de las lías ni del enriquecimiento con polisacáridos procedentes de las LSI, otros autores postulan un efecto negativo ya que podrían dificultar la agregación con los taninos (Escot, 2001; Riou, 2003).

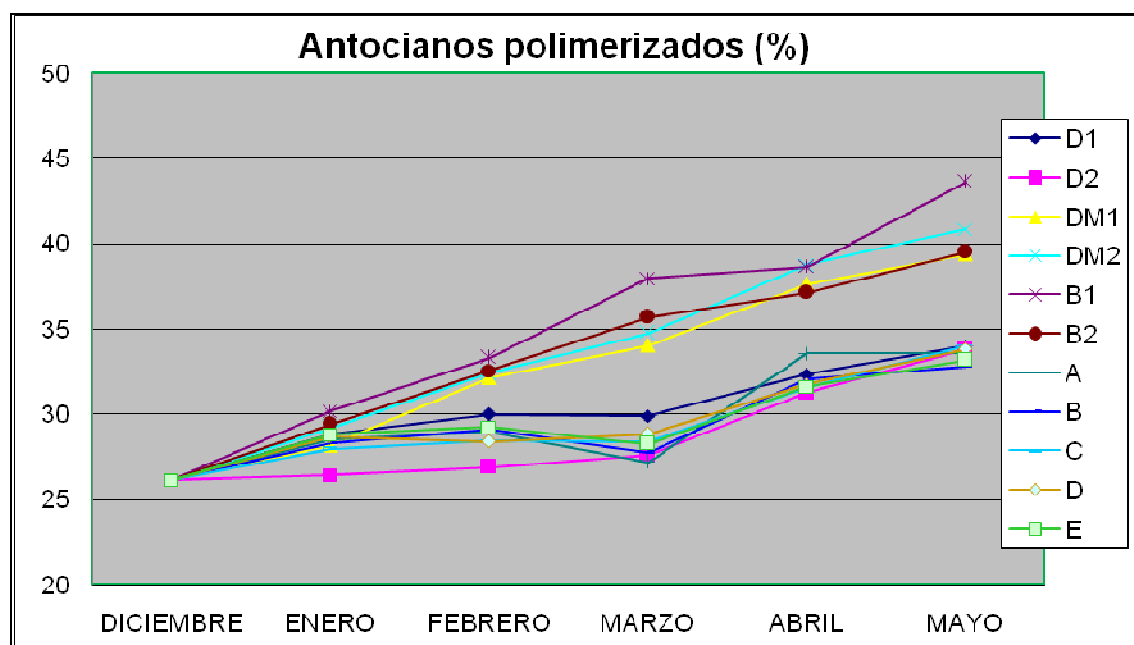


Figura 4.28. Evolución de los antocianos polimerizados (%) en los vinos de 2011

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.2.6. ÍNDICE DE POLIMERIZACIÓN

Otra forma de conocer el estado de polimerización de los antocianos del vino es determinar su Índice de Polimerización, que indica el grado de polimerización de los antocianos del vino y se expresa como el porcentaje de antocianos coloreados que no pueden ser decolorados por el sulfuroso, que se corresponden con los antocianos polimerizados.

Tabla 4.55. Valores medios del Índice de Polimerización (%) en los vinos de 2010

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	35,59	39,53	41,81	41,48	40,71	43,03
D2	35,59	40,11	42,8	43,82	43,85	43,6
DM1	35,59	41,39	45,74	46,25	48,94	50,83
DM2	35,59	41,04	45,43	47,33	49,94	49,07
B1	35,59	41,49	43,27	45,2	47,26	47,68
B2	35,59	42,41	44,8	47,59	47,93	48,69
A	35,59	39,36	40,72	40,19	41,33	45,76
B	35,59	40,99	43,36	44,43	43,78	46,18
C	35,59	41,1	42,96	43,1	43,47	46,25
D	35,59	40,19	42,05	42,89	43,22	46,29
E	35,59	39,93	42,28	44,34	43,15	45,16

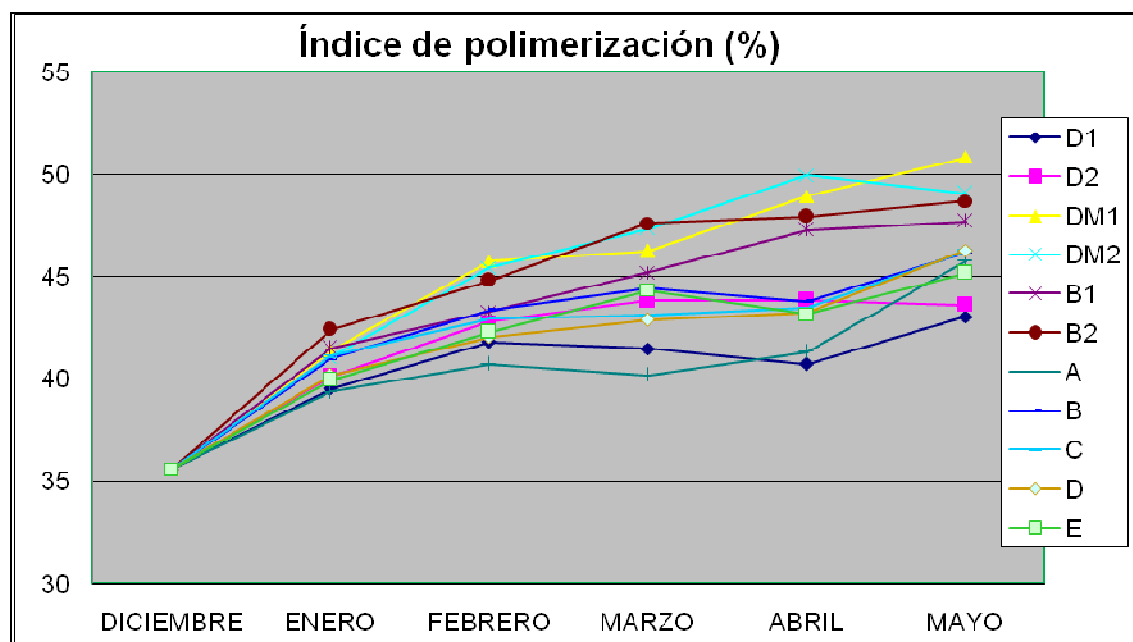


Figura 4.29. Evolución del Índice de Polimerización (%) en los vinos de 2010

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el año 2010 se ha realizado el seguimiento de este índice, para comprobar si su comportamiento es similar al del porcentaje de antocianos polimerizados. En la tabla 4.55 podemos ver los valores medios del Índice de Polimerización a lo largo de la conservación de los vinos de 2010, y en la figura 4.29 la representación gráfica de su evolución en el tiempo.

Se puede observar el mismo comportamiento en el Índice de Polimerización y en el porcentaje de antocianos polimerizados. Los vinos testigo y los criados sobre lías en depósito son los que presentan un menor valor del Índice de Polimerización de sus antocianos, y los conservados en barrica y los microoxigenados los que muestran un mayor grado de polimerización, situándose los vinos adicionados de preparados LSI en una posición intermedia.

4.3.3. EVOLUCIÓN DE LOS PARÁMETROS RELACIONADOS CON LA CONCENTRACIÓN TOTAL DE POLIFENOLES

En este apartado se estudian los índices relacionados con la concentración de polifenoles totales en los vinos. Estos índices contemplan la totalidad de los compuestos polifenólicos, siendo los antocianos y los taninos los polifenoles más abundantes en los vinos.

La determinación de polifenoles totales en vinos se centra principalmente en dos métodos: el Índice de Polifenoles Totales, que es la determinación más sencilla ya que consiste exclusivamente en determinar la absorbancia del grupo fenol a 280 nm, y por tanto la más utilizada en las bodegas, y el Índice de Folin-Ciocalteu, con el que podemos determinar con más precisión la cantidad de polifenoles del vino, bien expresado como una magnitud adimensional o en concentración utilizando una recta patrón.

4.3.3.1. ÍNDICE DE POLIFENOLES TOTALES

En la Tabla 4.56 y en la figura 4.30 se recogen los valores medios del Índice de Polifenoles Totales (IPT) en los vinos de 2009, y su evolución, durante los meses de conservación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.56. Valores medios del Índice de Polifenoles Totales en los vinos de 2009

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	46,35	43,55	41,24	39,65	37,62	36,68
D2	46,35	42,41	39,38	38,26	37,36	36,79
DM1	46,35	44,54	43,43	41,01	40,29	38,98
DM2	46,35	43,51	40,64	39,00	38,54	37,69
B1	46,35	45,08	44,36	43,53	41,21	40,83
B2	46,35	44,05	43,13	42,52	40,74	39,81
A	46,35	43,99	42,00	40,15	39,53	38,16
B	46,35	44,54	42,66	40,42	39,89	39,23
C	46,35	45,00	42,71	40,17	39,52	38,56
D	46,35	45,72	42,41	39,17	39,21	38,15
E	46,35	44,98	42,39	39,68	39,24	38,64

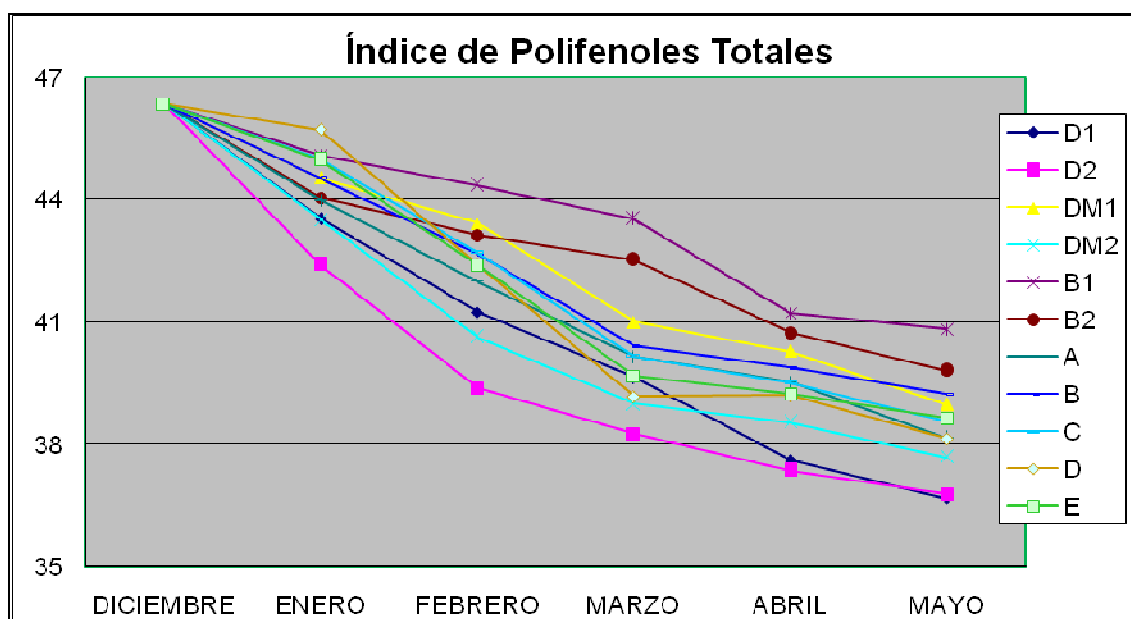


Figura 4.30. Evolución del Índice de Polifenoles Totales en los vinos de 2009

Podemos observar un descenso en el Índice de Polifenoles Totales y por tanto en la cantidad de polifenoles, a lo largo de la conservación. Los vinos conservados en barricas son los que menos descienden, ya que la caída de polifenoles parece estar compensada en parte por el aporte de polifenoles de la madera, específicamente taninos elágicos. El mayor descenso inicial lo sufren los vinos con lías, pero en los vinos microoxigenados y en barrica, los últimos meses de conservación mantienen bastante estable la cantidad de

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

polifenoles. Hay que destacar el buen comportamiento de los preparados LSI, que mantienen la cantidad de polifenoles totales en valores superiores a los vinos testigos y a los vinos tratados con lías en depósito. La capacidad de los polisacáridos de interaccionar con las procianidinas podría contribuir a minimizar su pérdida, y por tanto de la de los polifenoles totales de los vinos (Vidal, 2004).

En la tabla 4.57 se recogen los valores medios del Índice de Polifenoles Totales en los vinos de 2010 y su evolución se representa en la figura 4.31.

Tabla 4.57. Valores medios del Índice de Polifenoles Totales en los vinos de 2010

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	56,85	53,1	50,99	49,11	46,88	45,06
D2	56,85	51,35	46,13	44,42	43,64	43,41
DM1	56,85	54,13	52,82	51,08	49,8	49,42
DM2	56,85	52,38	50,54	49,18	48,95	48,08
B1	56,85	53,78	53,31	52,23	51,66	51,27
B2	56,85	52,85	51,73	51,11	50,49	50,04
A	56,85	53,33	52,39	52,23	52,03	50,19
B	56,85	54,3	52,39	51,55	51,67	50,76
C	56,85	54,29	52,39	51,63	50,93	50,05
D	56,85	54,94	53,46	51,89	49,74	49,18
E	56,85	55,44	53,08	52,05	51,82	50,8

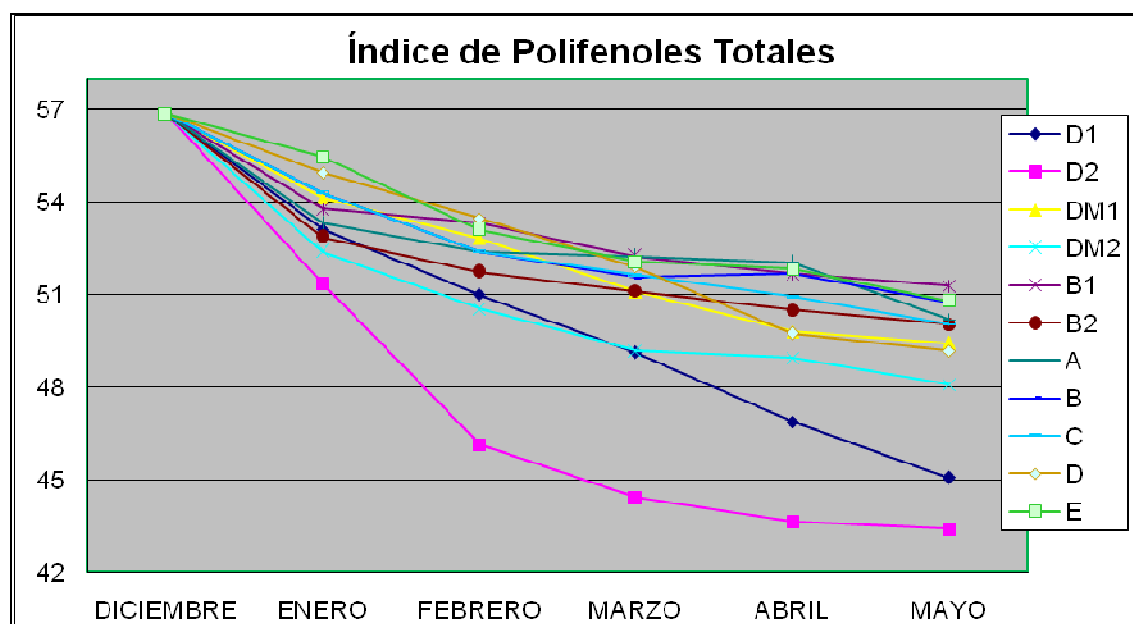


Figura 4.31. Evolución del Índice de Polifenoles totales en los vinos de 2010

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los vinos de 2010 podemos ver un comportamiento similar a los del año anterior, ya que son los vinos conservados en presencia de lías los que más rápido decrecen, observándose una tendencia a la estabilización a partir del mes de marzo. Los vinos suplementados con LSI dan lugar a una buena estabilización polifenólica, ya que son los que menor descenso presentan.

En la tabla 4.58 se recogen los valores medios del Índice de Polifenoles Totales en los vinos de 2011 y su evolución se representa en la figura 4.32.

Tabla 4.58. Valores medios del Índice de Polifenoles Totales en los vinos de 2011

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	61,88	59,71	59,01	58,55	57,74	57,07
D2	61,88	60,11	58,84	57,92	57,02	56,85
DM1	61,88	60,36	59,53	58,76	58,92	58,23
DM2	61,88	59,73	58,27	57,95	58,04	57,81
B1	61,88	61,32	60,86	60,31	60,21	59,81
B2	61,88	59,49	58,09	58,68	58,54	58,53
A	61,88	60,49	59,91	59,63	59,33	59,02
B	61,88	60,36	59,01	59,54	59,42	59,67
C	61,88	60,24	59,36	59,97	59,44	58,88
D	61,88	60,13	58,89	58,65	59,48	59,44
E	61,88	60,72	59,71	59,07	58,51	58,28

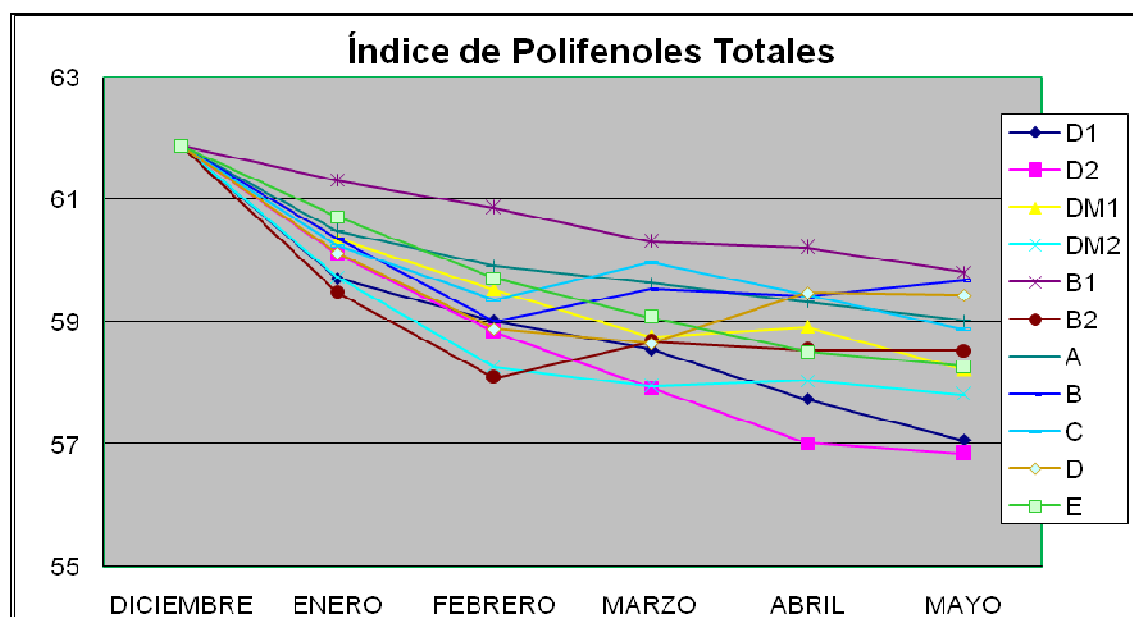


Figura 4.32. Evolución del Índice de Polifenoles totales en los vinos de 2011

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A diferencia de los años anteriores, en 2011 la disminución de los polifenoles totales es mucho menos acusada, y las diferencias entre los vinos también. A pesar de ello, el descenso en los vinos criados con lías es más elevado los primeros meses, y al igual que en 2009 y 2010, los vinos tratados con LSI mantienen la concentración de polifenoles, incluso por encima de los vinos criados en barrica con lías.

4.3.3.2. ÍNDICE DE FOLIN-CIOCALTEU

En la Tabla 4.59 y la figura 4.33 se recogen los valores medios del índice de Folin-Ciocalteu (mg/L de ácido gálico) en los vinos de 2009 y la evolución de los vinos a estudio durante el tiempo de conservación.

Tabla 4.59. Valores medios del índice de Folin-Ciocalteu (mg/L de ácido gálico) en 2009

Vino	ENERO	FEBRERO	MARZO	MAYO	JUNIO	JULIO
D1	4011	3728	3517	3288	3206	3145
D2	4011	3604	3341	3143	3101	3054
DM1	4011	3828	3726	3622	3599	3555
DM2	4011	3693	3438	3372	3250	3219
B1	4011	3878	3707	3680	3651	3582
B2	4011	3732	3590	3362	3294	3313
A	4011	3931	3660	3586	3515	3486
B	4011	3923	3765	3586	3589	3564
C	4011	3912	3796	3684	3618	3540
D	4011	3852	3592	3471	3429	3394
E	4011	3895	3639	3539	3504	3469

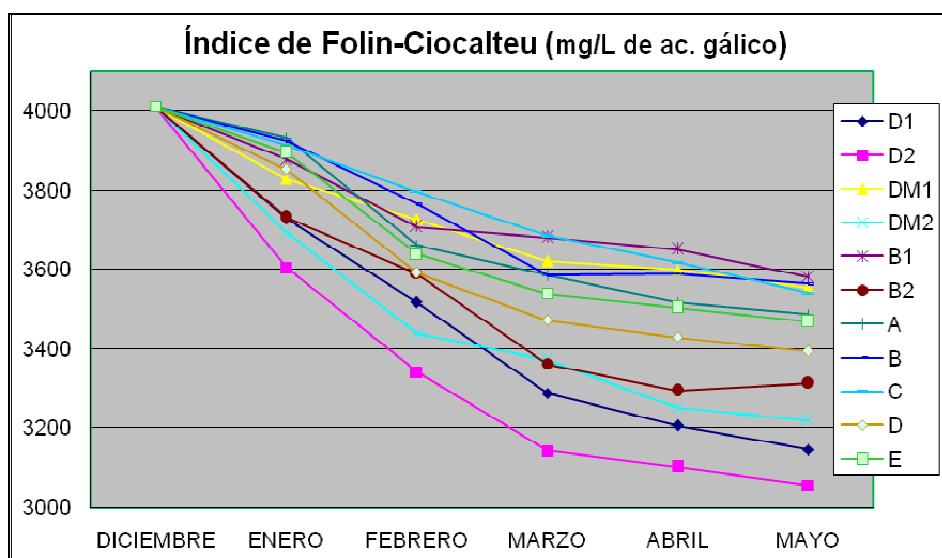


Figura 4.33. Evolución del índice de Folin-Ciocalteu (mg/L de ácido gálico) en 2009

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Podemos apreciar un comportamiento similar al observado para el IPT, destacando el buen comportamiento de los preparados LSI en el mantenimiento de la concentración de polifenoles.

En la Tabla 4.60 y la figura 4.34 se recogen los valores medios del índice de Folin-Ciocalteu (mg/L de ácido gálico) en los vinos de 2010 y la evolución de los vinos a estudio durante el tiempo de conservación.

Tabla 4.60. Valores medios del índice de Folin-Ciocalteu (mg/L de ácido gálico) en 2010

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	4556	4412	4314	4217	4183	4172
D2	4556	4368	4255	4201	4163	4143
DM1	4556	4525	4453	4465	4416	4424
DM2	4556	4432	4385	4353	4302	4319
B1	4556	4531	4492	4483	4472	4497
B2	4556	4476	4418	4364	4379	4410
A	4556	4471	4361	4368	4361	4403
B	4556	4535	4468	4474	4427	4459
C	4556	4447	4370	4338	4270	4268
D	4556	4370	4284	4270	4284	4193
E	4556	4501	4410	4324	4210	4197

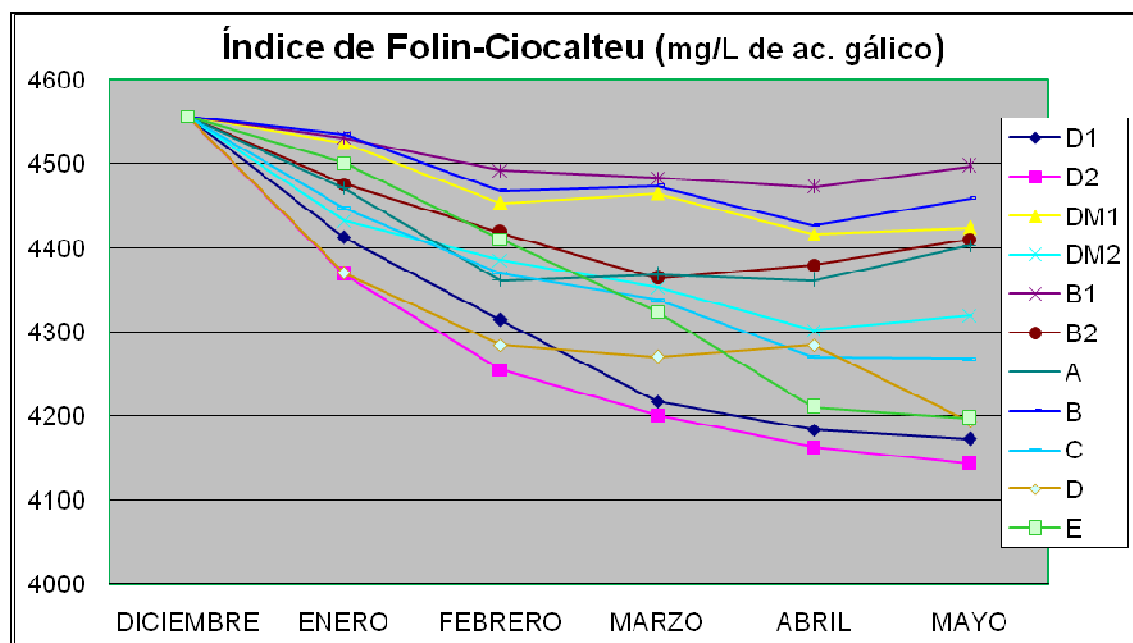


Figura 4.34. Evolución del índice de Folin-Ciocalteu (mg/L de ácido gálico) en 2010

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los vinos de 2010 la mayor concentración polifenólica se encuentra en los vinos criados en barrica. Los vinos microoxigenados también precipitan lentamente sus polifenoles, ya que la mayor polimerización de sus antocianos y taninos ocasiona una menor pérdida, pero al final de la conservación su concentración es similar a la de los vinos criados en barricas con lías y a la de los vinos tratados con extracto de levaduras y autolisado de levaduras, que por su elevado aporte de polisacáridos contribuye en gran medida a estabilizar los polifenoles (Smith, 1998; Vidal, 2004).

En la Tabla 4.61 y la figura 4.35 se recogen los valores medios del índice de Folin-Ciocalteu (mg/L de ácido gálico) en los vinos de 2011 y la evolución de los vinos a estudio durante el tiempo de conservación.

Tabla 4.61. Valores medios del índice de Folin-Ciocalteu (mg/L de ácido gálico) en 2011

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	4621	4445	4189	4078	4004	3986
D2	4621	4384	4148	3991	3985	3939
DM1	4621	4496	4312	4228	4198	4169
DM2	4621	4416	4246	4148	4117	4085
B1	4621	4490	4421	4332	4285	4217
B2	4621	4520	4406	4283	4235	4185
A	4621	4411	4278	4169	4143	4113
B	4621	4548	4489	4363	4264	4211
C	4621	4436	4231	4249	4211	4112
D	4621	4365	4210	4122	4083	4059
E	4621	4386	4269	4199	4158	4150

La presencia de lías durante la conservación de los vinos es responsable de un brusco descenso en la concentración de polifenoles, que en el caso de los vinos en barrica y microoxigenados se minimiza a mitad de conservación por el papel estabilizador del oxígeno en las combinaciones entre polifenoles. En cambio, los vinos conservados con lías en depósito de acero inoxidable sufren una caída a lo largo de los meses de conservación, que es similar a la encontrada en los vinos testigo. Los preparados de levadura seca inactiva contribuyen a mantener los polifenoles con mínimas pérdidas, especialmente los extractos parietales de levaduras, muy ricos en polisacáridos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

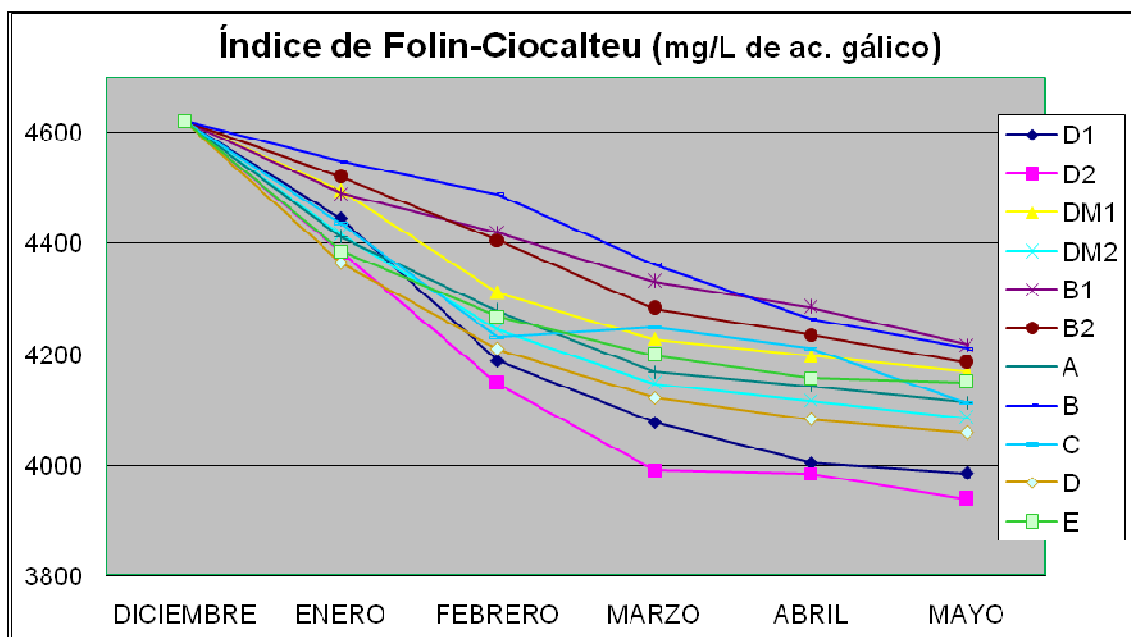


Figura 4.35. Evolución del índice de Folin-Ciocalteu (mg/L de ácido gálico) en 2011

4.3.4. EVOLUCIÓN DE LOS PARÁMETROS RELACIONADOS CON LA CONCENTRACIÓN Y ESTADO DE LOS TANINOS

En los vinos no conservados en barrica, encontramos los mismos flavanoles que aparecen en las uvas, monómeros de catequina y epicatequina y taninos condensados (procianidinas o proantocianidinas) formados por polimerización de compuestos; así como taninos hidrolizados derivados del ácido gálico. Sin embargo, en vinos madurados en barrica, aparece también ácido elágico (tanino hidrolizado) procedente de la madera de las barricas.

En este apartado se estudia la concentración de catequinas y procianidinas o taninos condensados. Se estudiará también los índices de calidad de estos taninos, que están relacionados con el grado de polimerización de los taninos, con las combinaciones de estos compuestos con los polisacáridos, y con la astringencia.

4.3.4.1. CATEQUINAS

En la tabla 4.62 figuran los valores medios de la evolución de las catequinas de los vinos estudiados en 2009 y en la figura 4.36 la representación gráfica de su evolución.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.62. Valores medios de la concentración de catequinas (mg/L) en 2009

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	225,67	220,39	208,54	213,94	209,021	196
D2	225,67	221,76	213,65	210,68	208,516	199,67
DM1	225,67	219,56	212,52	207,27	196,754	192,36
DM2	225,67	215,8	207,65	199,46	196,54	189,67
B1	225,67	214,34	211,837	213,65	206,75	196,76
B2	225,67	219,31	218,78	211,76	207,54	198,53
A	225,67	216,13	211,67	218,69	216,22	209,01
B	225,67	224,76	218,67	211,25	209,791	199,62
C	225,67	211,65	205,32	208,38	212,95	201,18
D	225,67	215,56	217,65	219,81	220,312	210,22
E	225,67	220,34	210,56	208,33	203,176	196,19

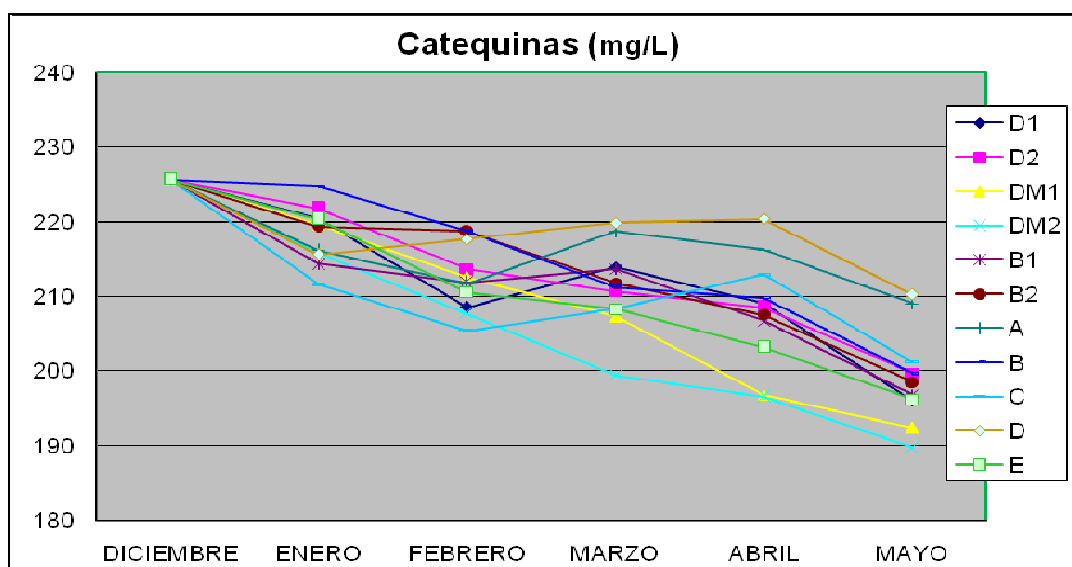


Figura 4.36. Evolución de la concentración de catequinas (mg/L) en los vinos de 2009

Los monómeros de catequinas van disminuyendo a medida que transcurre la conservación de los vinos, bien por precipitación, o porque estos compuestos intervienen en las reacciones de polimerización entre sí, con antocianos y con polisacáridos. Podemos apreciar que los vinos tratados con preparados LSI son los que menos reducen su concentración de catequinas, indicando un efecto protector de estos preparados en la pérdida de catequinas, o en su caso una menor polimerización por estar conservados en ausencia de oxígeno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 4.63 figuran los valores medios de la concentración de catequinas de los vinos de Bobal de 2010 y en la figura 4.37 la evolución de la concentración de catequinas durante los meses de conservación.

Tabla 4.63. Valores medios de la concentración de catequinas (mg/L) en 2010

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	256,97	248,43	241,24	230,22	217,64	207,13
D2	256,97	246,13	250,53	228,38	207,91	194,34
DM1	256,97	229,71	214,37	203,92	199,19	178,79
DM2	256,97	236,25	221,65	197,86	179,66	168,54
B1	256,97	230,88	216,21	206,52	199,65	186,76
B2	256,97	246,05	223,86	205,67	182,05	173,04
A	256,97	255,81	239,8	229,5	211,16	200,94
B	256,97	255,45	250,43	234,34	218,51	201,54
C	256,97	251,18	243,21	225,97	205,07	193,82
D	256,97	255,52	250,67	236,33	224,53	218,09
E	256,97	254,3	250,22	242,88	235,3	225,66

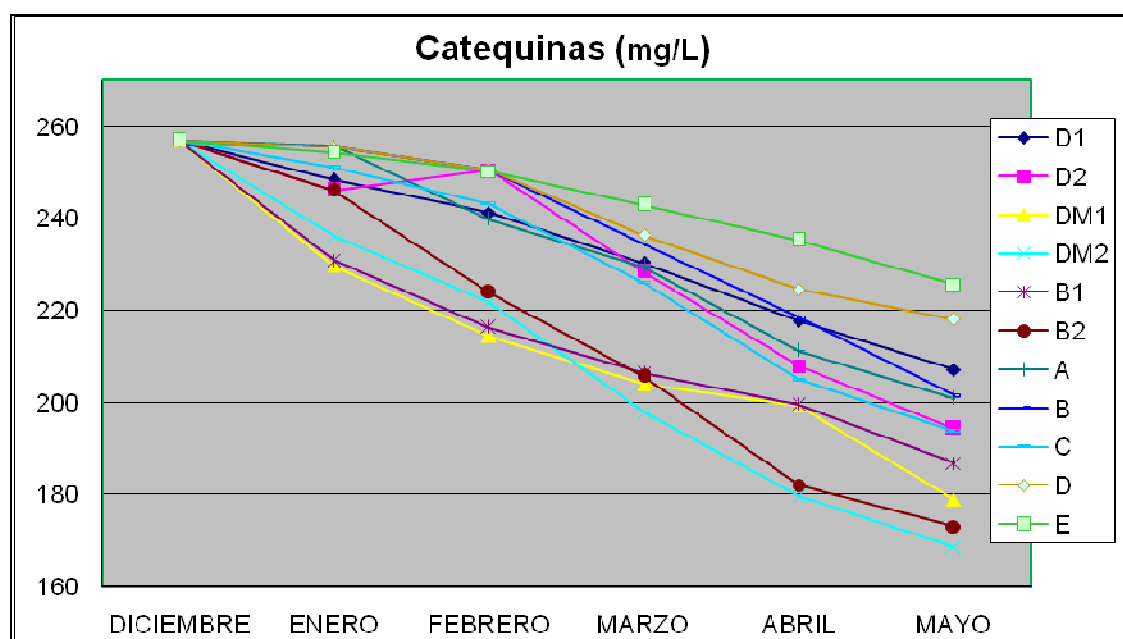


Figura 4.37. Evolución de la concentración de catequinas (mg/L) en los vinos de 2010

En la añada 2010 la reducción de catequinas es superior en aquellas experiencias que promueven el contacto con el oxígeno, tanto los vinos microoxigenados como los conservados en barrica, siendo el oxígeno aportado fuente de acetaldehído, el cual favorecerá reacciones de polimerización entre los flavanoles, aumentando su grado de polimerización

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

(Gómez-Plaza y Cano-López, 2011; McRae, 2015). La presencia de lías también favorece la disminución de las catequinas, pudiendo atribuirse este efecto no solo a la polimerización, sino también a la capacidad de adsorción de compuestos que presentan las levaduras en su superficie (Guadalupe, 2008). Los preparados LSI, en cambio, son los que mejor mantienen la concentración de catequinas en los vinos.

En la Tabla 4.64 figuran los valores medios de la concentración de catequinas en los vinos de 2011, y en la figura 4.38 la evolución de los mismos durante la conservación.

Al igual que en las cosechas 2009 y 2010, los vinos criados en barrica y los microoxigenados tienen los valores inferiores de catequinas. Así mismo, la presencia de lías favorece la disminución de las catequinas, quizás por la capacidad de absorción de compuestos que presentan en su superficie (Guadalupe, 2007). Podemos observar que los valores superiores de catequinas corresponden a los vinos testigo y a los vinos adicionados con los preparados comerciales que contienen levaduras secas inactivas, ya que los polisacáridos que estos aportan pueden actuar como coloides protectores dificultando la precipitación de las catequinas y su agragación para formar taninos condensados, incrementando por tanto la estabilidad de las catequinas (Lavigne-Cruege, 2001; Doco, 2003).

Tabla 4.64 Valores medios de la evolución de catequinas (mg/L) en 2011

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	317,87	316,84	307,18	291,8	275,68	271,72
D2	317,87	300,7	292,84	291,62	251,13	230,03
DM1	317,87	297,25	286,18	266,63	245,73	224,76
DM2	317,87	287,63	268,16	265,57	261,12	232,15
B1	317,87	314,68	309,47	302,24	276,29	244,3
B2	317,87	302,03	282,88	277,11	253,52	218,8
A	317,87	314,61	295,82	285,95	276,13	242,96
B	317,87	322,22	308,65	299,8	279,87	273,15
C	317,87	308,65	308,9	295,51	283,33	270,07
D	317,87	304,16	282,53	280,46	277,61	265,33
E	317,87	299,58	286,33	290,03	263,82	275,54

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

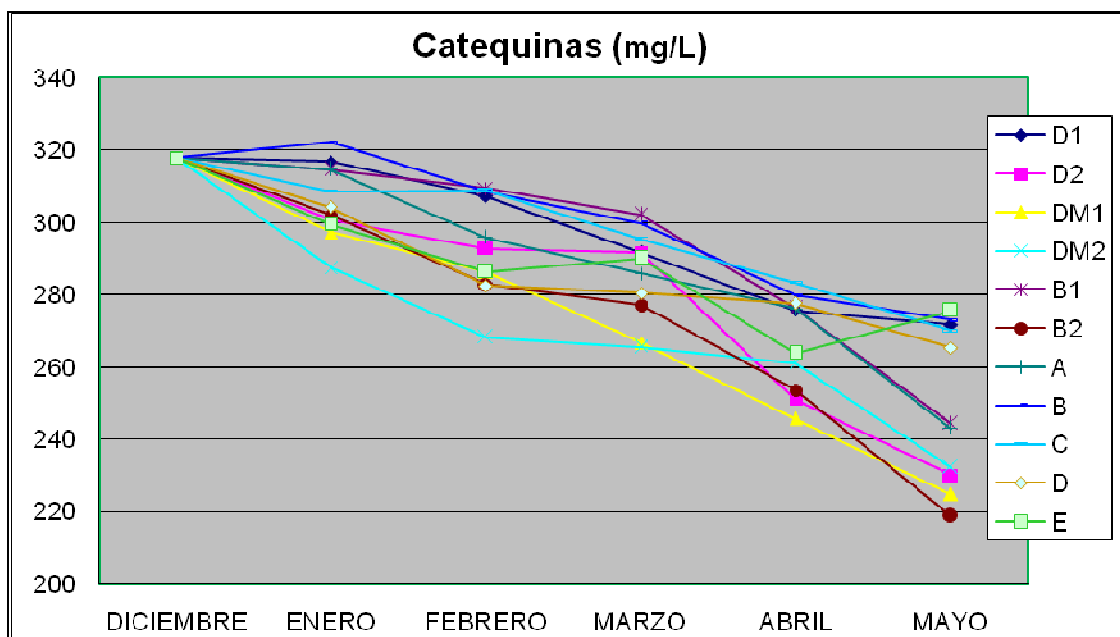


Figura 4.38. Evolución de la concentración de catequinas (mg/L) en los vinos de 2011

4.3.4.2. TANINOS CONDENSADOS

Los taninos condensados que se forman por polimerización de monómeros de catequina y epicatequina a lo largo de la maduración de la uva, de los procesos de fermentación, y durante la conservación, sufren procesos de insolubilización y precipitación cuando el peso molecular de estos taninos adquiere un valor elevado, que traen como consecuencia la disminución de la concentración de taninos durante la conservación (Kennedy y Jones, 2001).

En la Tabla 4.65 se recogen los valores medios de la concentración de taninos condensados en los vinos de 2009 durante su conservación, y en la figura 4.39 se representa su evolución.

En los vinos estudiados observamos el descenso en la concentración de taninos a lo largo del proceso de conservación. Los valores inferiores corresponden a los vinos testigo, aunque no se observa un comportamiento homogéneo en el descenso de la concentración de taninos en los otros vinos. Los vinos microoxigenados y criados en barrica con y sin lías, muestran un equilibrio negativo entre la formación de taninos y la pérdida por precipitación, aunque esta pérdida es menor que la sufrida por los vinos testigos.

Los preparados LSI también mantienen mejor la concentración de taninos que los vinos testigos. Los polisacáridos, péctidos y manoproteínas

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

que se desprenden en la autólisis de estas levaduras parece tener un papel importante en el mantenimiento de los taninos condensados en el vino, ya que pueden dificultar la formación de grandes polímeros con alto riesgo de precipitaciones (Del Barrio-Galán, 2011; Guadalupe, 2007).

Tabla 4.65. Valores medios de taninos condensados (g/L) en los vinos de 2009

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	2,61	2,45	2,30	2,12	2,10	1,87
D2	2,61	2,55	2,42	2,20	2,11	2,03
DM1	2,61	2,33	2,22	2,08	2,09	2,04
DM2	2,61	2,58	2,35	2,14	2,04	2,08
B1	2,61	2,40	2,15	2,10	2,17	2,12
B2	2,61	2,54	2,37	2,23	2,16	2,04
A	2,61	2,51	2,51	2,23	2,05	2,01
B	2,61	2,48	2,29	2,18	2,11	2,07
C	2,61	2,60	2,27	2,19	2,14	1,99
D	2,61	2,54	2,26	2,17	2,16	2,12
E	2,61	2,62	2,32	2,11	2,10	2,00

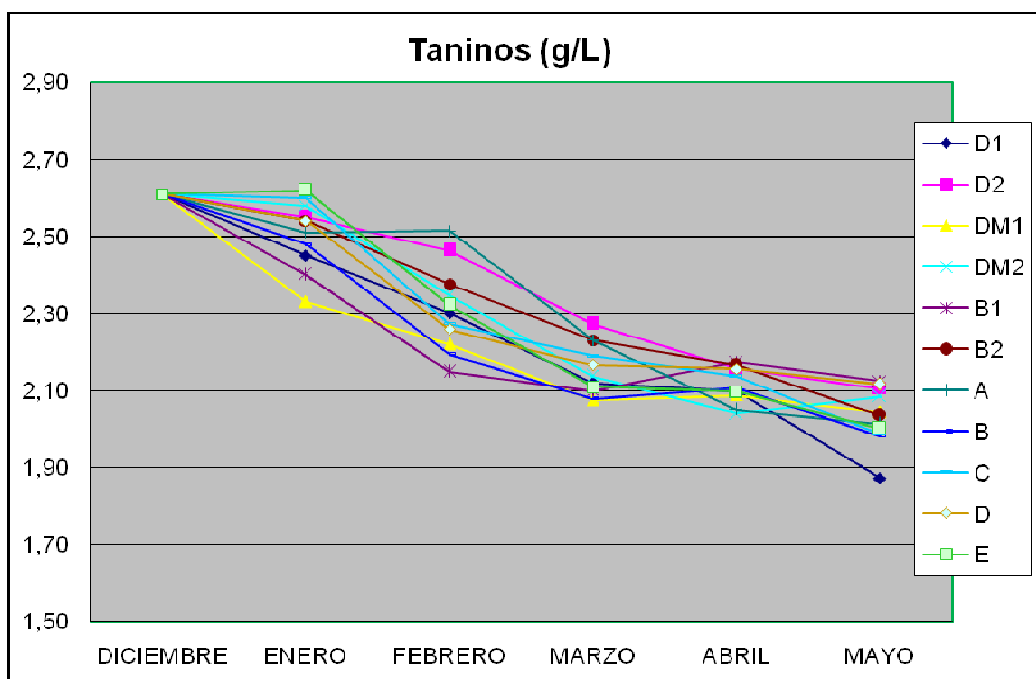


Figura 4.39. Evolución de los taninos condensados (g/L) durante 2009

En la tabla 4.66 y en la figura 4.40 se muestra la evolución de la concentración de taninos durante la conservación de los vinos de 2010,

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

observándose un descenso a lo largo del proceso de conservación, más acusado en los primeros meses.

Tabla 4.66. Valores medios de taninos condensados (g/L) en los vinos de 2010

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	2,75	2,66	2,48	2,27	2,11	1,97
D2	2,75	2,59	2,55	2,28	1,99	1,95
DM1	2,75	2,7	2,48	2,34	2,22	2,09
DM2	2,75	2,54	2,29	2,09	1,99	1,96
B1	2,75	2,57	2,44	2,27	2,13	2,07
B2	2,75	2,64	2,54	2,39	2,02	1,95
A	2,75	2,71	2,56	2,45	2,15	2,04
B	2,75	2,69	2,62	2,46	2,24	2,08
C	2,75	2,67	2,69	2,35	2,17	2,06
D	2,75	2,68	2,7	2,31	2,18	1,99
E	2,75	2,53	2,34	2,19	2,25	1,98

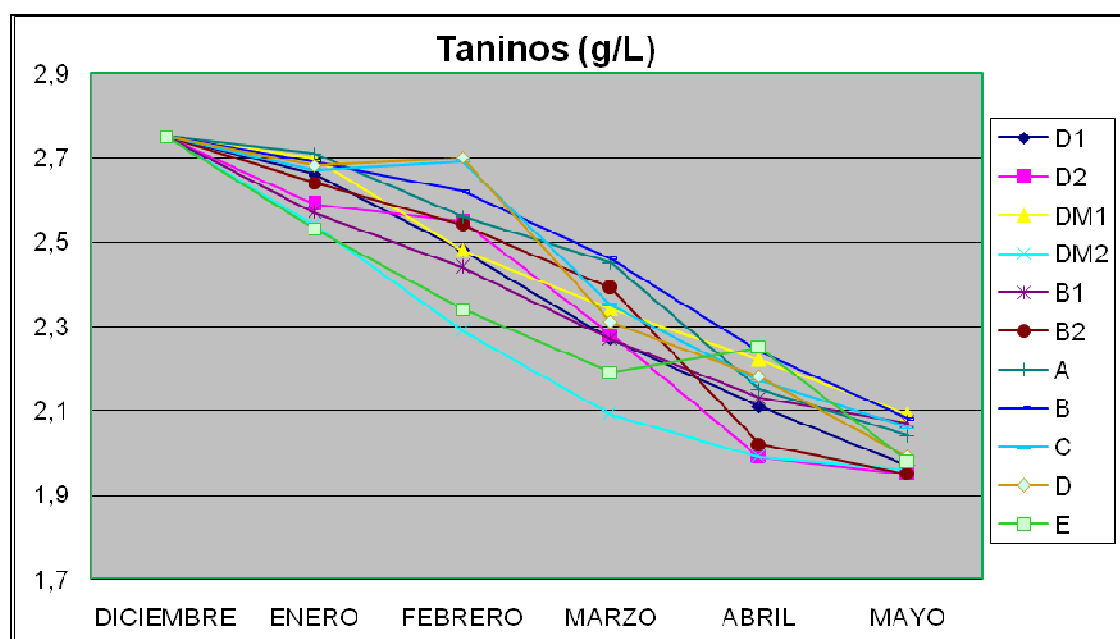


Figura 4.40. Evolución de los taninos condensados (g/L) durante 2010

Durante los primeros meses de conservación, las reacciones de polimerización de taninos se incrementan pero la insolubilización y las reacciones de precipitación ocasionan un balance negativo en la concentración de estos taninos (Gómez-Plaza y Cano-López, 2011; McRae, 2015); en cambio, a mitad de la conservación el contenido de taninos se estabiliza en estos vinos equilibrándose las reacciones de polimerización con

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

las de precipitación. El descenso es más acusado en los vinos en presencia de lías, quizás por el efecto adsorbente que éstas presentan, pero al final de la conservación todos los vinos presentan unos valores similares.

En la Tabla 4.67 se recogen las medias de los taninos condensados durante el proceso de conservación de los vinos de 2011, y en la figura 4.41 se muestra la evolución de los mismos.

Tabla 4.67. Valores medios de taninos condensados (g/L) en los vinos de 2011

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	2,65	2,43	2,35	2,11	2,07	1,95
D2	2,65	2,54	2,47	2,29	2,18	2,02
DM1	2,65	2,45	2,49	2,27	2,1	2,07
DM2	2,65	2,64	2,57	2,4	2,31	2,06
B1	2,65	2,59	2,5	2,46	2,29	2,11
B2	2,65	2,52	2,32	2,22	2,16	2,08
A	2,65	2,53	2,45	2,31	2,12	1,97
B	2,65	2,59	2,46	2,4	2,21	2,08
C	2,65	2,54	2,4	2,24	2,18	2,04
D	2,65	2,55	2,47	2,32	2,18	1,98
E	2,65	2,58	2,45	2,43	2,24	1,96

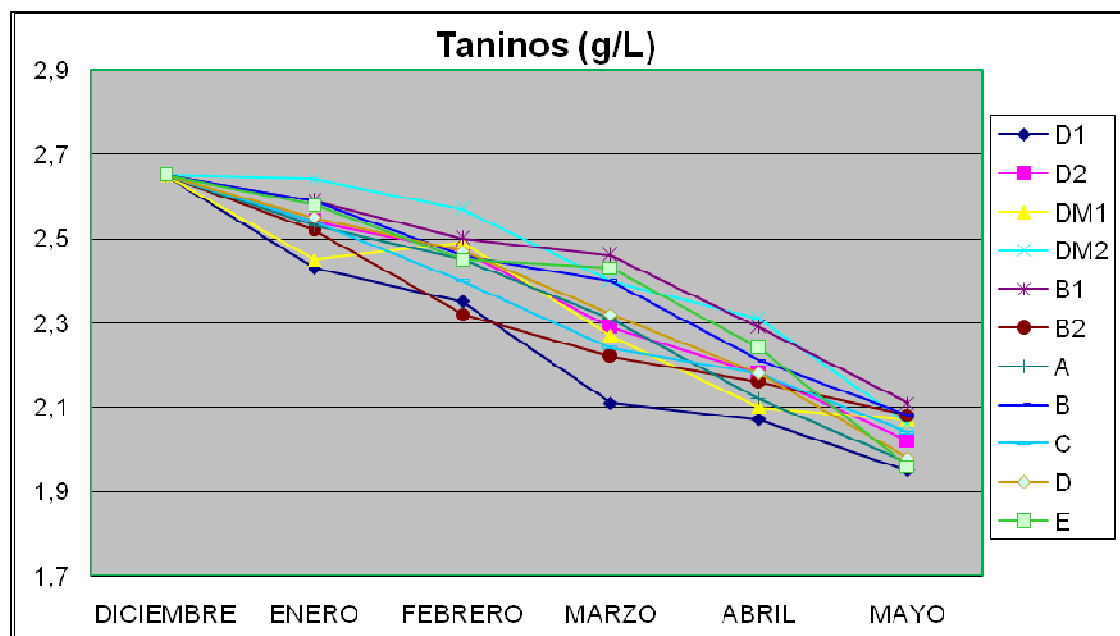


Figura 4.41. Evolución de los taninos condensados (g/L) durante 2011

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los vinos de 2011 observamos también el descenso en la concentración de taninos durante la conservación, más acusado en los vinos testigo conservados en depósitos. Los vinos criados en barrica son los que sufren el menor descenso, adquiriendo los vinos en barricas con lías y los microoxigenados con y sin lías valores similares, por lo que no se puede determinar que la presencia de lías afecte a la concentración de los taninos condensados. Es de destacar el efecto protector sobre los taninos de algunos derivados LSI, especialmente los más ricos en polisacáridos, como el extracto parietal de levaduras y el autolisado.

La precipitación de los taninos durante la conservación de los vinos, dificulta la interpretación del efecto de los distintos métodos de conservación, ya que domina la precipitación sobre el efecto estabilizante que puede proporcionar la incorporación de oxígeno, las lías o los preparados LSI. Para poder establecer este efecto se va a estudiar la polimerización de los taninos mediante la determinación del Índice de Ácido Clorhídrico y el de DMACH.

4.3.4.3. ÍNDICE DEL ÁCIDO CLORHÍDRICO

El fraccionamiento de los taninos según su grado de polimerización tiene gran dificultad debido a que tienden a formar complejos muy estables con los materiales con los que se ponen en contacto. Para determinar el grado de polimerización ha de hacerse mediante valoraciones químicas relacionadas con las dimensiones moleculares de los taninos.

En la tabla 4.68 se observan los valores medios del Índice de Clorhídrico (%) en los vinos estudiados en 2009, observándose gráficamente su evolución en la figura 4.42.

Podemos establecer que el incremento del Índice de Clorhídrico es más o menos constante en todos los vinos, siendo el incremento superior en los vinos conservados en barrica y en los conservados en depósito con microoxigenación. Esto puede ser debido al efecto polimerizante del oxígeno aportado en forma micronizada, que induce la formación de puentes etanal, que son los principales implicados en la polimerización de compuestos polifenólicos (Chassaing, 2010). A tenor de los resultados obtenidos, ni la adición de lías, ni de preparados de levaduras inertes

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

añadidas en el proceso de conservación, parecen tener un efecto evidente en la polimerización de estos taninos (Pérez-Serradilla y Luque de Castro, 2008).

Figura 4.68. Valores medios del Índice de Ácido Clorhídrico (%) durante la conservación de los vinos de 2009

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	20,79	21,48	23,85	25,09	30,91	34,91
D2	20,79	24,97	28,24	26,76	33,14	37,14
DM1	20,79	30,67	36,98	37,75	43,76	47,76
DM2	20,79	21,7	24,32	32,43	40,41	44,41
B1	20,79	25,76	32,73	36,48	41,99	45,99
B2	20,79	25,74	29,94	35,56	38,96	43,54
A	20,79	24,64	29,68	34,16	37,84	42,56
B	20,79	24,72	28,2	29,16	38,85	42,85
C	20,79	24,35	29,6	31,38	36,73	40,73
D	20,79	30,59	34,87	35,12	39,15	43,15
E	20,79	25,44	27,91	29,84	33,13	36,87

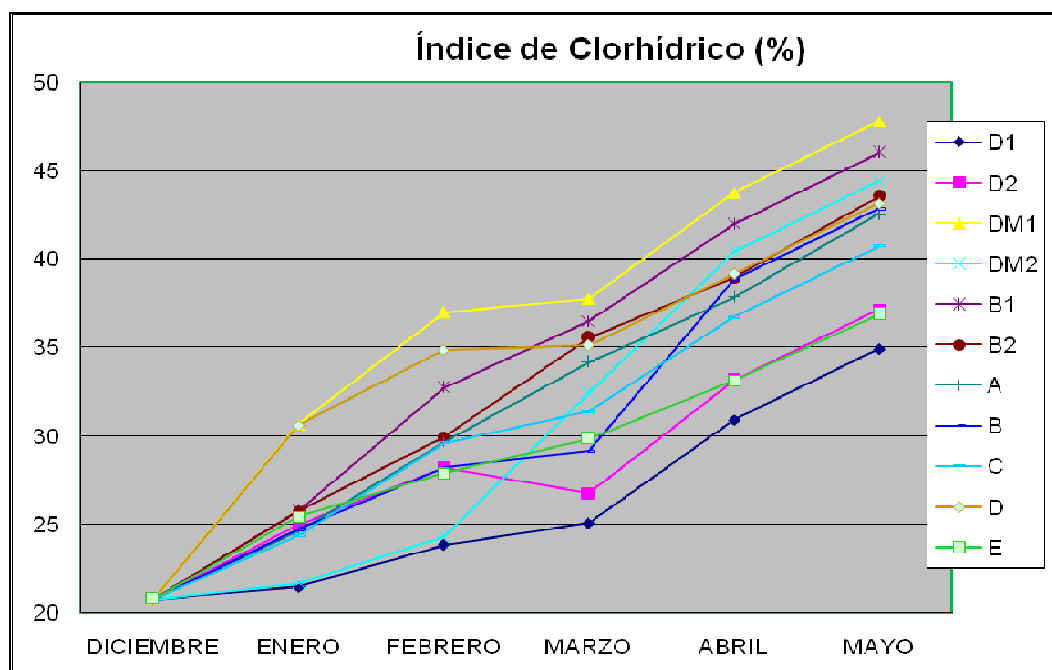


Figura 4.42. Evolución del Índice de Ácido Clorhídrico durante la conservación de los vinos de 2009

En la tabla 4.69 se recogen los valores medios del Índice de Clorhídrico (%) en los vinos de 2010, y en la figura 4.43 su representación gráfica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.69. Valores medios del Índice de Clorhídrico (%) en los vinos de 2010

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	37,55	40,36	43,12	48,38	53,11	57,84
D2	37,55	40,69	42,08	48,33	52,42	56,83
DM1	37,55	39,58	38,57	44,91	53,16	59,66
DM2	37,55	40,37	40,42	45,42	54,73	60,91
B1	37,55	41,09	43,16	46,97	54,46	61,19
B2	37,55	42,88	44,58	51,58	59,43	61,57
A	37,55	44,58	48,09	51,08	53,31	59,14
B	37,55	40,03	40,92	43,53	52,22	58,25
C	37,55	39,16	43,77	44,38	54,89	59,07
D	37,55	41,16	43,39	45,09	53,02	56,75
E	37,55	40,52	42,9	46,36	52,16	57,45

Tal como podemos observar, el Índice de Clorhídrico de los vinos de 2010 se incrementa de forma más o menos constante en todos los vinos, no apreciándose diferencias importantes entre ellos. Se observa un incremento superior en el grado de polimerización de los taninos de los vinos conservados en barrica y de los conservados en depósito con microoxigenación, respecto al resto.

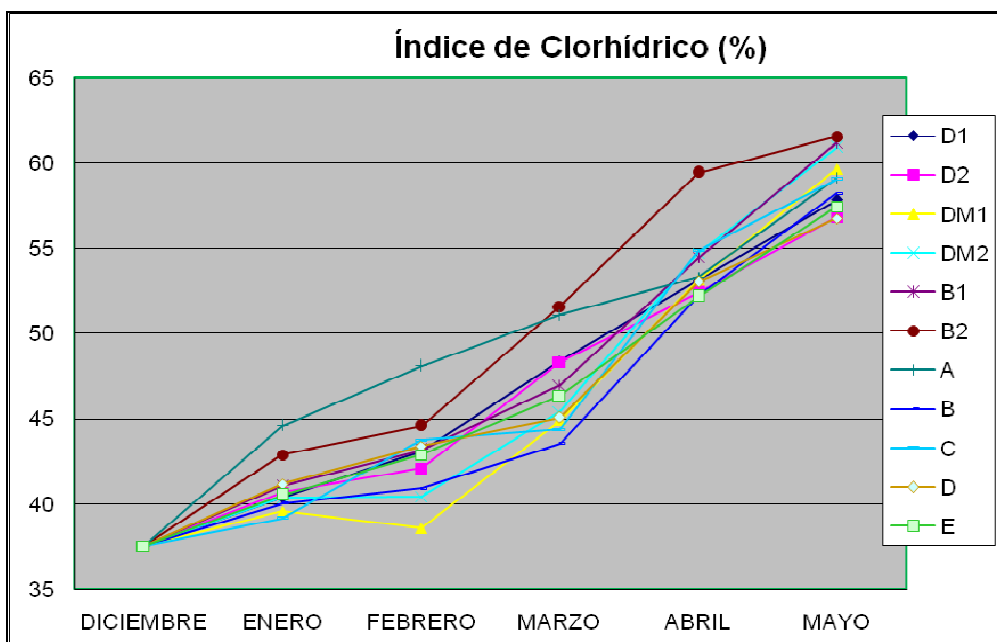


Figura 4.43. Evolución del Índice de Ácido Clorhídrico (%) de los vinos de 2010

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 4.70 se recogen los valores medios del Índice de Clorhídrico (%) en los vinos de 2011, y en la figura 4.44 su representación gráfica.

Tabla 4.70. Valores medios del Índice de Clorhídrico (%) en los vinos de 2011

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	29,63	32,41	33,85	38,31	38,79	43,38
D2	29,63	32,63	35,61	38,60	43,08	46,33
DM1	29,63	36,26	37,65	39,62	44,57	48,91
DM2	29,63	34,85	36,12	39,17	42,42	47,42
B1	29,63	35,34	38,37	39,45	43,16	48,97
B2	29,63	32,17	36,63	40,73	47,58	49,63
A	29,63	33,74	36,88	40,02	43,09	45,23
B	29,63	33,96	35,13	41,30	40,92	43,53
C	29,63	34,18	37,38	40,59	43,77	44,38
D	29,63	34,40	38,64	40,87	43,39	45,09
E	29,63	34,62	37,89	41,16	42,90	46,36

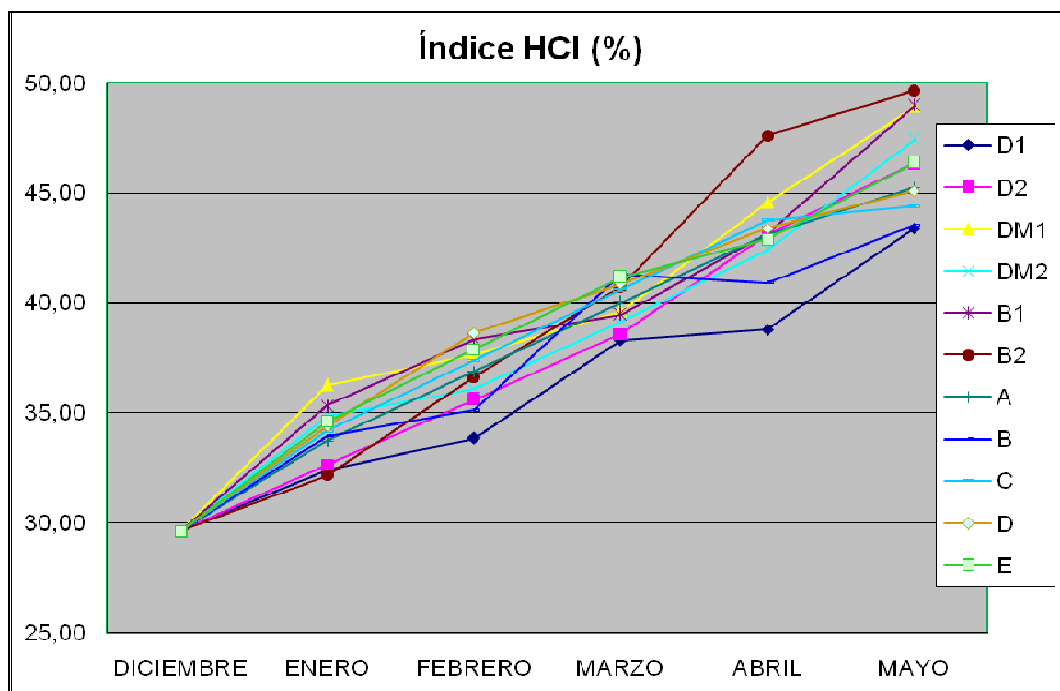


Figura 4.44. Evolución del Índice de Ácido Clorhídrico durante la conservación de los vinos de 2011

Al igual que apreciamos en las añadas anteriores, los vinos van polimerizando a lo largo de la conservación, siendo mayor el grado de polimerización en los vinos conservados en barrica y en los microoxigenados, aunque no se observan grandes diferencias con los otros vinos. Los

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

preparados de levaduras inertes y los conservados en depósito con lías mantienen un comportamiento intermedio entre los vinos que se conservan en contacto con el oxígeno y los vinos que se conservan en los depósitos testigo en ausencia de oxígeno.

4.3.4.4. ÍNDICE DMACH

Para conocer con mayor precisión el grado medio de polimerización de los taninos de los vinos, se ha estudiado el efecto de la conservación sobre el Índice de DMACH.

La formación de procianidinas tiene lugar estableciendo un enlace entre el C4 de una molécula de catequina o epicatequina y el C6 o C8 de la otra molécula, y a continuación entre el C6 de la catequina ya condensada y el C6 y C8 de una molécula monómera. Por tanto, el número de posiciones libres en 6 y 8 disminuye con el aumento de moléculas polimerizadas, y estas posiciones libres son las que vamos a valorar formando un compuesto de adición que puede ser valorado por colorimetría, de coloración menos elevada cuantas menos posiciones C6 y C8 permanezcan libres, y esto sucede cuando más elevado es el grado de polimerización de los taninos.

En la Tabla 4.71 figuran las medias y desviaciones estándar del Índice DMACH en los vinos conservados en 2009 y en la figura 4.45 la evolución de este parámetro en los meses de conservación.

Tabla 4.71. Valores medios del Índice de DMACH (%) en los vinos de 2009

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	68,88	64,53	60,54	55,85	48,63	43,81
D2	68,88	64,3	63,34	56,42	48,33	42,08
DM1	68,88	63,08	59,66	53,16	44,91	38,57
DM2	68,88	62,74	60,91	54,73	45,42	40,42
B1	68,88	61,66	59,78	53,11	43,38	38,79
B2	68,88	62,53	61,19	54,46	46,97	41,74
A	68,88	66,75	59,14	53,31	51,08	48,09
B	68,88	63,58	58,25	52,22	43,53	40,92
C	68,88	63,45	59,07	54,89	44,38	43,77
D	68,88	64,36	56,75	53,02	45,09	43,39
E	68,88	64,34	57,45	52,16	46,36	42,9

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

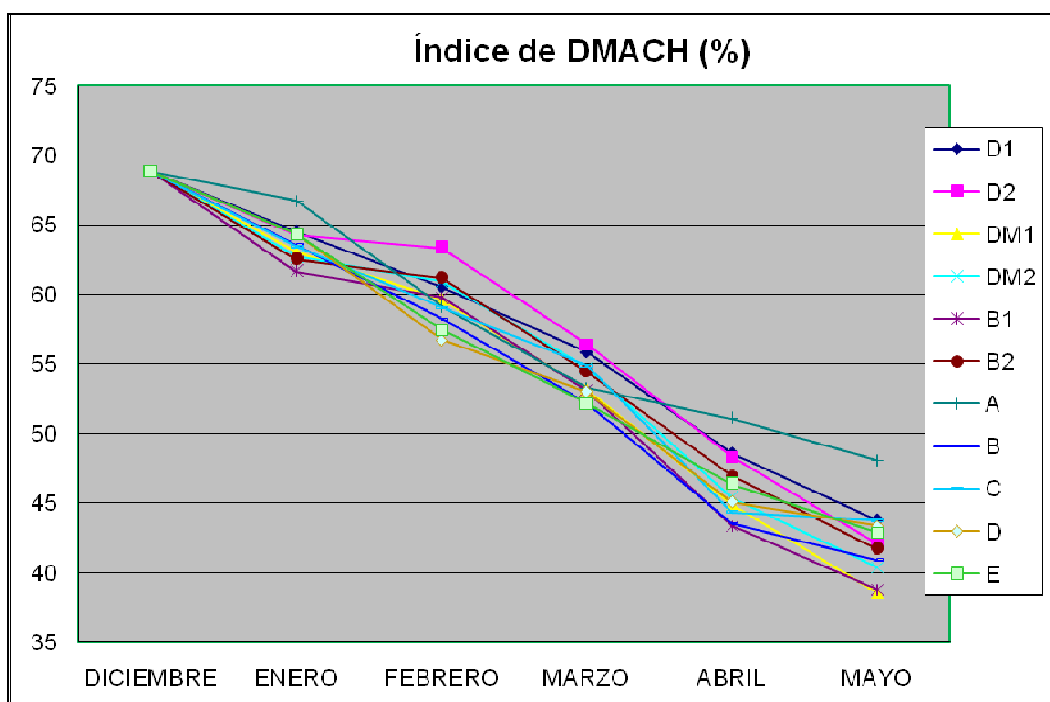


Figura 4.45. Evolución del Índice de DMACH durante la conservación de los vinos de 2009

Como hemos visto, el Índice de DMACH se correlaciona de forma inversa con el grado de polimerización de los taninos. Se puede observar a lo largo de los meses de conservación el decrecimiento del índice DMACH debido a la formación de polímeros de flavanoles. Podemos observar que la polimerización de los taninos se van realizando paralelamente en todos los vinos los primeros meses de conservación, pero los últimos meses el descenso del índice es mayor en los vinos microoxigenados y en los mantenidos en barricas (McRae, 2015).

Tabla 4.72. Valores medios del Índice de DMACH (%) en los vinos de 2010

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	54,75	47,34	38,86	36,35	33,83	30,62
D2	54,75	49,62	40,02	36,78	32,55	30,74
DM1	54,75	45,13	40,40	35,50	30,60	28,11
DM2	54,75	49,00	44,64	34,47	29,29	28,64
B1	54,75	46,00	41,00	34,83	28,66	27,85
B2	54,75	49,47	42,84	35,20	29,94	29,16
A	54,75	51,53	40,50	38,54	36,58	32,44
B	54,75	46,32	39,15	37,44	35,74	31,30
C	54,75	46,58	39,05	36,58	34,12	30,28
D	54,75	45,66	38,95	36,71	34,47	30,16
E	54,75	44,91	39,87	35,81	31,75	30,88

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

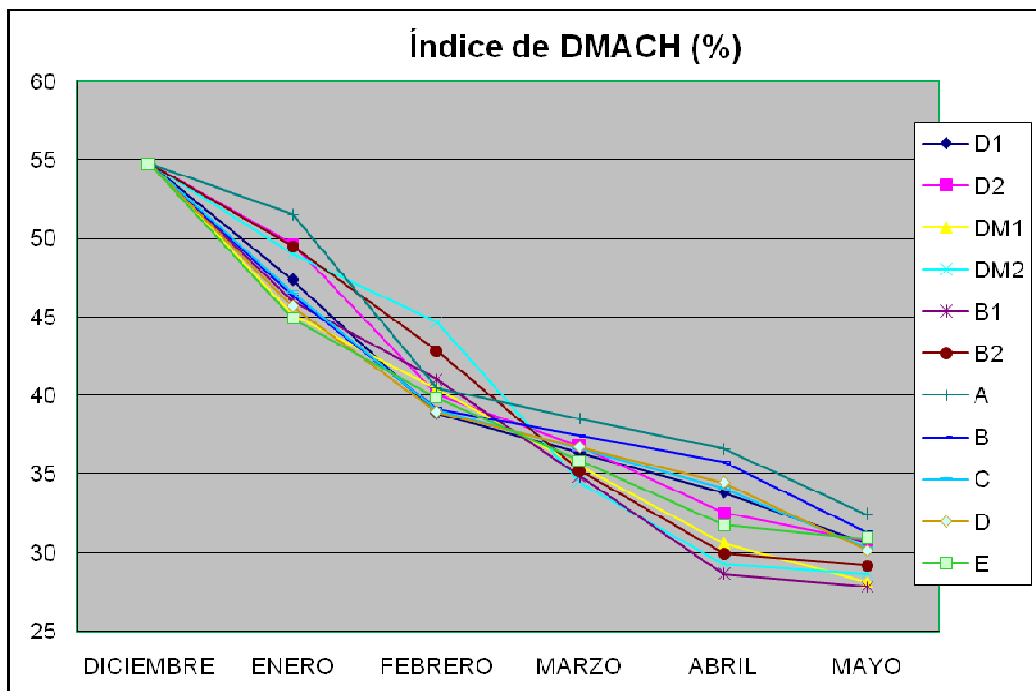


Figura 4.46. Evolución del Índice de DMACH (%) durante la conservación de los vinos 2010

En la Tabla 4.73 figuran las medias y desviaciones estándar del Índice DMACH en los vinos conservados en 2011 y en la figura 4.47 la evolución de este parámetro en los meses de conservación.

Se puede observar a lo largo de los meses de conservación el decrecimiento del índice DMACH que tiene lugar en mayor medida en los depósitos con microoxigenación y en las barricas, independientemente de las lías. No se observan diferencias en el comportamiento de los testigos, los vinos en depósito exclusivamente con lías y los vinos tratados con LSI.

En la Tabla 4.73 figuran las medias del Índice DMACH en los vinos conservados en 2011 y en la figura 4.47 su evolución durante la conservación.

La polimerización de los taninos en el año 2011 se produjo con bastante rapidez, ya que en seis meses vemos un importante descenso del Índice de DMACH. Este descenso es más acusado, y por lo tanto es mayor el incremento de la polimerización en los vinos conservados en contacto con el oxígeno, tanto en bodega como con microoxigenación inducida.

Los resultados concuerdan con lo observado en el Índice de Clorhídrico, ya que ni la adición de lías ni los preparados LSI han tenido efecto sobre la polimerización de los taninos (Galán-Barrio, 2012).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.73. Valores medios del Índice de DMACH en los vinos de 2011

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	61,13	56,25	50,38	48,75	46,17	42,41
D2	61,13	56,73	52,33	46,33	43,08	39,63
DM1	61,13	58,02	54,91	48,91	44,57	37,65
DM2	61,13	57,27	53,42	47,42	39,42	36,12
B1	61,13	59,05	54,97	48,97	43,16	38,37
B2	61,13	56,75	53,54	49,63	42,58	36,63
A	61,13	56,18	51,23	45,23	43,09	36,88
B	61,13	53,33	49,53	43,53	40,92	37,35
C	61,13	55,75	50,38	47,38	44,77	41,85
D	61,13	56,11	51,09	48,09	43,39	38,64
E	61,13	54,745	52,36	46,36	42,95	40,54

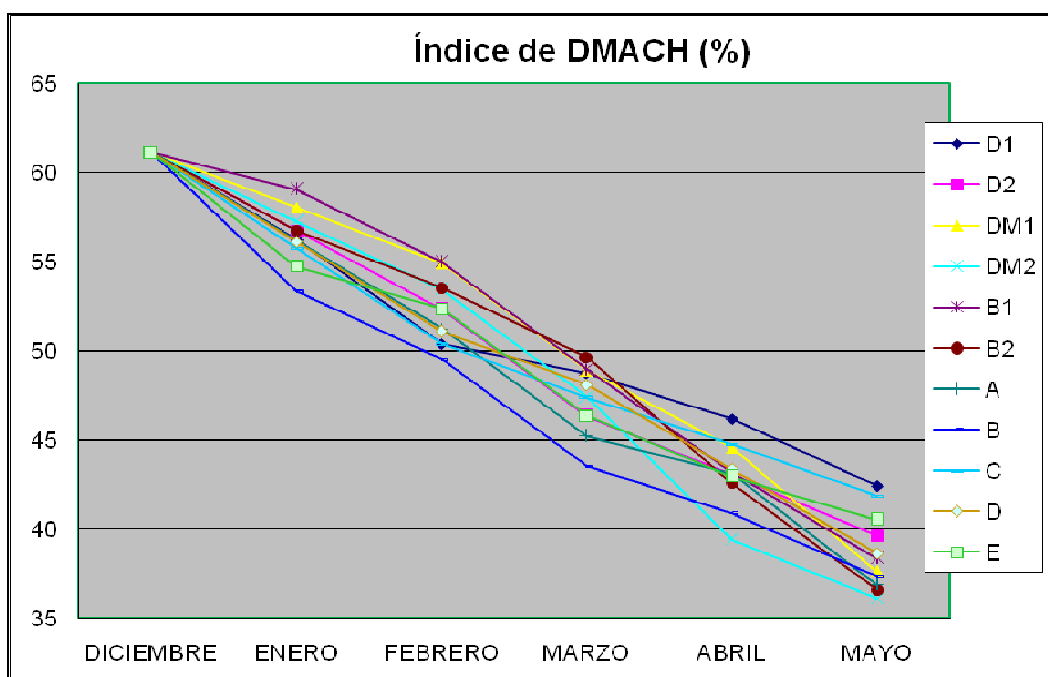


Figura 4.47. Evolución del Índice de DMACH (%) durante la conservación de los vinos de 2011

4.3.4.5. ÍNDICE DE ETANOL

Los taninos combinados con péptidos y con polisacáridos precipitan con facilidad en etanol, permitiendo calcular el porcentaje de taninos combinados con estos compuestos, por diferencia con los taninos totales. Estos complejos contribuyen a reducir la astringencia, mantener estables los taninos y a aumentar la untuosidad y el volumen en boca por efecto de los polisacáridos. Los taninos pueden formar también complejos con las proteínas, dando lugar

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

a un complejo macromolecular de gran tamaño que puede precipitar, dando lugar a un descenso de la astringencia y del sabor amargo de los vinos, pero trae consigo una gran pérdida de estructura.

En la tabla 4.74 se reflejan los valores medios del Índice de Etanol de los vinos de 2009 durante su período de conservación, y en la figura 4.48 su representación gráfica.

Tabla 4.74. Valores medios del Índice de Etanol (%) en los vinos de 2009

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	7,27	10,95	15,79	21,79	24,43	30,41
D2	7,27	18,58	20,18	26,18	30,32	36,89
DM1	7,27	20,82	23,47	27,47	32,15	36,15
DM2	7,27	18,92	23,89	27,89	33,28	38,72
B1	7,27	17,73	21,87	31,87	36,75	40,02
B2	7,27	19,03	27,32	36,32	37,87	42,2
A	7,27	17,84	20,2	26,2	31,25	37,19
B	7,27	21,16	24,89	29,89	35,73	39,35
C	7,27	15,48	19,91	25,91	32,08	37,22
D	7,27	10,4	20,82	26,82	27,89	36,08
E	7,27	16,12	19,23	25,23	31,68	36,99

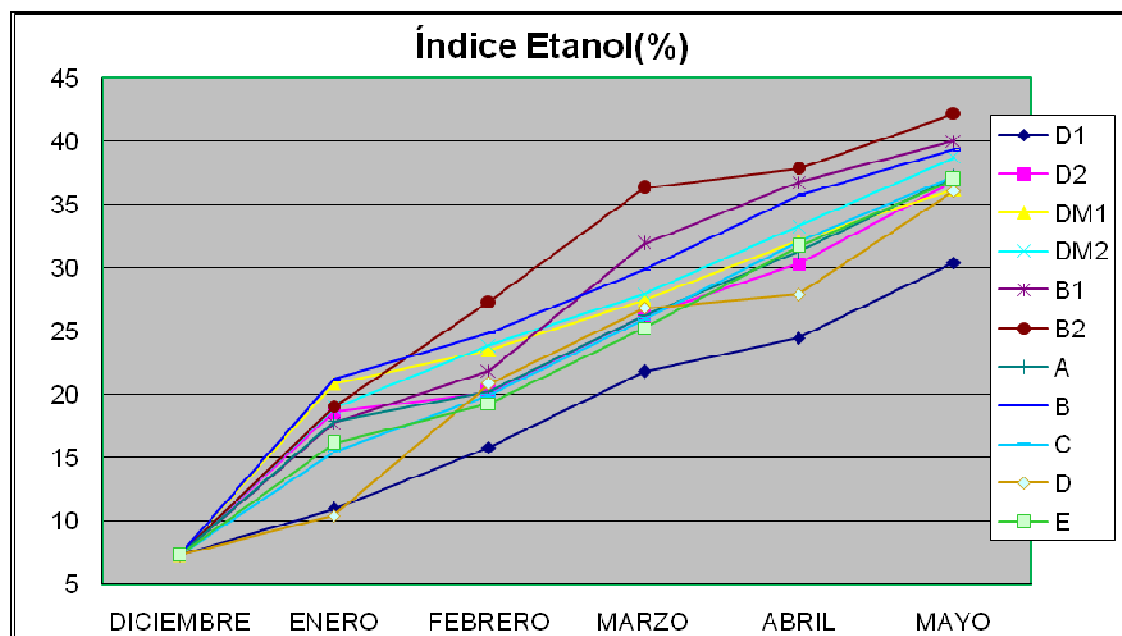


Figura 4.48. Evolución del Índice de Etanol (%) durante la conservación de los vinos de 2009

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se observa un incremento de las combinaciones tanino-polisacáridos a lo largo del proceso de conservación, más evidente en los vinos conservados en barrica sin y con lías, seguido de los microoxigenados. Es de destacar el rápido incremento observado en los vinos tratados con los preparados A, B y C, debido a la rápida cesión de estos compuestos al vino. El resto de los preparados contienen menos polisacáridos y su cesión de polisacáridos es más lenta, pero al final de la conservación tienen valores más elevados que los vinos testigo e incluso que los criados en depósitos con lías.

En la tabla 4.75 se reflejan los valores medios del Índice de Etanol de los vinos de 2010 durante su período de conservación, y en la figura 4.49 su representación gráfica.

Tabla 4.75. Valores medios del Índice de Etanol (%) en los vinos de 2010

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	11,07	12,29	13,55	18,99	21,05	22,66
D2	11,07	12,01	13,9	18,88	22,24	24,13
DM1	11,07	12,31	13,94	18,4	20,14	25,21
DM2	11,07	13,11	15,32	19,21	22,27	26,95
B1	11,07	12,62	14,51	17,92	19,42	24,15
B2	11,07	12,87	14,69	18,99	21,09	25,74
A	11,07	12,9	14,64	17,93	21,43	26,45
B	11,07	13,39	16,51	18,95	21,57	27,65
C	11,07	12,92	14,83	18,47	20,84	25,94
D	11,07	11,83	13,31	17,09	20,07	24,39
E	11,07	12,42	13,82	17,53	21,26	26,94

Los complejos formados por la unión de los taninos a péctidos y polisacáridos se incrementan rápidamente a lo largo de la conservación, de forma más evidente en los vinos tratados con derivados LSI, en los vinos tratados con lías sometidos a microoxigenación y en los conservados en barrica con lías. Los extractos parietales de levaduras, los autolisados de levaduras y las levaduras inertes con β -glucosidasas incrementan de forma bastante rápida el contenido en polisacáridos de los vinos, y por lo tanto facilitan la polimerización de los taninos con sus polisacáridos. La presencia de lías y la microoxigenación durante estos meses contribuye a incrementar el contenido en polisacáridos unidos a los taninos, pero es el extracto de

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

levaduras con alto contenido en polisacáridos el que da lugar a mayor número de complejos tanino-polisacárido, contribuyendo a suavizar los taninos e incrementar la suavidad y el volumen en boca de los vinos (Zamora, 2003).

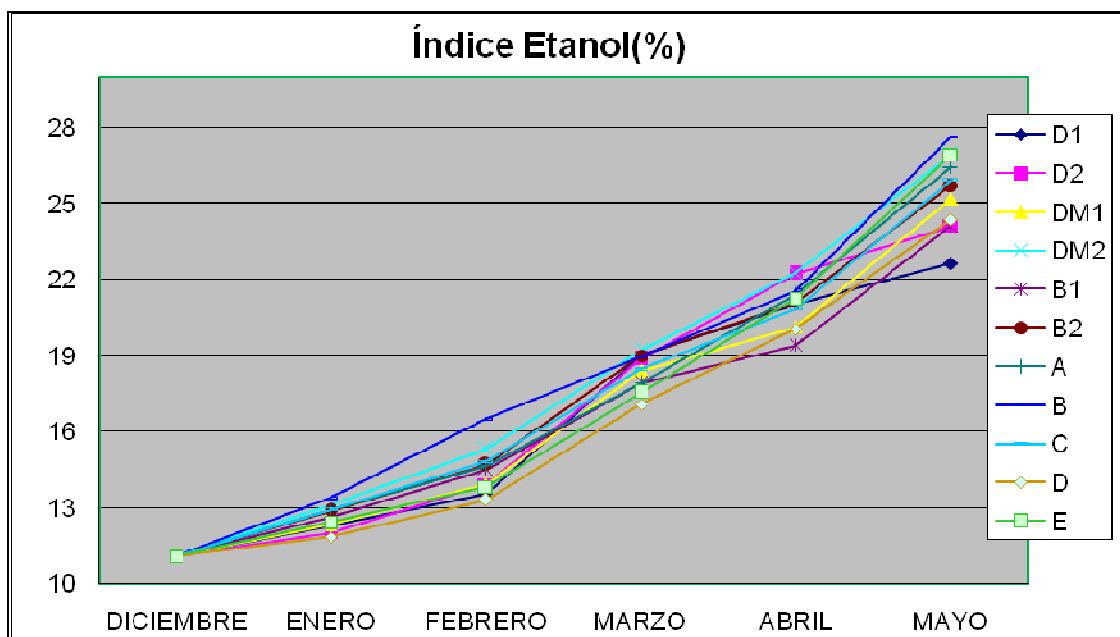


Figura 4.49. Evolución del Índice de Etanol (%) durante la conservación de los vinos de 2010

En la tabla 4.76 se reflejan los valores medios del Índice de Etanol de los vinos de 2011 durante su período de conservación, y en la figura 4.50 su representación gráfica.

Tabla 4.76. Valores medios del Índice de Etanol (%) en los vinos de 2011

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	12,01	12,28	15,29	16,70	21,01	23,13
D2	12,01	14,44	16,32	20,09	23,60	25,75
DM1	12,01	12,47	16,37	21,79	23,80	26,17
DM2	12,01	12,86	13,79	20,40	24,59	27,16
B1	12,01	12,92	14,90	16,33	21,57	26,52
B2	12,01	13,27	16,77	21,24	23,09	26,82
A	12,01	14,39	13,79	17,80	22,43	24,90
B	12,01	14,02	15,04	16,61	22,13	26,14
C	12,01	12,27	13,34	16,22	21,85	26,57
D	12,01	12,11	12,31	16,70	20,48	23,95
E	12,01	13,62	14,76	18,65	21,34	26,94

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

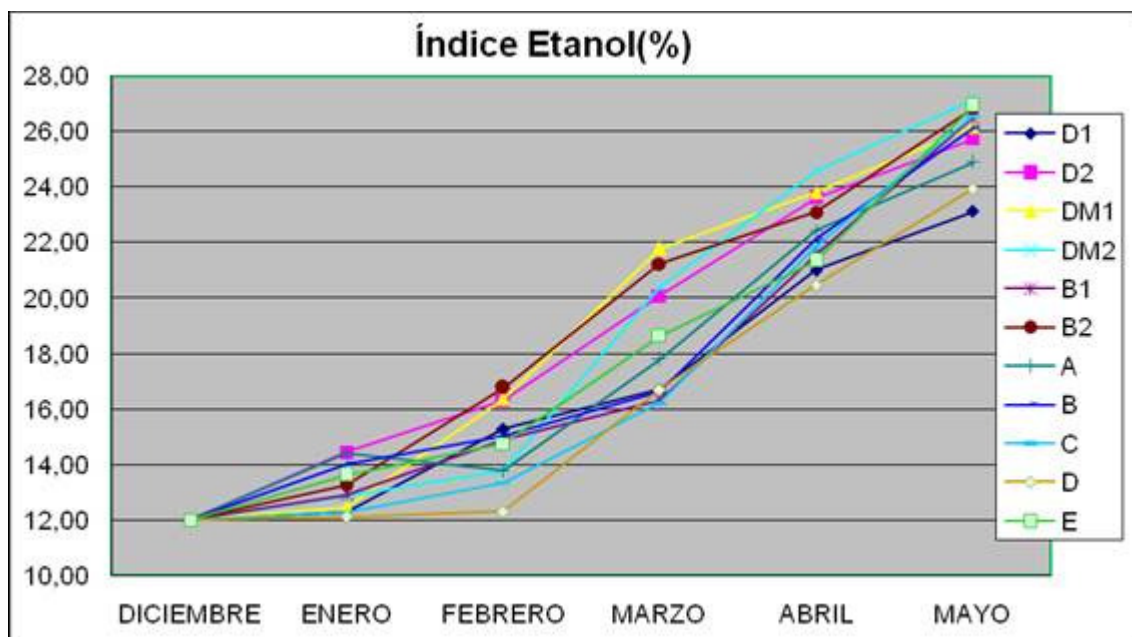


Figura 4.50. Evolución del Índice de Etanol (%) durante la conservación de los vinos de 2011

El incremento de los complejos tanino-polisacáridos es bastante rápido en los vinos de 2011, siendo los vinos criados en presencia de lías y los tratados con derivados LSI los que adquieren superiores valores.

La presencia de polisacáridos en el vino, bien por autólisis de las lías como por adicionarse directamente como LSI, pueden actuar sobre las sensaciones en boca del vino reduciendo su astringencia al combinarse con taninos y hacerlos menos reactivos a las proteínas de la saliva (Mateus et al., 2004), pueden evitar la agregación de los taninos y por tanto la formación de estructuras más astringentes, y pueden favorecer la formación de complejos taninos-polisacáridos, valorados con el Índice de Etanol, que incrementan la viscosidad del vino, el cuerpo y la sensación de untuosidad y volumen en boca (Guadalupe, 2007; Guadalupe, 2008). Pero tal como observamos anteriormente, este efecto no es igual en todos los casos, ya que depende de la naturaleza del polisacárido, y hay preparaciones formulados específicamente para reducir astringencia e incrementar untuosidad, otros están preparados para mejorar la estabilidad del color, de las proteínas, tartratos, etc. (Vidal, 2003; Vidal, 2004) demostraron que algunos polisacáridos neutros (manoproteínas y arabinogalactanos) juegan un papel importante en las propiedades de sensación en la boca, que el

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ramnogalacturonano II contribuye a la agregación de los polifenoles, la manoproteínas de alto peso molecular favorecen la precipitación y las de bajo peso molecular la estabilización estérica.

4.3.4.6. INDICE DE GELATINA

El índice de gelatina valora el porcentaje de taninos capaces de reaccionar con las proteínas, es decir, los taninos astringentes. La astringencia aumenta en los vinos a medida que se van polimerizando los taninos entre sí, para luego disminuir cuando se produce la precipitación de los grandes polímeros. También, las reacciones de polimerización de antocianos con taninos, y de taninos con polisacáridos, péctidos, etc., contribuyen a disminuir la astringencia al hacer menos reactivos los taninos en boca y dificultar la unión y posterior precipitación de los taninos con la mucina de la saliva (Vidal, 2004). Uno de los principales objetivos de la crianza de los vinos, o de sus alternativas, es conseguir la disminución de la astringencia de los taninos, sin que los vinos pierdan estructura o tanicidad, ya que por un lado actúan dificultando la formación de grandes polímeros con alto riesgo de precipitaciones, y por otro son los responsables de reducir la astringencia y dar mayor sensación de volumen en boca.

En la tabla 4.77 figuran los valores medios del Índice de Gelatina de los vinos de 2009 y en la figura 4.51 la representación de la evolución de éste índice durante la conservación de los vinos.

Tabla 4.77. Valores medios del Índice de Gelatina (%) en los vinos de 2009

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	69,93	69,14	69,52	67,64	65,95	64,05
D2	69,93	69,26	69,46	66,74	66,12	63,5
DM1	69,93	70,12	69,43	67,93	67,57	64,48
DM2	69,93	69,42	68,52	66,56	64,15	61,24
B1	69,93	72,05	68,81	69,18	69,61	66,75
B2	69,93	71,56	70,56	71,89	70,69	64,92
A	69,93	68,64	66,44	64,52	60,66	57,37
B	69,93	66,01	61,73	61,72	58,52	55,23
C	69,93	67,54	64,61	64,76	63,53	58,75
D	69,93	66,44	64,93	62,9	62,11	62,25
E	69,93	64,43	62,85	61,43	58,79	56,77

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

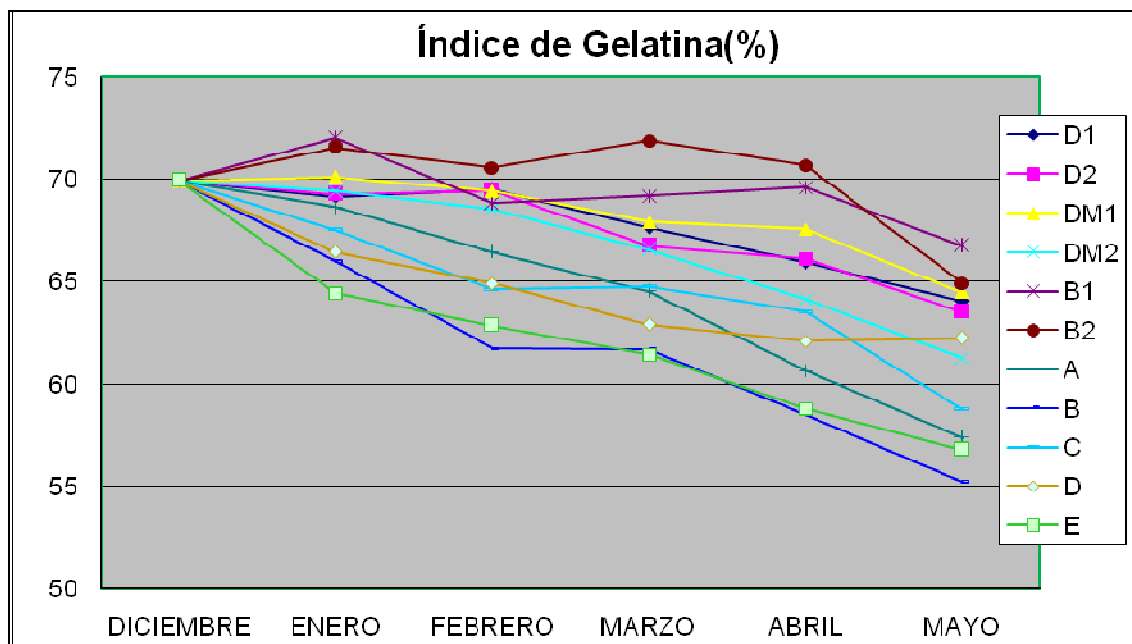


Figura 4.51. Evolución del Índice de Gelatina (%) durante la conservación de los vinos de 2009

La astringencia de los vinos de 2009 muestra un comportamiento muy definido, ya que aumenta ligeramente en los vinos criados en barrica, a medida que la madera aporta elagitaninos y que los taninos condensados van polimerizando los taninos entre sí (Vidal, 2004), para luego disminuir cuando se produce la precipitación de los grandes polímeros de taninos, y la unión de éstos a polisacáridos, antocianos, péptidos, etc., que facilitan la estabilidad del contenido polifenólico de los vinos, a la vez que reducen su astringencia. La presencia de lías en la barrica reduce la astringencia, ya que los polisacáridos extraídos en la crianza pueden combinarse con los taninos dando moléculas más voluminosas que contribuyen a rebajar la astringencia.

La reducción de la astringencia más intensa e inmediata se obtiene con los preparados LSI. La capacidad de los polisacáridos de la levadura de interactuar con las procianidinas del vino podría reducir su astringencia debido a la disminución de la cantidad de procianidinas libres capaces de interactuar con las proteínas de la saliva o a que los polisacáridos forman grandes complejos con los taninos, que precipitan (Smith, 1998; Mateus,

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2004). Por otro lado, el aumento en viscosidad debido a la presencia de polisacáridos de la levadura podría compensar la pérdida de lubricación producida por los taninos, sin embargo, se ha comprobado que dependiendo de la composición de los polisacáridos, el efecto en la untuosidad es diferente (Vidal, 2004). Tal como se ha mencionado, (Guadalupe, 2007) han relacionado a los polisacáridos de las levaduras con una reducción en la astringencia, así como con el aumento del cuerpo y untuosidad de los vinos, y de la sensación de dulzor y redondez.

Resultados similares obtuvieron (Francois, 2007) adicionando simultáneamente preparaciones LSI junto con enzimas del tipo β -glucanasa, encontrando una importante reducción de la astringencia, que atribuyeron a la liberación de polisacáridos de las levaduras inertes..

En la tabla 4.78 figuran los valores medios del Índice de Gelatina de los vinos de 2010 y en la figura 4.52 la representación de la evolución de éste índice durante la conservación de los vinos.

Vemos en esta añada que los vinos en barrica disminuyen paulatinamente su astringencia, a pesar del aporte de elagitaninos de la madera. La caída de la astringencia es superior en los vinos en contacto con las lías, tanto en barrica como en depósito. Los derivados LSI, especialmente el autolisado, el extracto parietal y las manoproteínas, son los que producen el mayor y más rápido descenso de la astringencia.

Tabla 4.78. Valores medios del Índice de Gelatina (%) en los vinos de 2010

Vino ^E	DICIEMBRE (8,16)	ENERO (3,15)	FEBRERO (0,86)	MARZO (0,11)	ABRIL (0,15)	MAYO (0,83)
D1	78,16	74,58	69,38	64,73	63,87	64,74
D2	78,16	70,09	67,53	65,62	63,09	59,89
DM1	78,16	68,86	67,98	64,45	63,86	62,56
DM2	78,16	67,13	65,86	64,53	64,13	60,78
B1	78,16	75,39	74,10	74,30	72,39	68,56
B2	78,16	72,65	70,99	64,75	63,65	64,70
A	78,16	67,67	62,05	58,67	57,45	52,19
B	78,16	69,53	64,90	57,53	58,50	53,75
C	78,16	67,83	63,94	61,83	58,68	56,62
D	78,16	75,08	71,14	69,66	68,08	67,43

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

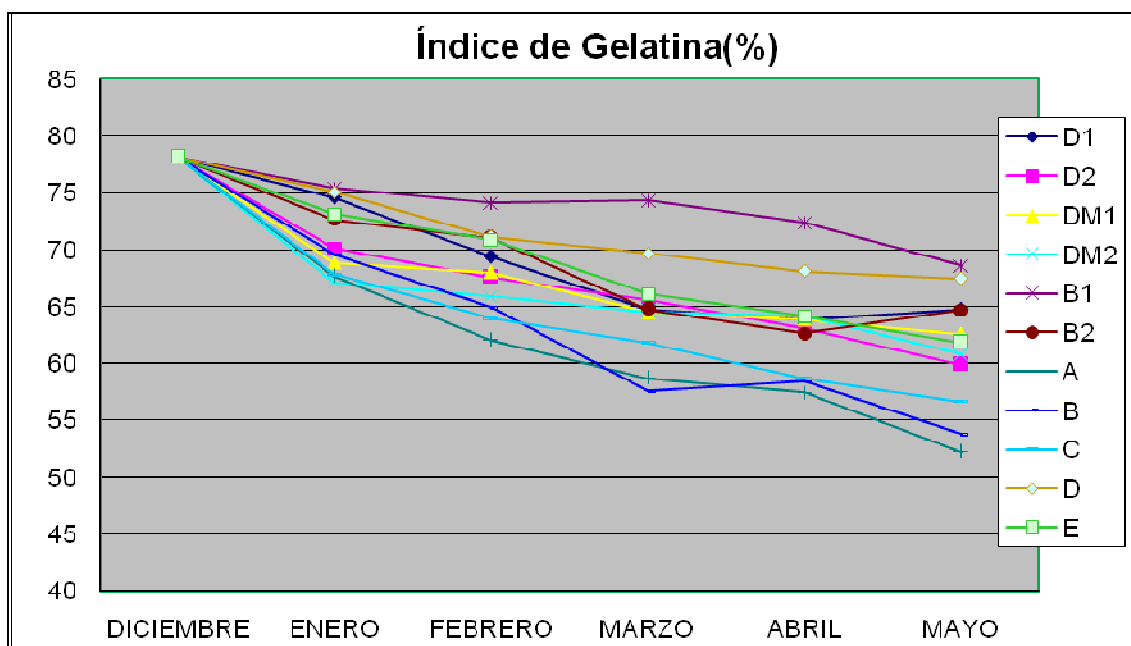


Figura 4.52. Evolución del Índice de Gelatina (%) durante la conservación de los vinos de 2010

En la tabla 4.79 figuran los valores medios del Índice de Gelatina en los vinos de 2011 y en la figura 4.53 la representación de la evolución de éste índice durante la conservación de los vinos.

Tabla 4.79. Valores medios del Índice de Gelatina (%) en los vinos de 2011

Vino	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO
D1	82,18	77,03	72,63	67,45	65,38	62,56
D2	82,18	74,35	69,92	67,48	62,03	56,73
DM1	82,18	78,57	72,5	64,69	61,67	55,67
DM2	82,18	77,88	71,22	66,3	63,43	52,74
B1	82,18	79,56	75,55	73,09	69,49	69,7
B2	82,18	78,25	78,68	71,28	66,05	64,75
A	82,18	73,05	67,61	61,75	55,05	52,24
B	82,18	71,53	64,09	59,67	52,31	48,82
C	82,18	74,95	71,05	66,59	57,29	52,02
D	82,18	76,63	73,35	67,86	64,23	61,63
E	82,18	76,97	70,37	66,62	61,06	57,55

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En 2011 los vinos después de elaborados tienen una elevada astringencia, debido a su elevada concentración de polifenoles y taninos, y a estar estos poco polimerizados y poco combinados con polisacáridos. El descenso de astringencia durante la fermentación es muy acusado y, tal como apreciamos los años anteriores, el mayor descenso corresponde a los preparados LSI, que son los que contienen mayor cantidad de polisacáridos disponibles. Los tratamientos con lías se sitúan en una posición intermedia con relación al testigo.

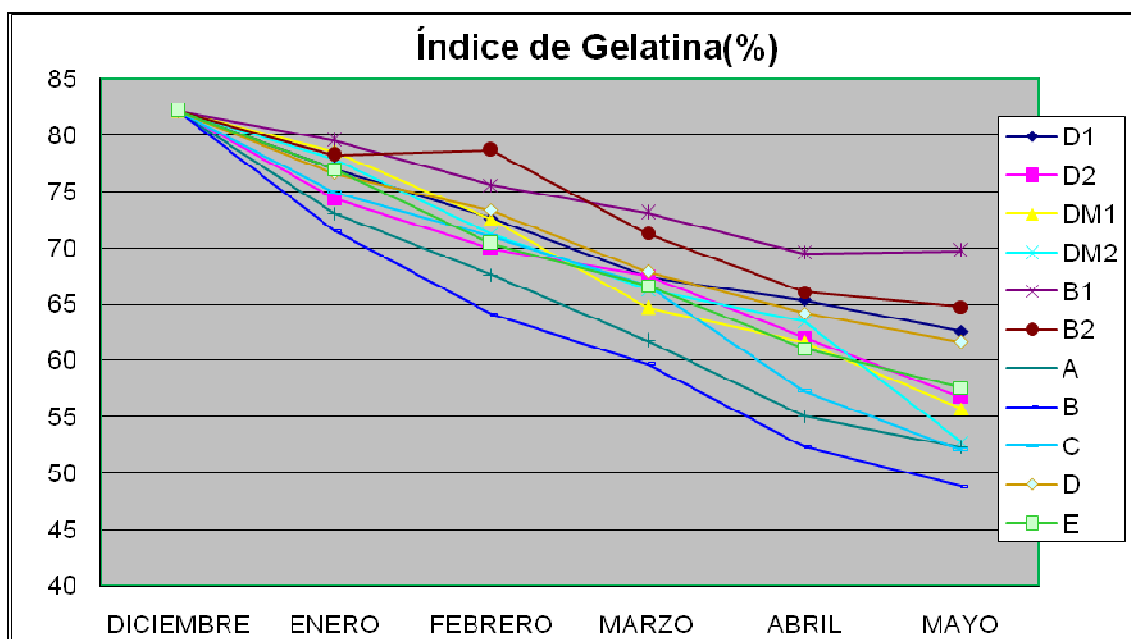


Figura 4.53. Evolución del Índice de Gelatina (%) durante la conservación de los vinos de 2011

Parece bastante evidente el efecto positivo de la crianza sobre lías en la reducción de la astringencia, aunque la autólisis es lenta y los tres meses que las lías estuvieron en contacto con el vino no dieron lugar a bajadas de astringencia muy elevadas. Los preparados LSI con polisacáridos ya autólisisados, en cambio, ocasionaron una disminución de la astringencia rápida y evidente, tal como observaron otros autores (Dols-Lafargue, 2007; Guadalupe, 2008; Del Barrio-Galán, 2012).

4.4. ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS TRATAMIENTOS APLICADOS AL VINO DURANTE SU CONSERVACIÓN

Para poder interpretar con más facilidad el efecto final de los tratamientos ensayados, se recogen en este apartado los valores medios, desviaciones estándar y el ANOVA de los parámetros polifenólicos estudiados al cabo de seis meses de conservación.

4.4.1. CORRELACIÓN ENTRE LOS PARÁMETROS DEL COLOR

En las tablas 4.80, 4.81 y 4.82 se recogen las medias, desviación estándar y tratamiento estadístico de la Intensidad Colorante, el Tono y el Índice de Ionización al final del período de conservación, para los vinos de 2009, 2010 y 2011.

En los ANOVA realizados, el valor P-value nos indica el grado de significación, siendo habitual considerar significativos aquellos tratamientos estadísticos cuyo valor es inferior a 0,05 (diferencias al 95%), y muy significativos aquellos cuyo valor es inferior a 0,01 (diferencias al 99%) (Romero y Zunica, 2005).

4.4.1.1. INTENSIDAD COLORANTE

La estabilidad del color de los vinos tintos envejecidos podría explicarse por la formación de pigmentos entre taninos y antocianinas (pigmentos poliméricos) y la formación de complejos de copigmentación entre los propios antocianos o con otros cofactores incoloros (Hayasaka y Kennedy, 2003). Además, la estabilidad del color en los vinos tintos puede ser favorecida por el enriquecimiento del medio en polisacáridos. Estos compuestos podrían actuar como coloides protectores, ya que pueden interactuar entre taninos y antocianos, evitando de este modo la precipitación de la materia colorante y por tanto un aumento en la estabilidad del color (Doco., 2007; Pozo_Bayon, 2009), siendo esta la razón por la cual el uso de determinados derivados LDI enriquecidos en polisacáridos se ha propuesto para estabilizar el color de los vinos tintos (Francois, 2007).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.80. Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA de la Intensidad Colorante en los vinos estudiados.

Vino	2009			2010			2011		
D1	8,39	± 0,07	a	11,74	± 0,16	b	10,93	± 0,31	b
D2	8,24	± 0,14	a	11,28	± 0,14	a	10,94	± 0,16	a
DM1	8,95	± 0,11	d	13,41	± 0,28	d	12,25	± 0,07	d
DM2	8,48	± 0,21	b	12,75	± 0,28	c	12,05	± 0,05	c
B1	9,08	± 0,07	d	13,31	± 0,14	d	11,96	± 0,15	d
B2	8,58	± 0,24	b	12,74	± 0,14	c	11,71	± 0,21	c
A	8,53	± 0,18	b	13,28	± 0,28	b	10,74	± 0,20	d
B	8,72	± 0,02	c	13,34	± 0,16	d	11,48	± 0,03	d
C	8,42	± 0,08	b	13,02	± 0,04	cd	10,88	± 0,11	cd
D	8,39	± 0,14	b	13,13	± 0,06	cd	10,88	± 0,24	cd
E	8,67	± 0,16	bc	13,23	± 0,18	d	11,18	± 0,09	cd
F-ratio	22,81			38,94			68,93		
P-Valúe	0,0000			0,0000			0,0000		

Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre tratamiento

Con respecto a la Intensidad Colorante podemos observar que los vinos de los tres años tienen un comportamiento similar, ya que tal como hemos mencionado en la evolución del color, corresponden a los vinos microoxigenados y a los criados en barrica el color más elevado. Los tratamientos con lías dan lugar a una significativa pérdida de color con relación a sus respectivos testigos, que puede ser debida al elevado poder de absorción de antocianos por parte de las levaduras que han llevado a cabo la crianza sobre lías (Gómez-Plaza, 2000). Los preparados comerciales no tienen el efecto de adsorción que presentan las lías, e incluso pueden ejercer una función protectora sobre el color debido al efecto estabilizante de la materia colorante en estado coloidal; esta protección se debe al carácter fuertemente hidrófilo de los polisacáridos parietales, que las hace muy solubles y estables, impidiendo la formación de agregados, con la consiguiente disminución de las pérdidas de color (Moine-Ledoux, 1997).

De todas las tecnologías ensayadas, la microoxigenación sin presencia de lías, la crianza en barrica sin lías, y la adición de extracto parietal de levaduras, constituyen las técnicas más adecuadas para minimizar las pérdidas de color durante la conservación de los vinos de Bobal estudiados

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.4.1.2. TONO

Tabla 4.81. Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA del Tono en los vinos de 2009, 2010 y 2011

Vino	2009			2010			2011		
D1	74,69	± 1,34	a	65,21	± 0,15	b	67,44	± 0,56	ab
D2	75,61	± 0,67	a	63,33	± 0,20	ab	66,76	± 1,21	a
DM1	74,46	± 0,53	a	65,42	± 0,08	b	68,61	± 1,74	b
DM2	74,49	± 0,34	a	62,99	± 0,22	a	65,76	± 0,68	a
B1	74,59	± 0,59	a	65,87	± 1,12	b	68,24	± 0,22	b
B2	74,21	± 0,52	a	65,33	± 0,14	b	67,47	± 0,18	ab
A	74,44	± 0,73	a	64,33	± 0,09	ab	67,32	± 0,37	ab
B	74,81	± 1,12	a	63,98	± 0,56	ab	67,17	± 0,49	ab
C	74,56	± 2,08	a	64,02	± 0,24	ab	67,13	± 0,25	ab
D	74,81	± 0,59	a	63,49	± 0,94	ab	67,86	± 1,31	ab
E	74,53	± 0,84	a	64,31	± 0,18	ad	66,61	± 0,75	a
F-ratio	0,87			5,86			4,18		
P-Valúe	0,4246			0,0345			0,0242		

Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre tratamiento

Como puede observarse, las diferencias en el tono de los vinos son muy pequeñas, y son los vinos microoxigenados y los conservados en barrica, los que presentan valores ligeramente superiores del tono, debido al contacto con el oxígeno, que aunque resulta interesante para la polimerización, siempre queda una pequeña cantidad de oxígeno que oxida antocianos y taninos. La microoxigenación es de por sí una técnica con elevado riesgo de producir oxidaciones, ya que es muy complicado incorporar al vino la cantidad suficiente de oxígeno para las polimerizaciones, sin correr el riesgo de un exceso. Es importante determinar con exactitud la cantidad de oxígeno a incorporar, en función de la composición de los vinos, para evitar posibles fenómenos de oxidación del material fenólico presente (Gómez-Plaza y Cano-López, 2011).

4.4.1.3. ÍNDICE DE IONIZACIÓN

En la tabla 4.82 observamos el comportamiento del Índice de Ionización al final del período de conservación. Tal y como se aprecia, es en los vinos microoxigenados y en los conservados en barrica en los que el color rojo más contribuye al color del vino. Además son estos vinos los que

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

tienen el color más elevado, y esto puede justificarse por el hecho de que parte de los antocianos incoloros se colorean de rojo al entrar a formar parte de combinaciones antociano-tanino o tanino-antociano, que a su vez hacen a estos antocianos más estables, tal como también observaron otros autores (Cano-López, 2010; Wirth, 2010).

Tabla 4.82. Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA del Índice de ionización en los vinos de 2009, 2010 y 2011

Vino	2009				2010				2011			
D1	61,81	±	0,67	a	46,36	±	1,50	ab	48,66	±	1,13	a
D2	62,48	±	0,45	a	46,55	±	0,19	b	50,85	±	0,73	ab
DM1	67,66	±	0,26	c	46,95	±	1,13	b	51,25	±	0,17	b
DM2	68,43	±	0,06	c	46,82	±	0,63	b	51,12	±	0,53	b
B1	59,18	±	2,31	ab	46,48	±	0,07	b	50,78	±	0,62	ab
B2	67,17	±	0,74	c	46,94	±	1,81	b	51,24	±	0,12	b
A	64,06	±	0,57	b	44,1	±	0,85	ab	48,4	±	0,48	a
B	61,91	±	1,18	a	43,94	±	0,15	a	48,24	±	1,34	a
C	62,14	±	0,73	ab	44,29	±	2,28	ab	48,59	±	0,94	a
D	64,96	±	0,31	ab	44,71	±	0,84	ab	49,01	±	0,41	a
E	66,32	±	0,86	b	43,67	±	0,61	a	47,97	±	0,45	a
F-ratio	5,73				8,75				6,76			
P-Valúe	0,0287				0,0020				0,0345			

Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre tratamiento

4.4.2. CORRELACIÓN ENTRE LOS PARÁMETROS RELACIONADOS CON LA CONCENTRACIÓN Y ESTADO DE LOS ANTOCIANOS

En las tablas 4.83, 4.84, y 4.85, 4.86, 4.97 y 4.88 se recogen las medias, desviación estándar y tratamiento estadístico de los parámetros relacionados con los antocianos, para los vinos de 2009, 2010 y 2011.

4.4.2.1. ANTOCIANOS TOTALES

En la tabla 4.83 se puede apreciar que la presencia de lías reduce significativamente la concentración de antocianos en los vinos conservados en depósito con lías hasta valores próximos a los testigos, quizás por absorción de los antocianos en la superficie celular de las levaduras (Guadalupe, 2010; Oberholster, 2015). La microoxigenación contribuye a mantener la

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

concentración de antocianos, pero son las barricas las que mejor comportamiento tienen, quizás debido a que las reacciones antociano-tanino mediadas por el etanal son más efectivas cuando la microoxigenación es a través de los poros de la barrica, que en la microoxigenación inducida, o también al efecto antioxidante de los elagitaninos aportados por la madera. Los preparados LSI tienen un buen comportamiento en la protección del color, especialmente los extractos parietales de levaduras y las manoproteínas obtenidas por lisis térmica. En estos últimos casos, el efecto protector de antocianos quizás no sea debido a que aumente su polimerización, sino a que las manoproteínas y los polisacáridos en general, protegen a los antocianos de la precipitación y por lo tanto incrementan la estabilidad del color (Feuillat, 2001; Vivas y Saint-Cricq de Gaulejac, 2001; Doco, 2003; Francois, 2007; Alcalde-Eón, 2014).

Tabla 4.83. Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA de la concentración de antocianos (mg/L) en los vinos de 2009, 2010 y 2011

Vino	2009			2010			2011		
D1	240,34	± 5,46	a	407,32	± 4,67	a	349,72	± 5,76	a
D2	244,54	± 11,00	a	412,92	± 9,64	a	362,35	± 3,86	ab
DM1	272,16	± 5,62	bc	425,02	± 13,78	b	400,43	± 12,74	bc
DM2	268,65	± 3,64	bc	418,54	± 7,56	b	395,43	± 4,86	bc
B1	298,45	± 1,02	d	439,53	± 6,37	bc	410,43	± 9,26	c
B2	277,78	± 9,04	c	427,17	± 11,56	b	393,45	± 6,28	bc
A	261,87	± 3,58	bc	415,77	± 3,78	b	369,65	± 12,67	ab
B	273,91	± 9,59	bc	441,68	± 5,83	c	376,67	± 8,56	b
C	254,47	± 3,13	b	402,54	± 6,75	ab	391,22	± 3,85	bc
D	267,09	± 3,68	bc	397,62	± 13,78	ab	388,17	± 11,56	c
E	283,75	± 11,34	cd	438,14	± 5,17	bc	382,9	± 6,85	b
F-ratio	56,75			87,56			121,65		
P-Valúe	0,0020			0,0004			0,0000		

Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre tratamiento

4.4.2.2. SUMA DE ANTOCIANOS PORMENORZADOS

Los resultados expuestos en la tabla 4.84 muestran que la suma de antocianos polimerizados tiene un comportamiento similar al de los antocianos totales, ya que es en barrica donde mantienen mejor su concentración, obteniendo también buenos resultados los preparados LSI.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.84. Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA de la suma de antocianos pormenorizados glucosilados, malvidina-3-glu-4vinilfenol y malvidina-3-acetil-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2009, 2010 y 2011

Vino	2009			2010			2011		
D1	95,94	± 3,87	bc	113,99	± 4,52	c	121,2	± 11,51	b
D2	90,09	± 3,83	c	109,87	± 7,85	b	120,1	± 13,18	b
DM1	78,84	± 2,84	b	98,53	± 4,35	a	94,5	± 4,68	a
DM2	83,8	± 2,72	a	103,38	± 6,24	ab	110,4	± 9,66	ab
B1	110,15	± 6,94	d	129,81	± 2,83	d	138,1	± 3,75	d
B2	108,32	± 9,46	d	128,95	± 4,85	d	136,3	± 6,21	d
A	106,67	± 3,18	d	124,57	± 11,52	d	135,6	± 2,87	d
B	98,2	± 2,86	cd	118,25	± 8,72	cd	129,2	± 3,14	cd
C	96,95	± 6,92	c	119,85	± 4,68	cd	131,5	± 4,17	d
D	89,69	± 4,23	c	110,27	± 5,31	b	117,0	± 5,63	b
E	91,48	± 2,85	c	108,37	± 6,21	b	119,6	± 2,65	bc
F-ratio	95,64			65,56			37,18		
P-Valúe	0,0000			0,0004			0,0020		

Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre tratamiento

4.4.2.3. MALVIDINA-3-GLUCÓSIDO

La malvidina-3-glucosido es el antociano más abundante en la uva y el vino, y por lo tanto su comportamiento al final del proceso de conservación es similar al encontrado para los antocianos totales, ya que son los vinos en barrica los que mantiene la mayor concentración de malvidina-3-glucósido (Tabla 4.85). Tal como comentábamos con anterioridad, la polimerización de estos antocianos dificulta su precipitación y oxidación, y el aporte de taninos elagicos de la barrica también contribuye a protegerlos contra la oxidación.

Los preparados LSI mantienen también una concentración de malvidina superior a los vinos testigo y a los tratados con lías, ya que los polisacáridos pueden actuar como coloides protectores e interactuar entre taninos y antocianos, evitando de este modo su precipitación y aumentando por tanto la estabilidad del color (Doco, 2007; Alcalde-Eón, 2014).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.85. Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA de la concentración de Malvidina-3-glucósido (mg/L de equivalentes de malvidina-3-glucósido) en los vinos de 2009, 2010 y 2011

Vino	2009			2010			2011		
D1	50,09	± 4,26	b	53,1	± 3,87	c	56,2	± 2,97	b
D2	41,17	± 1,18	a	43,64	± 2,36	a	59,9	± 2,61	b
DM1	36,34	± 3,74	a	38,52	± 0,57	a	31,3	± 0,59	a
DM2	37,86	± 0,96	a	40,13	± 4,25	a	44,1	± 0,73	ab
B1	55,49	± 3,21	c	58,82	± 1,84	c	64,6	± 1,65	c
B2	54,80	± 2,76	c	58,08	± 3,21	c	63,8	± 4,23	c
A	54,26	± 3,06	c	57,51	± 4,18	c	63,2	± 3,12	c
B	49,71	± 2,86	b	52,69	± 2,83	bc	56,8	± 3,24	b
C	50,17	± 3,73	b	54,24	± 1,76	bc	59,6	± 2,65	b
D	44,13	± 0,74	ab	46,77	± 2,43	b	50,3	± 3,14	b
E	44,81	± 1,64	ab	47,5	± 2,18	b	52,2	± 0,69	b
F-ratio	67,89			98,65			54,85		
P-Valúe	0,0010			0,0000			0,0084		

Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre tratamiento

4.4.2.4. ANTOCIANOS COPIGMENTADOS

En la tabla 4.86 se puede apreciar que el menor porcentaje de antocianos copigmentados se observa en los vinos microoxigenados con o sin lías, tal como observaron (Cejudo, 2011), que postularon que la microoxigenación contribuía a romper los copigmentos y a incorporar sus antocianos en reacciones de polimerización. El porcentaje más alto de antocianos copigmentados corresponden a los vinos tratados con derivados LSI, quizás debido al efecto de coloide protector de estos preparados, que dificulta la rotura de los complejos de copigmentación (Doco, 2003). La crianza en bodega contribuyen a mantener el porcentaje de antocianos copigmentados, o lo que es lo mismo, a retrasar la rotura de los copigmentos ya formados durante la maduración y fermentación (González-Manzano, 2009).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.86. Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA del porcentaje de antocianos copigmentados en los vinos estudiados.

Vino	2009			2010			2011		
D1	16,48	± 3,63	bc	14,54	± 2,40	ab	14,80	± 1,56	b
D2	12,30	± 1,45	a	14,57	± 0,57	a	17,61	± 2,18	c
DM1	16,11	± 1,26	b	15,85	± 0,79	a	13,18	± 3,73	ab
DM2	15,09	± 0,86	ab	16,34	± 0,26	ab	11,96	± 3,12	a
B1	14,16	± 0,58	a	17,37	± 0,92	b	16,57	± 1,78	bc
B2	14,80	± 0,73	ab	20,18	± 2,22	c	14,23	± 0,64	b
A	15,10	± 2,45	b	20,18	± 1,07	c	15,15	± 0,59	bc
B	14,66	± 1,87	ab	21,83	± 2,61	c	15,07	± 1,63	b
C	16,95	± 2,26	c	19,18	± 2,03	bc	12,34	± 3,42	b
D	16,17	± 1,15	c	17,63	± 1,48	b	16,62	± 2,06	c
E	16,89	± 0,75	c	16,5	± 0,71	ab	14,56	± 1,87	b
F-ratio	23,68			89,75			65,86		
P-Valúe	0,0000			0,0000			0,0000		

Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre tratamiento

4.4.2.5. ANTOCIANOS LIBRES

En la tabla 4.87 se recoge el porcentaje de antocianos libres. Podemos apreciar que los vinos testigo tienen altos valores de antocianos libres, mientras que los vinos microoxigenados y los criados en barrica tienen valores significativamente inferiores, y como son estos vinos los que muestran una mayor Intensidad Colorante, podría deducirse, tal como apuntan otros autores que los antocianos en su forma libre pudieran estar en parte en forma incolora o poco coloreada, y al intervenir en reacciones de polimerización, aumentasen su color (Glories, 1984; González-Manzano, 2008).

Los vinos tratados con preparados LSI tienen un comportamiento irregular en las distintas añadas, pero en general no favorecen la presencia de antocianos libres. Tener valores bajos de antocianos libres es interesante desde el punto de vista de la estabilidad, ya que estos se decoloran fácilmente por la acción del sulfuroso, el pH modifica su color, y son fácilmente oxidables por acción del oxígeno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.87. Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA del porcentaje de antocianos libres en los vinos de 2009, 2010 y 2011

Vino	2009			2010			2011		
D1	54,71	± 2,12	b	44,9	± 3,05	c	51,22	± 2,18	b
D2	52,66	± 1,65	ab	41,59	± 1,17	b	48,59	± 0,85	ab
DM1	49,48	± 1,76	a	39,75	± 1,39	ab	44,30	± 0,69	a
DM2	47,87	± 2,16	a	40,34	± 3,72	ab	46,25	± 1,12	a
B1	50,96	± 2,84	a	38,02	± 1,25	ab	49,08	± 2,82	ab
B2	52,11	± 1,86	ab	40,17	± 3,07	ab	50,75	± 2,73	ab
A	53,99	± 0,56	b	37,32	± 0,96	a	51,30	± 1,39	b
B	49,35	± 0,73	a	39,25	± 4,35	ab	52,14	± 0,62	b
C	48,15	± 3,06	a	39,32	± 3,29	ab	53,66	± 1,18	b
D	48,59	± 1,51	a	37,55	± 1,37	a	49,56	± 2,74	ab
E	48,91	± 2,72	a	38,69	± 3,36	a	52,29	± 3,18	b
F-ratio	12,66			46,75			16,65		
P-Valúe	0,0078			0,0002			0,0060		

Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre tratamiento

4.4.2.6. ANTOCIANOS POLIMERIZADOS

La tabla 4.87 muestra el porcentaje de antocianos polimerizados en los vinos, pudiendo destacar el efecto polimerizante de las barricas. El oxígeno que entra a través de sus poros lleva a la formación de etanal a partir de etanol, produciendo moléculas unidas mediante el etanal, entre ellas las formadas por combinaciones tanino-antociano, siendo este proceso responsable de la estabilidad del color (Mateus, 2002; Silva, 2005; González-Manzano, 2008).

La microoxigenación también da lugar a mayor concentración de antocianos polimerizados, no mostrando la presencia de lías un efecto destacable. El tratar a los vinos con preparados LSI tampoco parece influir de forma determinante en la polimerización de los antocianos.

El comportamiento de los antocianos polimerizados es opuesto al observado en los antocianos libres y en los copigmentados, lo que parece indicar que los antocianos copigmentados también pueden actuar como reservorio de antocianos disponibles para las reacciones de polimerización (Santos-Buelga, 2001).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.88. Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA del porcentaje de antocianos polimerizados en los vinos estudiados.

Vino	2009			2010			2011		
D1	34,77	± 1,16	a	41,72	± 1,44	A	33,98	± 2,98	a
D2	35,04	± 1,84	a	42,61	± 0,28	ab	33,81	± 1,73	a
DM1	37,4	± 0,75	b	44,54	± 3,40	B	39,35	± 0,63	b
DM2	36,86	± 1,31	b	44,86	± 0,31	bc	40,82	± 0,90	b
B1	36,88	± 2,05	b	45,49	± 0,57	bc	43,6	± 3,70	c
B2	36,47	± 1,95	b	46,97	± 1,37	c	39,5	± 0,60	b
A	33,47	± 2,08	a	43,14	± 0,75	ab	33,55	± 2,27	a
B	35,89	± 0,68	b	41,9	± 1,29	ab	32,8	± 0,05	a
C	34,9	± 2,17	ab	41,21	± 0,43	a	34,00	± 1,79	ab
D	35,24	± 2,31	b	43,17	± 0,20	ab	33,82	± 0,18	ab
E	34,19	± 1,52	ab	42,08	± 0,79	ab	33,15	± 1,53	ab
F-ratio	11,89			6,89			15,18		
P-Valúe	0,0084			0,0178			0,0057		

Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre tratamiento

Las reacciones de antocianos con taninos o con otras moléculas da lugar a una gran variedad de estructuras, que incluyen tanto compuestos coloreados como compuestos incoloros. La conversión de los antocianos en asociaciones tanino-antociano pueden no tener efecto sobre el color de los vinos, pero la formación de piranoantocianos y de moléculas de condensación antociano-tanino unidas por acetaldehído, incrementan la intensidad colorante y la estabilidad del color tanto a los cambios de pH, como al sulfuroso (Cheynier, 2006).

4.4.3. CORRELACIÓN ENTRE LOS PARÁMETROS RELACIONADOS CON LA CONCENTRACIÓN TOTAL DE POLIFENOLES

En las tablas 4.89 y 4.90 se recogen las medias, desviación estándar y tratamiento estadístico de los parámetros relacionados con los polifenoles, para los vinos de 2009, 2010 y 2011.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.4.3.1. ÍNDICE DE POLIFENOLES TOTALES

Tabla 4.89. Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA del Índice de Polifenoles Totales en los vinos estudiados

Vino	2009			2010			2011		
D1	36,68	± 0,86	a	45,06	± 0,35	b	57,07	± 1,52	a
D2	36,79	± 0,63	a	43,41	± 0,88	a	56,85	± 0,73	a
DM1	38,98	± 1,12	b	49,42	± 0,93	b	58,23	± 0,47	b
DM2	37,69	± 0,53	ab	48,08	± 0,11	b	57,81	± 2,16	ab
B1	40,83	± 0,63	c	51,27	± 0,42	c	59,81	± 1,29,	b
B2	39,81	± 1,85	c	50,04	± 0,37	bc	58,53	± 0,69	b
A	38,16	± 0,62	ab	50,19	± 1,01	c	59,02	± 0,84	b
B	39,23	± 0,48	b	50,76	± 0,12	c	59,67	± 0,78	b
C	38,56	± 1,52	b	50,05	± 1,01	bc	58,88	± 1,16	b
D	38,15	± 1,42	ab	49,18	± 0,23	b	58,44	± 0,07	ab
E	38,64	± 0,59	b	50,8	± 0,34	c	58,28	± 1,78	ab
F-ratio	12,89			38,65			8,48		
P-Valúe	0,0068			0,0008			0,0376		

Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre tratamiento

Se puede apreciar que, al igual que sucedía con el color y la concentración de antocianos, son los vinos testigo y los conservados en depósito con lías los que tienen menor valor de IPT, correspondiendo a los vinos criados en barrica los valores superiores, no solo por una mayor estabilidad polifenólica, sino también por aporte de polifenoles de las barricas (tabla 4.89). Los vinos microoxigenados tienen un comportamiento intermedio, aunque si están en presencia de lías no muestran diferencias con los testigos. La adición de los preparados LSI, permiten un mantenimiento de los polifenoles en el vino en algunos casos similar al observado con la microoxigenación, ya que los polisacáridos que contienen pueden actuar como coloides protectores dificultando la formación de grandes polímeros de polifenoles, que precipitan en el medio por su elevado peso molecular (Moine-Ledoux , 1997).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.4.3.2. ÍNDICE DE FOLIN-CIOCALTEU

La tabla 4.90 muestra la concentración de polifenoles totales valorada mediante el Índice de Folin-Ciocalteu. Al igual que hemos observado en el IPT, los vinos en barrica, junto con los microoxigenados sin lías, mantienen los niveles más altos de polifenoles al final de la conservación. La adición de preparados comerciales LSI permite mantener un nivel elevado de polifenoles en los vinos, especialmente el A, B y C.

Este distinto comportamiento entre las lías y los LSI se explica por la capacidad de adsorción de las levaduras que, mientras que las que hemos utilizado para crianza sobre lías, que son las fermentativas, tienen una elevada capacidad de adsorción de polifenoles, las que se han utilizado para la preparación de los LSI han sido seleccionadas por tener minimizada esta capacidad, y por facilitar el desprendimiento de polisacáridos libres. De los ensayados, el autolisado de levaduras, el extracto parietal de levaduras y las manoproteínas, por su elevado aporte de polisacáridos, podrían interactuar con las procianidinas y contribuir a minimizar su pérdida, y por tanto la de los polifenoles totales de los vinos (Smith, 1998; Vidal, 2004).

Tabla 4.90. Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA del Índice de Folin-Ciocalteu (mg/L de ácido gálico) en los vinos estudiados.

Vino	2009			2010			2011		
D1	3145	± 105	a	4172	± 61	a	3986	± 28	a
D2	3054	± 98	a	4143	± 27	a	3939	± 37	a
DM1	3555	± 56	d	4424	± 20	d	4169	± 54	b
DM2	3219	± 36	b	4319	± 110	b	4085	± 21	ab
B1	3582	± 18	d	4497	± 95	d	4217	± 26	c
B2	3313	± 52	cd	4410	± 100	cd	4185	± 38	bc
A	3486	± 23	cd	4403	± 32	cd	4113	± 36	bc
B	3564	± 39	d	4459	± 10	d	4211	± 62	c
C	3540	± 26	c	4268	± 98	b	4112	± 36	bc
D	3394	± 17	bc	4193	± 16	a	4059	± 16	ab
E	3469	± 79	c	4197	± 114	ab	4150	± 32	bc
F-ratio	175,65			106,42			78,54		
P-Valúe	0,0000			0,0000			0,0040		

Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre tratamiento

Resultados y Discusión

4.4.4. CORRELACIÓN ENTRE LOS PARÁMETROS RELACIONADOS CON LA CONCENTRACIÓN Y ESTADO DE LOS TANINOS

En las tablas 4.90, 4.91, 4.92, 4.93, 4.94, 4.95, 4.96 y 4.97 se recogen las medias, desviación estándar y tratamiento estadístico de los parámetros relacionados con los taninos, para los vinos de 2009, 2010 y 2011.

4.4.4.1. CATEQUINAS

Tabla 4.91. Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA de la concentración de catequinas (m/L) en los vinos estudiados.

Vino	2009			2010			2011		
D1	196,00	± 1,65	b	207,13	± 3,50	cd	271,72	± 2,17	d
D2	199,67	± 1,27	b	194,34	± 4,43	c	230,03	± 0,62	b
DM1	192,36	± 4,72	ab	178,79	± 0,94	b	224,76	± 2,74	ab
DM2	189,67	± 1,96	a	168,54	± 1,77	a	232,15	± 1,79	b
B1	196,76	± 3,37	b	186,76	± 1,01	bc	244,3	± 1,25	c
B2	198,53	± 1,82	b	173,04	± 1,84	ab	218,8	± 0,67	a
A	209,01	± 2,81	d	200,94	± 2,74	c	242,96	± 1,51	c
B	199,62	± 0,73	b	201,54	± 3,41	c	273,15	± 2,42	d
C	201,18	± 2,18	c	193,82	± 1,69	bc	270,07	± 2,98	d
D	210,22	± 2,21	d	218,09	± 0,68	d	265,33	± 5,76	cd
E	196,19	± 1,95	b	225,66	± 3,23	d	275,54	± 3,19	d
F-ratio	18,64			58,96			96,35		
P-Valúe	0,0045			0,0008			0,0000		

Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre tratamiento

Podemos observar en la tabla 4.91 que no hay un mismo comportamiento de la concentración de catequinas en las distintas añadas estudiadas, aunque en líneas generales la mayor concentración de catequinas corresponde a los testigos y a los vinos adicionados con preparados LSI, ya que estos parecen dificultar la precipitación de las catequinas y su agregación para formar taninos condensados, incrementando por tanto la estabilidad de las catequinas (Lavigne-Cruege, 2003; Doco, 2003). Los vinos microoxigenados seguidos de los conservados en barrica son los que más baja concentración presentan, siendo el oxígeno aportado fuente de acetaldehído, el cual favorecerá las reacciones de polimerización entre los flavanoles,

Resultados y Discusión

disminuyendo la cantidad de monómeros (Gómez-Plaza y Cano-López, 2011; McRae, 2015).

4.4.4.2. TANINOS CONDENSADOS

La tabla 4.92 muestra la concentración de taninos condensados al final de la conservación, pudiendo apreciarse que son los vinos testigo y los conservados en depósito con lías los que presentan los valores más bajos, mientras que los conservados en barrica y los microoxigenados tienen una mayor concentración de taninos condensados. El oxígeno aportado favorece las reacciones de polimerización entre los flavanoles, incrementando los taninos condensados a expensas la disminución de los monómeros de catequina (Gómez-Plaza y Cano-López, 2011; McRae, 2015). Los derivados LSI, que contribuían a mantener valores elevados de catequinas, permiten también mantener la concentración de taninos condensados, y esto podría justificarse por su efecto protector sobre las precipitaciones de polifenoles (Guadalupe, 2007; Del Barrio-Galán, 2011).

Tabla 4.92. Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA de la concentración de taninos condensados (g/L) en los vinos estudiados.

Vino	2009			2010			2011		
D1	1,87	± 0,08	a	1,97	± 0,05	a	1,95	± 0,02	a
D2	2,03	± 0,11	ab	1,95	± 0,08	a	2,02	± 0,04	ab
DM1	2,04	± 0,09	b	2,09	± 0,04	b	2,07	± 0,01	b
DM2	2,08	± 0,13	b	1,98	± 0,09	ab	2,06	± 0,03	b
B1	2,12	± 0,05	b	2,07	± 0,03	b	2,11	± 0,05	b
B2	2,04	± 0,11	b	1,95	± 0,04	a	2,08	± 0,02	b
A	2,01	± 0,04	ab	2,04	± 0,07	b	1,97	± 0,03	a
B	2,07	± 0,06	b	2,08	± 0,07	b	2,08	± 0,06	b
C	1,99	± 0,09	ab	2,06	± 0,02	b	2,04	± 0,11	ab
D	2,12	± 0,12	b	1,99	± 0,10	ab	1,98	± 0,05	ab
E	2,00	± 0,04	ab	1,98	± 0,09	ab	1,96	± 0,08	ab
F-ratio	35,65			48,74			27,18		
P-Valúe	0,0011			0,0000			0,0175		

Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre tratamiento

Resultados y Discusión

4.4.4.3. ÍNDICE DE ÁCIDO CLORHÍDRICO

En las tablas 4.94, 4.95, 4.96 y 4.97 se exponen los valores de los índices relacionados con el grado de polimerización de los taninos.

Podemos observar un valor superior del Índice de clorhídrico (tabla 4.94) en los vinos conservados en barrica y en los conservados en depósito con microoxigenación, debido al efecto polimerizante del oxígeno aportado en forma micronizada, que induce la polimerización de moléculas de catequinas, dando lugar a taninos condensados, tal como comentamos anteriormente (Chassaing, 2010; Gómez-Plaza y Cano-López, 2011; McRae, 2015). Ni la adición de lías, ni de preparados LSI añadidos en el proceso de conservación, parecen tener un efecto evidente en la polimerización de los taninos (Pérez-Serradilla y Luque de Castro, 2008).

Tabla 4.93. Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA del Índice de Ácido Clorhídrico (%) en los vinos estudiados.

Vino	2009			2010			2011		
D1	34,91	± 1,45	a	57,84	± 0,67	a	43,38	± 1,27	a
D2	37,14	± 0,89	a	56,83	± 0,49	a	46,33	± 2,18	ab
DM1	47,76	± 1,14	d	59,66	± 2,16	bc	48,91	± 0,84	c
DM2	44,41	± 1,49	c	60,91	± 1,27	c	47,42	± 0,75	bc
B1	45,99	± 2,65	cd	61,19	± 1,85	c	48,97	± 0,4	b
B2	43,54	± 0,86	c	61,57	± 0,84	c	49,63	± 1,56	c
A	42,56	± 2,18	b	59,14	± 1,89	ab	45,23	± 1,94	ab
B	42,85	± 2,61	bc	58,25	± 1,51	a	43,53	± 0,63	a
C	40,73	± 1,46	b	59,07	± 2,02	ab	44,38	± 1,42	a
D	43,15	± 1,26	c	56,75	± 0,59	a	45,09	± 1,72	ab
E	36,87	± 0,58	a	57,45	± 1,16	a	46,36	± 0,68	ab
F-ratio	42,75			87,29			28,78		
P-Valúe	0,0006			0,0000			0,0178		

Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre tratamiento

4.4.4.4. ÍNDICE DE DMACH

En la tabla 4.94 observamos que el Índice de DMACH tiene un comportamiento similar al del Índice de Clorhídrico, ya que son los vinos criados en barrica y en depósito con microoxigenación, los que presentan los valores inferiores de este índice, que nos indica que sus taninos están

Resultados y Discusión

más polimerizados. Igual que para el índice anterior, ni la adición de lías, ni de preparados LSI parecen tener un efecto evidente en la polimerización de los taninos, como también observaron (Pérez-Serradilla, 2008), e incluso pueden llegar a dificultar la agregación de los taninos (Riou, 2002; Francois, 2007; Galán-Barrio, 2012).

Tabla 4.94. Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA del Índice de DMACH (%) en los vinos de 2009, 2010 y 2011

Vino	2009			2010			2011		
D1	43,81	± 1,02	b	30,62	± 0,80	b	42,41	± 0,89	b
D2	42,08	± 1,59	b	30,74	± 1,34	b	39,63	± 0,54	b
DM1	38,57	± 5,28	a	28,11	± 1,04	a	37,65	± 1,17	a
DM2	40,42	± 3,34	a	28,64	± 1,10	a	36,12	± 1,62	a
B1	38,79	± 1,30	a	27,85	± 1,41	a	38,37	± 2,62	ab
B2	41,74	± 5,81	ab	29,16	± 0,45	a	36,63	± 0,64	a
A	48,09	± 3,98	c	32,44	± 3,83	c	36,88	± 1,06	a
B	40,92	± 4,03	ab	31,30	± 2,93	bc	37,35	± 2,18	ab
C	43,77	± 2,82	b	30,28	± 3,55	b	41,85	± 0,73	b
D	43,39	± 1,17	b	30,16	± 2,68	b	38,64	± 2,51	ab
E	42,90	± 0,04	b	30,88	± 0,48	b	40,54	± 1,21	b
F-ratio	46,38			25,82			11,22		
P-Valúe	0,0000			0,0119			0,0262		

Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre tratamiento

4.4.4.5. GRADO MEDIO DE POLIMERIZACIÓN DE LOS TANINOS

El fraccionamiento de los taninos según su grado de polimerización tiene gran dificultad debido a que tienden a formar complejos muy estables con los materiales con los que se ponen en contacto. Para determinar el grado de polimerización ha de hacerse mediante valoraciones químicas relacionadas con las dimensiones moleculares de los taninos.

En la Tabla 4.95 se recogen las medias, desviaciones estándar y tratamiento estadístico del “grado medio de polimerización de taninos mDP” frente al factor tratamiento. Los valores de mDP, fueron obtenidos por la metodología de catálisis ácida en presencia de un exceso de floroglucinol (Kennedy, 2001). Esta analítica, se ha realizado en el último punto de control de los vinos elaborados en las cosechas 2009, 2010 y 2011 del presente estudio. En cada cosecha se ha obtenido Valor P < 0,05, por lo que se

Resultados y Discusión

establecen diferencias significativas con un 95 % de nivel de confianza.

Tabla 4.95. Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA de grado medio de polimerización en los vinos estudiados.

Vino	2009			2010			2011		
D1	5,46	± 0,08	c	6,16	± 0,08	e	5,45	± 0,07	c
D2	4,92	± 0,03	b	5,87	± 0,10	d	4,49	± 0,12	a
DM1	5,56	± 0,08	c	6,48	± 0,05	f	6,04	± 0,09	e
DM2	5,04	± 0,08	b	6,31	± 0,03	e	5,47	± 0,05	c
B1	5,85	± 0,06	d	6,75	± 0,07	g	5,87	± 0,10	de
B2	5,47	± 0,04	c	5,65	± 0,07	c	5,06	± 0,06	b
A	4,54	± 0,06	a	5,75	± 0,07	c	5,47	± 0,05	c
B	5,07	± 0,04	ab	5,43	± 0,11	b	5,36	± 0,06	c
C	4,65	± 0,07	a	5,07	± 0,10	a	5,77	± 0,10	d
D	4,77	± 0,10	a	5,08	± 0,03	a	5,57	± 0,04	c
E	5,04	± 0,08	ab	4,96	± 0,05	a	5,27	± 0,05	c
F-ratio	107,98			202,50			54,27		
P-Valúe	0,0000			0,0000			0,0000		

Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre tratamiento

Durante los tres años se repite, con ligeras diferencias el mismo patrón de comportamiento. Los taninos con mayor mDP, se encuentran en los vinos que han sido microoxigenados en barrica o de forma inducida.

En los vinos de la cosecha 2009, el depósito testigo, el depósito con microoxigenación y la barrica con lías se comportan de una manera similar (coincidiendo con los valores de DMACH encontrados) consiguiendo un valor intermedio de mDP, comprendido entre 5,46 y 5,56, (Tabla 4.95). El vino que mayor mDP alcanza es el vino de la barrica testigo (B1), porque la microoxigenación en ausencia de lías, favorecerá la polimerización gracias a la formación de puentes de etilo entre los taninos. Los ensayos que tienen menores valores de mDP, corresponden a aquellos adicionados con manoproteínas y autolisados de levaduras inertes sin β -glucanasas.

Los resultados obtenidos en los vinos procedentes de las cosechas 2010, son muy similares a los obtenidos en 2009, aunque los valores de mDP obtenidos son algo superiores, coincidiendo con los resultados del estudio de la concentración de taninos condensados e Índice de DMACH. Los vinos con mayores valores de mDP corresponden a los ensayos de barrica sin lías, y

Resultados y Discusión

depósito con microoxigenación sin lías, muy cercanos al depósito con microoxigenación con lías y a la barrica con lías (B2), ya que aunque las manoproteínas aportadas por las lías puedan impedir la agregación de taninos, la microoxigenación aplicada o la sucedida a través de los poros de la barrica, habrá permitido su polimerización gracias a la síntesis de acetaldehído contrarrestando en parte el papel inhibitor de las manoproteínas. El depósito con lías tiene valores de mDP algo superiores a los tratados con manoproteínas, autolisados de levaduras inertes con y sin β -glucanasas, pero inferiores al vino testigo, porque las manoproteínas y polisacáridos de las lías, pueden unirse a moléculas pequeñas de taninos impidiendo su agregación.

En los análisis del mDP de los vinos del 2011, el vino con menor mDP aparece en el ensayo del depósito con suplementado con lías, de una manera más clara que en los ensayos de 2009 y 2010.

El vino suplementado con el producto procedente de autolisado de levaduras inertes tipo 2 (B) destaca de los otros productos como fuente de manoproteínas y polisacáridos (A,C,D y E), presentando en 2009 y 2010 un valor de mDP superior a éstos.

Los vinos procedentes de la cosecha de 2011, se comportan de manera diferente a 2009 y 2010, encontrando los valores más bajos de mDP en el vino con lías (muy por debajo de los ensayos con manoproteínas y autolisados) debido al efecto inhibitor de la agregación de taninos, pero que en esa cosecha ha sido más patente que en las otras. El vino que tiene un valor más alto de mDP corresponde al microoxigenado, como en las cosechas 2009 y 2010. El ensayo de barrica con lías, en este caso está por debajo de los productos comerciales adicionados y sólo por encima del depósito con lías, siendo la barrica testigo (B1) la que no muestra diferencias significativas con el depósito microoxigenado.

Los polisacáridos de levadura, presentes, en los preparados de levaduras inertes, autolisados de levaduras y preparados de manoproteínas pueden dificultar la agregación de taninos (Escot, 2001; Riou, 2002; Francois, 2007), aunque favorecen una disminución de la astringencia, debida posiblemente a que son capaces de interaccionar con procianidinas de bajo

Resultados y Discusión

peso molecular, evitando así que se integren en moléculas grandes que harían aumentar el mDP (Galán-Barrio, 2012).

Como ya se ha comentado en numerosas ocasiones, la microoxigenación aplicada a los vinos, ya sea de forma natural, mediante la conservación en bodega o mediante el aporte de dosis controladas de O₂, contribuirá, por una parte a estabilizar el color y por otra a reducir la astringencia, gracias a la formación de enlaces entre los polifenoles por puentes de etilo (McRae, 2015).

Sin embargo, hay que tener en cuenta que durante la conservación de un vino, y sobre todo si ha sido microoxigenado, se pueden producir descensos en el mDP, debido a precipitaciones de las moléculas más grandes y también a roturas y reorganizaciones de las estructuras de los taninos (Cano-López., 2008), dando lugar a moléculas más pequeñas que se unirán a otras, como por ejemplo antocianos, y por tanto no contribuirán al incremento del mDP; esto podría explicar el diferente comportamiento del depósito microoxigenado y bodega testigo en los resultados. En los ensayos de 2009 y 2010, los valores más altos de mDP, corresponden a la bodega testigo y en el 2011, al depósito microoxigenado.

4.4.4.6. PESO MOLECULAR MEDIO

El peso molecular estimado de los taninos, se establece por la proporción molar de las distintas subunidades que conforman los taninos, (+)-catequina, (-)-epicatequina, (+)-epicatequina galato, y (-)-epigallocatequina (Su y Singleton, 1969), y por tanto no siempre resulta proporcional el grado medio de polimerización con peso molecular, ya que el peso molecular de todas las subunidades no es el mismo. Concretamente, la existencia de un porcentaje alto de moléculas de (+)-epicatequina galato, provocará un incremento del peso molecular estimado, para un mismo valor de mDP. En el presente estudio, no es necesario tener en cuenta este aspecto, ya que el vino de partida era el mismo para todos los ensayos y por tanto, la proporción de epicatequina galato también, por lo que un incremento de peso molecular en la comparación de los ensayos se deberá a los tratamientos y no a la relación de epicatequina galato sobre las demás subunidades de proantocianidinas.

Resultados y Discusión

Tabla 4.96. Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA del Peso Molecular Medio Estimado (AMW) en los vinos estudiados.

Vino	2009			2010			2011		
D1	2768	± 14,2	cd	3450	± 38,3	d	2403	± 77,9	de
D2	2729	± 84,6	cd	3441	± 77,1	d	1915	± 85,7	a
DM1	3063	± 49,0	e	3400	± 203,9	d	2299	± 83,2	c
DM2	2687	± 0,3	c	3170	± 26,4	c	2503	± 7,0	e
B1	2555	± 57,5	bc	3329	± 99,7	cd	2184	± 8,8	bc
B2	2905	± 50,7	c	3310	± 64,5	cd	2083	± 23,4	b
A	2279	± 111,0	a	3343	± 17,8	cd	2319	± 71,4	d
B	2705	± 25,3	dc	3099	± 0,8	b	2206	± 11,1	bc
C	2536	± 74,6	b	2905	± 72,2	a	2484	± 26,5	e
D	2605	± 5,6	cd	2899	± 5,8	a	2339	± 23,4	d
E	2620	± 99,7	b	2837	± 26,9	a	2187	± 18,8	bc
F-ratio	24,24			21,00			24,10		
P-Valúe	0,0000			0,0000			0,0000		

Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre tratamiento

El tanino de mayor tamaño (Tabla 4.96) se ha obtenido en los vinos microoxigenados en depósito o en barrica y el menor en el caso de los vinos suplementados con manoproteínas y sobre todo en los vinos de 2011.

4.4.4.7. ÍNDICE DE ETANOL

Tabla 4.97. Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA del Índice de Etanol (%) en los vinos estudiados.

Vino	2009			2010			2011		
D1	30,41	± 0,46	a	22,66	± 0,51	a	23,13	± 0,65	a
D2	36,89	± 1,32	b	24,13	± 0,55	b	25,75	± 0,71	b
DM1	36,15	± 1,16	b	25,21	± 0,09	b	26,17	± 1,57	bc
DM2	38,72	± 0,67	c	26,95	± 1,61	cd	27,16	± 0,63	c
B1	40,02	± 0,59	d	24,15	± 0,05	b	26,52	± 0,78	c
B2	42,2	± 0,08	e	25,74	± 0,14	c	26,82	± 1,06	c
A	37,19	± 1,14	c	26,45	± 0,05	cd	24,90	± 2,11	bc
B	39,35	± 0,68	cd	27,65	± 0,17	d	26,14	± 1,83	c
C	37,22	± 0,47	c	26,94	± 0,03	cd	26,57	± 0,87	c
D	36,08	± 0,27	b	24,39	± 0,04	b	23,95	± 1,52	ab
E	36,99	± 0,83	b	26,94	± 0,02	bc	26,94	± 0,09	c
F-ratio	95,68			72,83			48,42		
P-Valúe	0,0000			0,0000			0,0000		

Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre tratamiento

Resultados y Discusión

En la tabla 4.97 podemos observar valores inferiores del Índice de Etanol en los vinos testigos, correspondiendo los valores más altos a los vinos conservados en barrica, especialmente los conservados con sus lías, y los microoxigenados en presencia de lías. También presentan valores superiores al testigo los conservados en depósito con lías y los microoxigenados en ausencia de lías. Los vinos tratados con extractos parietales de levaduras, autolisados de levaduras, manoproteínas y en menor medida con levaduras inertes con β -glucosidasas presentan también gran número de complejos tanino-polisacáridos, debido a la rápida cesión de estos últimos compuestos al vino. El aporte de polisacáridos de las lías y de los preparados LSI incrementa el sustrato de polimerización con los taninos del vino, aumentando éste índice. También la microoxigenación en depósito o a través de la barrica facilita la permanencia de los taninos en el vino, y por tanto la combinación de estos con los polisacáridos.

Además, la presencia de polisacáridos en el vino, bien por autólisis de las lías como por adicionarse directamente como LSI, pueden actuar sobre las sensaciones en boca del vino, haciendo a los taninos menos reactivos, incrementando la viscosidad del vino, el cuerpo y la sensación de untuosidad y volumen en boca (Mateus, 2004; Guadalupe, 2007; Guadalupe, 2008).

4.4.4.8. ÍNDICE DE GELATINA

La tabla 4.98 muestra que al final del periodo de conservación, la astringencia valorada mediante el Índice de Gelatina, es superior en los vinos criados en barrica, especialmente los que no han estado en contacto con las lías, debido posiblemente al aporte de elagitaninos de la madera. Los vinos que han estado en contacto con las lías, tanto en barrica como en depósito, tienen menor astringencia debido en parte a la disminución por absorción de polifenoles y taninos muy reactivos con respecto a las proteínas, pero también a la sensación de untuosidad que aporta a los vinos la presencia de polisacáridos extraídos de las lías durante su permanencia con el vino (Feuillat, 2001; Vivas y Saint-Cricq de Gaulejac, 2001; Fuster y Escot, 2002).

Los preparados LSI formados por extractos parietales, autolisados de levaduras y manoproteínas, presentan un efecto reductor de la astringencia más

Resultados y Discusión

acentuado que la crianza sobre lías, ya en ellos los polisacáridos y manoproteínas se encuentran ya disponibles. La baja astringencia que presentan estos vinos, junto con el volumen en boca y la sensación de untuosidad ocasionada por la unión de estos polisacáridos a los taninos, hacen que estos preparados resulten muy interesantes para afinar los vinos de Bobal que por sus características no pueden pasar largos periodos en barrica, tal como observaron otros autores al estudiar vinos de otras variedades (Dols-Lafargue, 2007; Guadalupe, 2007; Guadalupe, 2008; Del Barrio-Galán, 2012).

Tabla 4.98. Valores medios, desviaciones estándar y ANOVA del Índice de Gelatina (%) en los vinos estudiados.

Vino	2009			2010			2011		
D1	64,05	± 1,18	c	64,74	± 1,59	c	62,56	± 2,86	d
D2	63,5	± 2,73	bc	59,89	± 1,28	b	56,73	± 1,73	c
DM1	64,48	± 2,05	c	62,56	± 3,34	bc	55,67	± 3,04	bc
DM2	61,24	± 1,24	b	60,78	± 3,65	b	52,74	± 1,39	b
B1	66,75	± 0,98	d	68,56	± 1,88	d	69,7	± 1,31	f
B2	64,92	± 3,76	cd	64,70	± 2,78	c	64,75	± 0,79	e
A	57,37	± 1,18	a	52,19	± 1,99	a	52,24	± 1,61	b
B	55,23	± 2,05	a	53,75	± 1,06	a	48,82	± 1,88	a
C	58,75	± 1,73	a	56,62	± 2,70	a	52,02	± 1,22	b
D	62,25	± 1,32	b	65,43	± 1,36	c	61,63	± 1,63	d
E	56,77	± 1,21	a	61,83	± 2,22	b	57,55	± 3,72	bc
F-ratio	112,62			86,54			189,65		
P-Valúe	0,0000			0,0002			0,0000		

Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre tratamiento

Por tanto queda patente que en los vinos de Bobal la crianza sobre lías y sus alternativas mediante adición de preparados LSI, permite la disminución de la astringencia de los taninos, sin que los vinos pierdan mucha estructura o tanicidad, ya que por un lado actúan dificultando la formación de grandes polímeros con alto riesgo de precipitaciones, y por otro son los responsables de reducir la astringencia y dar mayor sensación de volumen en boca.

Apartado V

[CONCLUSIONES]

Conclusiones

CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el trabajo presentado en esta memoria, se pueden mencionar las siguientes conclusiones:

- Atendiendo al color, los vinos microoxigenados y los criados en barrica sufren una menor pérdida de color a lo largo de la conservación, y son los que mayor Intensidad Colorante presentan al cabo de seis meses, además estos vinos presentan una mayor contribución del rojo al color del vino. Para cada tratamiento aplicado, la presencia de lías disminuye de forma significativa el color de los vinos. Los preparados de levaduras secas inactivas mantienen mejor el color que los tratamientos con lías, aunque el color final de los vinos no alcanza los valores encontrados con la microoxigenación, ya sea esta inducida o natural a través de los poros de la barrica.

- El comportamiento de la concentración de antocianos totales, así como del antociano mayoritario, la malvidina-3-glucósido, es similar al encontrado para el color, observándose una disminución en el porcentaje de antocianos copigmentados y libres durante la conservación, debido a que estos participan en las reacciones de condensación. Sin embargo, la proporción de antocianos polimerizados es mayoritaria al cabo de seis meses de conservación en los vinos microoxigenados y en los criados en barrica, no afectándoles la presencia de lías. En cambio, en los vinos tratados con derivados de levadura seca inactiva, la fracción de antocianos copigmentados se mantiene más alta durante la conservación, en detrimento de las reacciones de polimerización, ya que los polisacáridos que contienen protegen de la rotura de los copigmentos, contribuyendo a mantener su tonalidad característica.

- La totalidad de los compuestos polifenólicos desciende durante la conservación y ese descenso es menos acusado en los vinos conservados en barrica, debido en parte al aporte de taninos elágicos, y en los microoxigenados, debido a la estabilidad de las moléculas de condensación entre taninos y antocianos, y de polimerización entre taninos. El tratamiento con lías en depósitos de acero inoxidable, fue, junto con el testigo, el que dio lugar a las mayores pérdidas de compuestos polifenólicos. Sin embargo, los preparados LSI ricos en polisacáridos mantienen la concentración de polifenoles en valores comparables a los encontrados en los vinos criados en barrica, ya que estos actúan como coloides protectores dificultando la formación de grandes polímeros susceptibles de precipitar.

- La concentración de catequinas disminuye a medida que se forman polímeros de taninos, y esta disminución es mayor en los vinos en barrica y en los microoxigenados, ya que la polimerización mediada por acetaldehído se favorece en

Conclusiones

presencia de oxígeno. Sin embargo, los vinos tratados con derivados LSI mantienen la concentración de catequinas sin mostrar diferencias en la cantidad de taninos condensados, lo que hace pensar que es la estabilidad que proporcionan sus polisacáridos lo que permite una menor pérdida de estos compuestos. Además, el grado de polimerización de los taninos es superior en los vinos criados en barrica y con microoxigenación en depósito, disminuyendo el grado de polimerización de los taninos con la presencia de lías.

- La mayor formación de complejos de taninos y polisacáridos corresponde a los vinos conservados en barrica, especialmente los conservados con sus lías, y los microoxigenados en presencia de lías. Los vinos tratados con extractos parietales de levaduras, autolisados de levaduras, manoproteínas y con levaduras inertes con β -glucosidasas, aunque en menor medida, presentan también gran número de complejos tanino-polisacáridos, debido a la rápida cesión de polisacáridos al vino, que actúan incrementando el sustrato de polimerización con los taninos.

- La mayor astringencia corresponde a los vinos criados en barrica, especialmente los que no han estado en contacto con lías, debido al aporte de elagitaninos de la madera. Los vinos que han estado en contacto con lías, tanto en barrica como en depósito, tienen menos astringencia debido en parte a la disminución por adsorción de polifenoles y taninos muy reactivos a las proteínas, pero también a la sensación de untuosidad que aporta a los vinos la presencia de polisacáridos extraídos de las lías durante su permanencia con el vino. Los preparados LSI formados por extractos parietales, autolisados de levaduras y manoproteínas presentan un efecto reductor de la astringencia más acentuado que la crianza sobre lías, ya que en ellos los polisacáridos y manoproteínas se encuentran ya disponibles.

- La baja astringencia que presentan los vinos criados sobre lías y los adicionados de preparados LSI, junto con el volumen en boca y la sensación de untuosidad ocasionada por la unión de estos polisacáridos a los taninos, hacen que estas técnicas resulten muy interesantes para afinar los vinos de Bobal que por sus características no pueden pasar largos periodos en barrica. La pérdida de color que traen consigo puede no tener mucha importancia en una variedad ya de por sí rica en color. La crianza en barrica con lías y la microoxigenación en presencia de lías favorecen tanto el mantenimiento de los polifenoles, como el descenso de la astringencia y una alta concentración de complejos polisacárido-tanino que incrementan la estructura y la untuosidad de los vinos.

Apartado V

[BIBLIOGRAFÍA]

- ALCALDE-EON C, GARCÍA-ESTÉVEZ I, PUENTE V, RIVAS-GONZALO JC, ESCRIBANO-BAILÓN MT.** Color stabilization of red wines. A chemical and colloidal approach. *J Agric Food Chem.* 2014, 23;62(29):6984-6994.
- ALCAIDE-HIDALGO, J. M., MORENO-ARRIBAS, M. V., MARTÍN-ÁLVAREZ, P. J., & POLO, M. C. (2007).** Influence of malolactic fermentation, postfermentative treatments and ageing with lees on nitrogen compounds of red wines. *Food Chemistry*, 103, 572–581.
- ANDRICH G, ZINNAI A, VENTURI F, FIORENTINI R. (2005).** A tentative mathematical model to describe the evolution of phenolic compounds during the maceration of Sangiovese and Merlot grapes. *Ital. J. Food Sci.* 17, 45-58.
- ASENSTORFER, R. E.; HAYASAKA, Y.; JONES, G. P.** Isolation and structures of oligomeric wine pigments by bisulfite-mediated ionexchange chromatography. *J. Agric. Food Chem.* 2001, 49, 5957-5963.
- BAKKER, J.; BELLWORTHY, S.J.; READER, H.P. y WATKINS, S.J. (1993).** Effect of enzymes during vinification on color and sensory properties of port wines. *Am. J.Enol. Vitic.* 50: 271-276.
- BAKKER, J., & TIMBERLAKE, C. F. (1997).** Isolation, identification, and characterization of new color-stable anthocyanins occurring in some red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(1), 35-43.
- BIOTEAU, C. 1998.** L'élevage sur lies fait son retour. *Réussir Vigne*, 36: 32-33.
- BLANCHARD, L, TOMINAGA, T. y DUBOURDIEU, D. (2001).** Formation of furfurylthiol exhibiting a strong coffee aroma during oak barrel fermentation from furfural released by toasted staves. *J. Agric. Food Chem*, 49, 4833-4835.
- BLOUIN, J. (1977).** Manuel pratique d'analyse des moûts et des vins. *Chambre d'Agriculture de la Gironde.* 26 pp.
- BLOUIN, J. y GUIMBERTEAU, G., PAPEL, N. (2000).** *Maturation et maturité.* Ed. Féret , Bordeaux. 150 pp.

- BOIDO, EDUARDO ; ALCALDE-EON, CRISTINA ; CARRAU, FRANCISCO ; DELLACASSA, EDUARDO ; AND RIVAS-GONZALO, JULIAN C. (2006)** Aging Effect on the Pigment Composition and Color of Vitis vinifera L. Cv. Tannat Wines. Contribution of the Main Pigment Families to Wine Color. Agricultural and Food Chemistry
- BOULTON, R. (1996).** A method for the assessment of copigmentation in red wines. In presented at the 47 th Annual Meeting of the ASEV, June, Reno, NV. 15: 3-15.
- BOULTON, R. (2001).** The copigmentation of Antocyanins and its role in the color of Red Wine: A Critical Review. Am. J Enol Vitic. 52: 220-225.
- BOURZEIX, M.; SAQUET, H. (1975).** Les anthocyanes du raisin en du vin. Vignes et vins. Bull de l'O.I.V. 61: 425-510.
- 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 O.I.V., 9670: 1171-1253.
- BROUILLARD, R. (1990).** Chemical structure of anthocyanins. Anthocyanins as food color, Academic Press, New York. 1-40.
- BROUILLARD, R.; DANGLES, O. (1994).** Anthocyanins molecular interactions: the first step in the formation of new pigments during wine aging. Food Chemistry. 51: 365-371.
- CACHO, J. (2003).** El vino y su composición y nuestros sentidos. Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza (España) 47: 13
- CANO-LÓPEZ, M. PARDO DOMÍNGUEZ, F. GREGORY SCHMAUCH, CEDRIC SAUCIER, PIERRE-LOUIS TEISSEDE, JOSE MARÍA LÓPEZ-ROCA, AND ENCARNACIÓN GÓMEZ-PLAZA**, Effect of Micro-oxygenation on Color and Anthocyanin-Related Compounds of Wines with Different Phenolic Contents J. Agric. Food Chem. 2008, 56, 5932–5

Bibliografía

- CASASSA, FEDERICO Y CATANIA, CARLOS.** Piranoantocianos, nuevos pigmentos en los vinos tintos. EEA Mendoza INTA. 2006, 1-20
- CASP, A. (1985).** Métodos usuales de análisis de mostos y vinos. Servicio de Publicaciones de la U.P.V. 115 pp.
- CAVIN, J., ANDIOC, P., ETIEVANT, P., DIVIES, C., 1993.** Ability of wine lactic bacteria to metabolize phenol carboxylic acids. Am. J. Enol. Vitic.1, 76-80.
- CEJUDO BASTANTE, M^a JESÚS; HERMOSÍN GUTIÉRREZ, ISIDRO; PÉREZ COELLO, M^a SOLEDAD (2010).** Micro-oxygenation and oak chip treatments of red wines: Effects on colour-related phenolics, volatile composition and sensory characteristics. Part I: Petit Verdot wines. Food Chemistry 124. 727-737
- CEJUDO BASTANTE, M^a JESÚS; HERMOSÍN GUTIÉRREZ, ISIDRO; PÉREZ COELLO, M^a SOLEDAD (2011)** . Micro-oxygenation and oak chip treatments of red wines: Effects on colour-related phenolics, volatile composition and sensory characteristics. Part II: Merlot wines. Food Chemistry 124. 738-748
- CEJUDO BASTANTE, M^a JESÚS; HERMOSÍN GUTIÉRREZ, ISIDRO; PÉREZ COELLO, M^a SOLEDAD (2011).** Effect of wine micro-oxygenation treatment and storage period on colour-related phenolics, volatile composition and sensory characteristics. Food science and technology 44. 866-874
- CHASSAING, S., LEFEUVRE, D., JACQUET, R., ET AL. (2010).** Physicochemical studies of new anthocyano-ellagitannin hybrid pigments: About the origin of the influence of oak C-glycosidic ellagitannins on wine color. Eur. J. Org. Chem. 55-63
- CHATONNET, P. (2001).** De l'utilisation du bois de chêne pour l'élaboration des grands vins. II Conferência Revista de Vinhos. Porto 25 de junho de 2001.
- CHEYNIER, V., SOUQUET, J.M., KONTEK, A., MOUTOUNET, M., (1994).** Anthocyanin degradation in oxidising grape musts. J Sci Food Agric, 66: 283-288.

Bibliografía

- CHEYNIER, V.; MOUTOUNET, V. y SARNI-MANCHADO, P. (1997).** Los compuestos fenólicos, Ed Mundi-Prensa. Madrid. 356 pp.
- DALLAS, C.; LAUREANO, O. (1994).** Effects of pH, sulphur dioxide, alcohol content and temperature of a young portuguese red table wine. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 65: 477-485.
- DANGLES, N.; BROUILLARD, R., (1992).** Chemical structure of anthocyanins. *Anthocyanins as food color*, Academic Press, New York. 1-40.
- DAVIS C.R.; WIBOWO D.; FLEET G.H. y LEE T.H. (1998).** Properties of wine lactic acid bacteria: their potential enological significance. *American Journal of Enology and Viticulture*, 39: 137-142.
- DE ROSA, T. (1987).** Tecnología del vino tinto. Ed. Mundi-Prensa, Madrid. 247 pp.
- DEL BARRIO-GALÁN, RUBÉN ; PÉREZ-MAGARIÑO, SILVIA ; ORTEGA-HERAS, MIRIAM** Techniques for improving or replacing ageing on lees of oak aged red wines: The effects on polysaccharides and the phenolic composition *Food Chemistry*, 2011, vol.127(2), pp.528-540
- DÍAZ MS, PÉREZ O. (2001)** En la búsqueda de los compuestos polifenólicos responsables de la capacidad antioxidante del vino. *Proyecto vino, ciencia y salud*, 5(2):1-3.
- DOCO, T., VUCHOT, P., CHEYNIER, V., & MOUTOUNET, M. (2003).** Structural modification of wine arabinogalactans during aging on lees. *American Journal of Enology and Viticulture*, 54, 150–157.
- DOLS-LAFARGUE, M., LEE, H.Y., LE MARREC, C., HEYRAUD, A. CHAMBAT, G., AND LONVAUD-FUNEL, A., 2007.** Changes in red wine soluble polysaccharide composition induced by malolactic fermentation. *J. Agric. Food Chem.* 55 : 9592-9599
- DUBERNET M., (1974).** Causes et conséquence de la consommation de l'oxygène par les moûts de raisin. *Vites*, Band 13, 234-244
- DUBOURDIEU, D.; MOINE-LEDOUX, V. 1997.** Role of yeast mannoproteins in tartrate stability of wines. *Rev. OEnol.*, 85: 17.

Bibliografía

- DUPIN, (2000).** *Saccharomyces cerevisiae* mannoproteins that procter wine from protein haze : their realase during fermentation and lees contact and a proposal for their mechanism of action. *J. Agric. Food Chem*, 48, 3098-3105.
- ESCOT, S., FEUILLAT, M., DULAU, L., & CHARPENTIER, C. (2001).** Release of polysaccharides by yeasts and the influence of released polysaccharides on colour stability and wine astringency. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 7: 153-159.
- ES-SAFI, et al. (2002).** Interactions between cyanidin 3-O-glucoside and furfural derivatives and their impact on food color changes. *J. Agric. Food Chem*, 50, 5586-5595.
- FANZONE, M.L. 2012.** Tesis Doctoral Caracterización de la composición fenólica de uvas y vinos de la variedad Malbec (*Vitis vinifera*L.): Su relación con el origen geográfico, factores vitivinícolas y valñor comercial
- TFERGUSON LR.** Role of plant polyphenols in genomic stability. *Mutat Res* 2001;475(1-2):89-111.
- FERNÁNDEZ, O.;; MARTÍNEZ, O.; HERNÁNDEZ, Z.; GUADALUPE, Z.; AYESTARÁN, B.(2011).** Effect of the presence of lysated lees on polysaccharides, color and main phenolic compounds of red wine during barrel ageing. *Food Research International*, vol. 44, nº 1, 84-91.
- FERNÁNDEZ DE SIMÓN, M.B. (1991)** Contribución al estudio de la maduración del fruto de *Vitis vinifera*: Evolución de compuestos fenólicos C₆-C₁, C₆-C₃ y C₆-C₃-C₆. Tesis Doctoral Universidad Complutense de Madrid.
- FERNÁNDEZ DE SIMÓN, BRÍGIDA ; HERNÁNDEZ, TERESA ; CADAHÍA, ESTRELLA ; DUEÑAS, MONTSERRAT ; ESTRELLA, ISABEL** Phenolic compounds in a Spanish red wine aged in barrels made of Spanish, French and American oak Wood *European Food Research and Technology*, 2003, Vol.216(2), pp.150-156

Bibliografía

- FERNÁNDEZ, K, J.A. KENNEDY, AND E. AGOSIN. (2007)** Characterization of grape and wine proanthocyanidins of *Vitis vinifera* cv. Carmenere. *J. Agric. Food Chem.* 55:3675-3680.
- FERREIRA, V. (2001).** Los aromas del vino. En "Temas Actuales de Interés Enológico". Tarragona, 14 y 15 de Diciembre 2001.
- FEUILLAT, M. (1992).** Vins blancs vinifiés en fûts: Linteraction du bois et des lies. *Vitis*, nov, 103-104.
- FEUILLAT, M., ESCOTS, S., CHARPENTIER, C. Y DULAU, L. (2001).** Élevage des vins rouges sur lies fines. Intérêt des interactions entre polysaccharides de levure et polyphénols du vin. *Rev. OEnol.*,98, 17-18.
- FLANZY, C. (2.000).** *Enología Fundamentos científicos y tecnológicos.* Ed. Mundi-Prensa, Madrid. 783 pp.
- FLANZY, C. (2.003).** *Enología Fundamentos científicos y tecnológicos.* Ed. Mundi-Prensa, Madrid. 680 pp.
- FLESC M, SCHWARZ A, BOHM M., (1998)** Effects of red and white wine on endothelium-dependent vasorelaxation of rat aorta and human coronary arteries. *Am J Physiol*:275(4 Pt2):H1 183-90.
- FORNAIRON, C.; CAMARASA, C.; MOUTOUNET, M. Y SALMON, J.M. (2002).** New trends on yeast autolysis and wine ageing on lees: A bibliographic review. *J. Int. Vigne Vin*, 36: 49-69.
- FRANCIA-ANCHA, E.M.; RIVAS-GONZALO, J.C.; SANTOS-BUELGA, C. (1998).** Effect of malvidin-3-monoglucoside on the browning of monomeric and dimeric flavanols. *Z Lebensm. Unters. Forsch.* 207(3), 223-228.
- FRANCOIS, J.M., ALEXANDRE H., GRANES, D. & FEUILLAT, M. (2007).** Vers une meilleure connaissance des produits dérivés de levures. *Revue des Œnologues* 122: 9-16
- FREGONI, M.; BARBARESCO, L. (1987)** Evolución sobre los conocimientos de la clorosis férrica. *Jor. Tec. Int. Firavi. Vilafranca del Penedés.*

- FULCRAND, H.; BENABDEIJALIL, C.; RIGAUD, J.; CHEYNIER, V.; MOUTOUNET, M. (1997).** A new class of wine pigments generated by reaction between pyruvic acid and grape anthocyanins. *Phytochemistry*. 47,1401-1407.
- FULCRAND H., DUEÑAS M., SALAS E., CHEYNIER V. 2006.** Phenolic reactions during winemaking and aging. *Am. J. Enol. Vitic.*, 57, 3, 289-297.
- FURTADO , P.; FIGUEREIDO, P.; CHAVES, H. y PINA, F. (1993).** Photochemical and thermal degradation of anthocyanidins. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 75:113-118.
- FUSTER, A.; ESCOT, S. (2002).** Élevage des vins rouges sur lies fines: choix de la levure fermentaire et ses conséquences sur les interactions polysaccharides pariétaux/polyphénols. *Rev. OEnol.*, 104: 20-22.
- GALVIN, C (1993)** Etude de certaines réactions de dégradation des anthocyanes et leurs condensation avec les flavanols ; conséquences sur la couleur des vins. Tesis Doctoral, Univ. de Bordeaux II.
- GAO, L.; GIRARD, B.; MAZZA, G. y REYNOLDS, A. (1997).** Changes in anthocyanins and color characteristics of Pinot noir wines different vinification processes. *J. Agric. Food. Chem.* 45: 2003-2008.
- GARCIA-VIGUERA, C., BRIDLE, P., FERRERES, F., AND TOMAS-BARBERAN, F.A.,(1994).** Influence of variety, maturity and processing on phenolic compounds of apricot nectars and jams. *Zeitschrift fur lebensmittel-Untersuchung und Forschung* 199 : 433-6
- GARRIER, GILBERT.** Le Phylloxéra. Une guerre de trente ans, 1870-1900. Éditions Albin Michel, S.A. Paris. (1989).194 pp
- GERLAND, C. (1999).** Gestion de la^e flore bactérienne lactique : enjeu important pour l'élaboration de vins de qualité. *Revue des œnologues*, 96, 31-33.
- GERBAUX, V; BRIFFOX, C.** Influence de l'ensemencement en bactéries lactiques sur l'évolution de la couleur des vins de Pinot noir pendant l'élevage. *Revue des œnologues*, 103 : 19-23.2003.

Bibliografía

- GLORIES, Y. 1978.** Recherches sur la matière colorante des vins rouges. Thèse à L'Université de Bordeaux II.
- GLORIES, Y. 1984a.** La couleur des vins rouges. Les équilibres des anthocyanes et des tannins. *Conn. Vongé vin*, 18 (3): 195-217.
- GLORIES, Y. 1984b.** La couleur des vins rouges. Mesure, origine et interprétation. *Conn. Vongé vin*, 18 (4): 253-271.
- GLORIES, Y. y AGUSTÍN, M. (1994).** La maturité phénolique des raisins rouges. Les polyphénols facteurs de la qualité. Bordeaux. Sitevinitel. 94- 96.
- GLORIES, Y.; AUGUSTIN, M. (1995).** La maturité phénolique des raisins rouges. Les polyphenols facteurs de la qualité. Bordeaux, Sitevinitel. 94-117.
- GLORIES, Y. (1999).** Substances responsables de l'astringence, de l'amertume et de la couleur des vins. *Vigne et vin*, n° especial: 115-126.
- GÓMEZ PLAZA, E.; RODRÍGUEZ, B; VAZQUEZ EM; Y VAZQUEZ MT (2000).** Influencia de la densidad de descube sobre la extracción polifenólica y el color en la variedad mencía. *Viticultura-enología profesional*. 61:50-66.
- GÓMEZ-PLAZA, E.; CANO-LÓPEZ, M. 2011.** A review on micro-oxygenation of red wines: Claims, benefits and the underlying chemistry. *Food Chemistry*, 125, 1131-1140.
- GÓMEZ, E.; GIL, R.;LÓPEZ, J.L.; MARTÍNEZ, A. y FERNÁNDEZ, J. I. (2001).** Maintenance of colour composition of a red wine during storage. Influence of prefermentative practices, maceration time and storage. *Lebensm, Wiss. U.-Technol.* 35: 46-53.
- GONÇALVES, et al. (2002).** Characterization of white wine mannoproteins. *J. Agric. Food Chem*, 50, 6097-6101.
- GONZÁLEZ, M.C.; SUÁREZ-LEPE, J.A. (2013).** Effect of *Saccharomyces* strains on the quality of red wines aged on lees. *Food Chemistry* 139, 1044–1051.

- GONZÁLEZ-NEVES, G.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C. AND BARREIRO, L. 2001.** Anthocyanic composition of Tannat, Cabernet Sauvignon and Merlot young red wines from Uruguay. *Journal of Wine Research*, 12 (2): 125-133
- GONZALEZ-MANZANO, S., GONZALEZ-PARAMAS, A., SANTOS BUELGA, C., ET AL. (2009).** Preparation and characterization of catechin sulphates, glucuronides, and methyl ether with metabolic interest. *J. Agric. Food Chem.*, 57:1231-1238
- GRIMALDI, A., (2000).** Identification and partial characterization of glycosidic activities of commercial strains of the lactic bacterium, *Oenococcus oeni*. *Am. J. Enol. Vitic.* 51: 362-369.
- GUADALUPE, Z., PALACIOS, A., AYESTARAN, B. (2007).** Maceration enzymes and mannoproteins: A possible strategy to increase colloidal stability and color extraction in red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55(12): 4854-4862.
- GUADALUPE, ZENAIDA; AYESTARÁN, BELÉN** Effect of commercial mannoprotein addition on polysaccharide, polyphenolic, and color composition in red wines *Journal of agricultural and food chemistry*, 8 2008, Vol.56(19), pp.9022-9
- GULLOUX-BENATIER. (1993)** Activités enzymatiques glycosidases et pectidase chez *Leuconostoc oenos* au cours de la croissance bactérienne. Influence des macromolécules de levures. *Vitis*, 32, 56-61.
- GUMP, B. H.; FUGELSANG, K. C.; NURY, F. S.; ZOECKLEIN, B. W. (2001).** Análisis y producción de vino. Ed. Acribia, S.A. Zaragoza. 211 pp.
- HAYASAKA, Y.; ASENSTORFER, R. E. (2002).** Screening for potential pigments derived from anthocyanins in red wine using nanoelectrospray tandem mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, 50, 756-761
- HAYASAKA, Y., AND KENNEDY, J. A., (2003).** Mass spectrometric evidence for the formation of pigmented polymers in red wine. *Aust. J. Grape Wine Res.* 9, 210-220

Bibliografía

- HEREDIA, F.J. y GUZMAN, M. (1993).** Compuestos fenólicos en vinos tintos I. Características y propiedades. Alimentación Equipos y Tecnología. 8: 37-42.
- HERJAVEC, S.; JEROMEL, A.; DA SILVA, A.; ORLIĆ, S.; REDŽEPOVIĆ, S. (2006).** The quality of white wines fermented in Croatian oak barrels. Food Chemistry, 100, 1,124-128.
- HERMOSÍN, I. (2003).** Influence of Ethanol Content on the Extent of Copigmentation in a Cencibel Young Red Wine. J. Agric. Food Chem. 51,:4079-4083.
- HERMOSIN, I.; SANCHEZ-PALOMO, E. y VICARIO, A. (2004).** Phenolic composition and magnitude of copigmentation in young and shortly age red wines from de cultivars, Cabernet sauvignon, Cencibel and Syrah. Foo. Chem. 23: 3-16.
- HERNÁNDEZ, T., ESTRELLA, I., CARLAVILLA, D., MARTIN-ALVAREZ, P. J., & MORENO-ARRIBAS, M. V. (2007).** Phenolic compounds in red wine subjected to industrial malolactic fermentation and ageing on lees. Analytica Chimica Acta, 563, 116–125.
- HMAMOUCI, M.; ESAFI, N.; LAHRICHI, M.;FRUCHIER, A.; ESSASSI, E. M. (1996).** Flavones and flavonols in leaves of some Moroccan Vitis vinifera cultivars. J. Agric. Food chem. 47:180-192.
- HEYMANN, C.E. BRENNEMAN, R.B. BOULTON (2015).** New genera of yeast for oven-lees aging of red wine. Food Chemistry, 112, 432-441
- IACOBUCCI, G.A. AND SWEENEY, J.G. (1983).** Tetrahedron 39, 3005
- INIESTA, J. A., RAMÍREZ, E.(2005).** La goma arábica en vinos. Viticultura/enología profesional, 100. 54-58.
- JANINI, RAFAEL.** Datos reunidos para la reconstitución de los viñedos valencianos. Servicio vitícola. Diputación de Valencia. 1911. 24 pp
- JURD AND GEISSMAN.** The Flavonoid. 1956
- KENNEDY, J.A. AND JONES, G.P. (2001).** Analysis of Proanthocyanidin Cleavage Products Following Acid-Catalysis in the Presence of Excess Phloroglucinol J. Agric. Food Chem., 2001, 49(4):1740-6.

Bibliografía

- KLIEWER, W.M. (1977).** Influence of temperature, solar radiation and nitrogen on coloration and composition of Emperor grapes. *Am. J. Enol. Vitic.* 28: 96-103.
- LAVIGNE-CRUEGE, V., AND DUBOURDIEU, D., (2001).** The aptitude of wine lees for eliminating foul-smelling thiols. *The Australian Grapegrower and Winemakers* 450: 37-44
- LEMAIRE, T. (1995).** La micro-oxygenation des vins. *Rapport de D.N.O.*, 121-130.
- LEONARD. JURD, L; GEISSMAN, T.A. (1956).** Absorption Spectra of Metal Complexes of Flavonoid Compounds. *J. Org. Chem.*, 1956, 21 (12), 1395–1401.
- LESSCHAEVE, I., AND A.C. NOBLE. (2005).** Polyphenols: factors influencing their sensory properties and their effects on food and beverage preferences. *Am. J. Clin. Nutr.* 81:330s-335s.
- LI, HUA; GUO, ANQUE Y WANG, HUA. (2008).** Mechanisms of oxidative browning of wine. *Food Chemistry*, 108, 1–13.
- LIAO, H., CAL, Y. Y HASLAM, E. (1992).** Polyphenols interactions. Anthocyanins: copigmentation and colour changes in young red wines. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 59, 299-305.
- LIZAMA, V.; VISSE, CH.; GASTAMINZA, J.; ALVAREZ, I.; GARCÍA, M.J.; ALEIXANDRE, J.L.; ALEIXANDRE-TUDÓ, J.L. (2013).** “Estimación del grado medio de polimerización de taninos en vinos elaborados con la variedad Bobal” XII Congreso Nacional de Investigación Enológica (GIENOL 2013). pp. 43-47.
- LOIRA, I.; VEJARANO, R.; MORATA, A.; RICARDO, J.M.; LAUREANO, O.; GONZALEZ, M.C.; SUAREZ-LEPE, J.A. (2013).** Effect of *Saccharomyces* strains on the quality of red wines aged on lees. *Food Chemistry*, 139, 1-4, 1044-1051.
- LONVAUD-FUNEL, A. (2001)** Interactions between lactic acid bacteria of wines of phenolic compounds. En: *Nutritional Aspects II, Synergy between yeast and bacteria*. Perugia, Italia, 27-32,

Bibliografía

- MADRID, J.; MADRID, V.; MORENO, G. (2003).** Análisis de vinos, mostos y alcoholes. Ed. Mundi-prensa. Madrid. 321pp. (CEE 2676/90).
- MARTÍNEZ, M.V.; GARCÍA, M.C. y TRONCOSO, A.M. (2000).** Factores que afectan a los niveles de resveratrol en el vino. Alimentación Equipos y Tecnología. 3: 113-117.
- MARTÍNEZ, F.; GARCÍA-ESCUADERO, E.; MARTÍNEZ, J. (2001).** Informe Proyecto Variedades de vid minoritarias en Rioja, CRDOCa Rioja 2001. 57 pp.
- MARTÍNEZ, F.; MIJARES; M.Y. y CARGUES, J. (2003).** Viticultura de calidad. Viticultura/Enología profesional, 75: 7-17.
- MARTÍNEZ, M.V.; GARCÍA, M.C. y TRONCOSO, A.M. (2000).** Factores que afectan a los niveles de resveratrol en el vino. Alimentación Equipos y Tecnología. 3: 113-117.
- MATA, C., (1997).** El Vino de Kelin: introducción a las prácticas agrícolas y ganaderas de época ibérica en la comarca de Requena-Utiel. Consejo Regulador de la Denominación de Origen Utiel-Requena, 1997 - 62 páginas
- MATEUS, N.; SILVA, A. M.; SANTOS-BUELGA, C.; RIVAS-GONZALO, J. C.; DE FREITAS, V.** Identification of anthocyanin-flavanol pigments in red wines by NMR and mass spectrometry. J. Agric. FoodChem. 2002, 50, 2110-2116.
- MAURY, C.; SARNI.MANCHADO, P.;LEFEVRE, S.; CEYNIER, V. Y MOUTOUNET, M, (2001):** Influence of Fining with Different Weight Gelatins on Proanthocyanidin Cmposition and Perception of Wines. Am.J. Enol. Vitic. 52,2:140-145.
- MAZZA, G. y BROUILLARD, R. (1990).** The mechanism of co-pigmentation of anthocyanins in aqueous solutions. Phytochemistry. 29:1097-1102.
- MAZZA, G.; MINIATI, E. (1993).** Grapes in: Anthocyanins in fruits, vegetables and grains C.R.C. Press, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo. 149-199

- MCRAE, JACQUI M. ; DAY, MARTIN P. ; BINDON, KEREN A. ; KASSARA, STELLA ; SCHMIDT, SIMON A. ; SCHULKIN, ALEX ; KOLOUCHOVA, RADKA ; SMITH, PAUL A** Effect of early oxygen exposure on red wine colour and tannins *Tetrahedron*, 20 May 2015, Vol.71(20), pp.3131-3137
- .MICOL, V.; NAVARRO, R.; MORENO, J.F.; LIZAMA, V.; SAURA, D y MARTÍNEZ, F. (2001).** Compuestos polifenólicos y antioxidantes naturales contenidos en la Monastrell. El resveratrol. III Jornadas Vitivinícolas de la Comunidad Valenciana. Petrer, 24-25 Mayo. 80 pp.
- MOINE-LEDOUX,V. 2002.** Mannoproteins and stability of wines. *Imbottigliamento*, 25(5): 69-70.
- MOINE-LEDOUX, V. ; PERRIN. A. ; PALADU, I. y DUBOURDIEU, D. (1997).** Premiers résultats de stabilisation tartrique des vins par addition de mannoprotéines purifiées (Manostab). *J. Int. Vigne Vin*, 31, 23-29,
- MONAGAS, M., BARTOLOMÉ, B. (2009).** Anthocyanins and anthocyanin-derived compounds. *Wine chemistry and biochemistry*. M.V. Moreno-Arribas, M.C. Polo. Nueva York, USA, Springer: 439-462.
- NEVARES I., DEL ÁLAMO M., GONZALEZ-MUÑOZ C. (2010).** Dissolved oxygen distribution during micro-oxygenation. determination of representative measurement points in hydroalcoholic solution and wines. *Analytica Chimica Acta*, 660 (1-2), 232-239.
- NIKOLAOS KONTOUDAKIS A, MIREIA ESTERUELAS A, FRANCESCA FORT A, JOAN MIQUEL CANALS A,VICTOR DE FREITAS B, FERNANDO ZAMORA** Influence of the heterogeneity of grape phenolic maturity on wine composition and quality *Food Chemistry* 124 (2011) 767–774
- OBERHOLSTER A. , B.L. ELMENDORF, L.A. LERNO, E.S. KING, H. OLIVEIRA, C.M.; SILVA FERREIRA, A.C.; DE FREITAS, V.; SILVA ARTUR M.S. (2011).** Oxidation mechanisms occurring in wines. *Food Research International*, 44, 1115–1126.

- OBERHOLSTER A. , B.L. ELMENDORF, L.A. LERNO, E.S. KING, H. HEYMANN, C.E. BRENNEMAN, R.B. BOULTON (2015).** Barrel maturation, oak alternatives and micro-oxygenation: Influence on red wine aging and quality. *Food Chemistry*, 173. 1250-1258
- OKAMURA, S. WATANABE, M. (1982).** Purification and properties of hydroxycinnamic acid ester hydrolase from *Aspergillus japonicus*. *Agric. Biol. Chem.*, 46:1839-1848
- OLIVEIRA CARLA MARÍA, SILVA FERREIRA ANTONIO CÉSAR, DE FREITAS VÍCTOR, SILVA ARTUR M.S.** Oxidation mechanisms occurring in wines - *Food Research International* (2011)
- OSMAN HE. (1998)** Grape juice but not orange grapefruit juice inhibits platelet activity in dogs and monkeys. *J Nutr*, 128(12):2307-12.
- PALOMERO, F.; MORATA, A.; BENITO, S.; CALDERÓN, F.; SUÁREZ-LEPE, PÉREZ MAGARIÑO, S.; ORTEGA HERAS, M.; CANO MOZO, E. GONZÁLEZ SANJOSÉ, M.L. (2008).** Influence of oak wood chips, micro-oxygenation treatment, and grape variety on colour, and anthocyanin and phenolic composition of red wines. *Journal of food composition and analysis*, 22, 204-211.
- PALOMERO, F.; MORATA, A.; BENITO, S.; CALDERÓN, F.; SUÁREZ-LEPE, J.A. (2008)** New genera of yeasts for over-lees aging of red wine. *Food Chemistry* 112. 432-441
- PÉREZ-BIBINS, B.; TORRADO-AGRASAR, A.; SALGADO, J.M.; PINHEIRO DE SOUZA OLIVEIRA, R.; DOMÍNGUEZ, J.R. (2015)** . Potential of lees from wine, beer and cider manufacturing as a source of economic nutrients: An overview - *Waste Management* 40. 72-81
- PÉREZ-MAGARIÑO, S., SÁNCHEZ-IGLESIAS, M., ORTEGA-HERAS, M., GONZÁLEZ-HUERTA, C., & GONZÁLEZ-SANJOSÉ, M. L. (2006).** Colour stabilization of red wines by micro-oxygenation treatment before malolactic fermentation. *Food Chemistry*, 101, 881-893.
- PÉREZ MAGARIÑO, S.; ORTEGA HERAS, M.; CANO MOZO, E. GONZÁLEZ SANJOSÉ, M.L. (2008)** The influence of oak wood chips, micro-oxygenation treatment, and grape variety on colour, and anthocyanin

Bibliografía

and phenolic composition of red wines. *Journal of food composition and analysis* 22. 204-211

PÉREZ-SERRADILLA, J.A., AND M.D. LUQUE DE CASTRO (2008). Role of lees in wine production: A review. *Food Chem.* 111:447–456

PIQUERAS, J. (1997). La población y el poblamiento en la comarca de Requena-Utiel. *Cuadernos de geografía*, 39-40, 331-344.

PIQUERAS, J. La filoxera en España y su difusión espacial. 951-972. *Cuadernos de Geografía* 77 (Valencia 2005).

PIQUERAS HABA, JUAN. Historia y guía de los vinos valencianos. Generalitat Valenciana, 1986.

POMPEI Y PERI, (1971). Determination of catechins in wines. *Vitis*, 9 (4): 312-316.

PRICE, S.F.; SEFTON, M.A.; WILLIAMS, P.J. (1995). Taste thresholds of phenolic extracts of french and american oakwood: the influence of oak phenols on wine flavor. *Am J. Enol Vitic.* 45: 429-434.

RENDING SV, SYMONS AD, LONGHURST JC, AMSTERDAN EA. (2001) Effect of red wine, alcohol, and quercetin on coronary resistance and conductance arteries. *J Cardiovasc Pharmacol*, 38(2):219-27.

RIBÉREAU-GAYON, J., PEYNAUD, E.; SUDRAUD, P. y RIBÉREAU-GAYON, P. (1.980). Ciencias y técnicas del vino. Tomo I Análisis y control de los vinos. Capítulo XIII: Compuestos fenólicos. Ed. Hemisferio-Sur. S.A., Argentina. 441-465.

RIBÉREAU-GAYON, J.; PEYNAUD, E.; SUDRAUD, J; RIBÉREAU-GAYON, P. 1987. Tratado de Enología. Tomo I: Microbiología del vino. Vinificaciones. Ed. Mundi-Prensa. Madrid..

RIBÉREAU-GAYON, P (1982). The anthocyanins of grapes and wines. Academic Press. New York. 209-244.

RIBÉREAU-GAYÓN, P. (1976). Les problèmes de la couleur des vins rouges. Semana Internacional del Vino. Jerez de la Frontera. 125 pp.

RIBÉREAU-GAYÓN, P.; DUBORDIEU, D.; DONÈCHE, B. y CONVAUD, A. (1998a). Traite d'Enologie. Tome I. Microbiologie du vin. Vinifications. Ed. Dunold, Paris. 450 pp

Bibliografía

- RIBEREAU-GAYON, P. Y STONESTREET, E. (1965).** Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge. Bull. Soc. Chim., 9: 119-142.
- RICARDO DA SILVA, J.M.; CHEYNIER, V.; SAMSOM, A.; BOURZEIX, M. (1992).** Effect of pomace contact, carbonic maceration, and hyperoxidation on the procyanidin composition of Grenache red wines. Am J. Enol Vitic. 44: 168-179.
- RIOU V., VERNHET, A., DOCO, T. & MOUTONET, M. (2002).** Aggregation of grape seed tannins in model wine-effect of wine polysaccharides. Food Hydrocolloids 16: 17-23
- ROBICHAUD, J. L. AND NOBLE, A. C. 1990.** Astringency and bitterness of selected phenolics in wine. journal of the science of food and agriculture 53(33): 434-353.
- RODRÍGUEZ, J. C. (2000).** Buenos vinos: comencemos por la uva madura. Viticultura- Enología Profesional. 66: 6-11.
- ROMERO-CASCALES I., ORTEGA-REGULES A., LÓPEZ-ROCA J., FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ J., GÓMEZ-PLAZA E., (2005).** Differences in anthocyanin extractability from grapes to wines according to variety. Am. J. Enol. Vitic., 56, 3, 212-219.
- ROMERO, R. Y ZÚNICA, L.R., (2005).** Métodos estadísticos en ingeniería. UPV.
- ROSA, T. (1988).** Tecnología del vino tinto. Ediciones Mundi.Prensa. Madrid. 320 pp
- RUIZ HERNÁNDEZ, M. (1999).** La crianza del vino desde la perspectiva vitícola. Ed. A. Madrid Vicente y Ediciones Mundi-prensa. Madrid. 356 pp.
- RUIZ, M. (1994)** Crianza y envejecimiento del vino tinto. A. Madrid Vicente Ediciones. Madrid. 290 pp.
- RUIZ, M. (1999a).** La crianza de los vinos tintos. Actualización Semana Vitivinícola. 2757: 2001-2005.

Bibliografía

- RUIZ, M. (2001).** Aportación al estudio de destrucción de antocianos durante la fermentación maloláctica de vinos de Tempranillo Sevi, nº 2866.
- SAINT-CRICQ DE GAULEJAC, N.; VIVAS, N. y GLORIES, Y. (1999).** Maduración fenólica de las uvas tintas. Relación con la calidad de los vinos. I y II. Semana Vitivinícola. 2747: 1047-1051; 2748: 1126-1136.
- SAINT-CRICQ DE GAULEAC, N.; VIVAS, N.; GLORIES, Y. (1998)** Maturité phénolique: définition et contrôle. Revue Francaise d'Oenologie, 173: 22-25.
- SALAZAR D. M. (2000).** El material enológico y el seu maneig. UPV. Valencia.
- SALMON, J.M.; MAZAURIC. J.P.; FORNAIRON, C.; MOUTOUNET, M. 2001.** L'enjeu oenologique de l'élevage sur lie des vins rouges. I-Les lies de levure et la consommation d'oxygène. En "Connaissance actuelles & Avenir de l'élevage en barriques". Burdeos, 39-42
- SALMON, J.M.; MAZAURIC. J.P.; FORNAIRON, C.; MOUTOUNET, M. (2001).** L'enjeu œnologique de l'élevage sur lie des vins rouges. I- Les lies de levure et la consommation d'oxygène. En "Connaissance actuelles & Avenir de l'élevage en barriques". Burdeos, 39-42
- SANTOS, C.; VIVAR, A.; FRANCIA, E.; ESTRIBANO, M.T. y RIVAS, J.C. (1998).** Estabilidad del color en los vinos tintos. Interacciones entre compuestos y formación de nuevos pigmentos. Jornada Técnica. Aspectos científicos y técnicos del color del vino. Facultad de Enología. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona, 2-3 julio. 68-73.
- SANTOS, C.; VIVAR, A.; FRANCIA, E.; ESTRIBANO, M.T. y RIVAS, J.C. (1998).** Estabilidad del color en los vinos tintos. Interacciones entre compuestos y formación de nuevos pigmentos. Jornada Técnica. Aspectos científicos y técnicos del color del vino. Facultad de Enología. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona,. 68-73.
- SANTOS-BUELGA, C. (2001).** Substancias polifenólicas y color del vino tinto. En Enologia avui, Ed. A. Mas. Facultat d'Enología, Tarragona. 29-37..

Bibliografía

- SHAHIDI, F.; NACZK, M. (1988)** Effect of processing on the phenolic constituents of canola. Proc. Of XIVth International Conference of Groupe Polyphenols. Vol. 14, St. Catharines. ON, 1988, pp 89-92
- SIMS, C.A., EASTRIGDE, J, BATES, R.P., (1995).** Changes in phenols, color and sensory characteristics of Muscadine wines by pre and post fermentation additions of PVPP, casein and gelatine. Am. J. Enol. Vitic., 46; 155-158.
- SINGLETON, U.L. Y ROSSI, J.A., (1995).** Colorimetry of total phenolics with hosphomolybdc-phosphotungstic acid reagent. Am. J. Enol. Vitic.,16: 144-158
- SINGLETON, V.L.;NOBLE, A.C. (1976).** Wine flavor and phenolic substances. A.C.S. Symp Series. 26: 47-70.
- SOMERS, T.C., (1976).** Pigment development during ripening of the grape. Vitis 14:269-277.
- SOMERS, T.C. Y EVANS, M.E. (1977)** "Wine Quality: Correlations with colour density and anthocyanin equilibrium in a group of young red wines". J. Sci. Fd. Agric. 25: 1369-1379.
- SOMERS, T.C. ZIEMELIS G. (1985).** Flavonol haze in white wines. Vitis 24:43-50
- SU, T., & SINGLETON, V.L. (1969).** Identification of three flavan-3-ols from grapes. Phytochemistry, 8, 1553-1558.
- SUÁREZ-LEPE, J.A. (2007).** Conventional and enzyme-assisted autolysis during ageing over lees in red wines: Influence on the release of polysaccharides from yeast cell walls and on wine monomeric anthocyanin content. Food Chemistry, 105, 2,838-846.
- TIMBERLAKE, C. F. Y BRIDLE, P. (1996).** Interactions between anthocyanins, phenolic compounds, and acetaldehyde and their significance in red wines. American Journal of Enology and Viticulture, 27, 97-105.
- TOREL, J. CILLARD, J. AND CILLARD, P. (1986).** Antioxidant activity of flavonoids and reactivity with peroxy radical. Phitochemistry 25, 383-387

Bibliografía

- TRIONE, D. Y MARTINEZ, A. (2001).** Elevage sur lies des vins rouges; La voie enzymatique. Rev. Oenol, 101: 19-21.
- USSEGLIO-TOMASSET, L. (1998).** Química Enológica. Ed. Omega, Barcelona. 415 pp.
- VALLS, J.; LAMPREAVE, M.; NADAL, N. y AROLA, L. (2000).** Importancia de los compuestos fenólicos en la calidad de los vinos tintos de crianza. Alimentación Equipos y Tecnología. 3: 119-124.
- VIDAL, S.; FRANCIS, L.; WILLIAMS, P.; KWIATKOWSKI, M.; GAWEL, R.; CHEYNIER, V.; WATERS, E. (2004).** The mouth-feel properties of polysaccharides and anthocyanins in wine like medium. Food Chemistry, 85: 519-525.
- VIDAL, S., FULCRAND, H., CHEYNIER, V. (2010).** The impact of oxygen exposure before and after bottling on the polyphenolic composition of red wines. Food Chem., 123, 107–116.
- VIVAS N. (1995).** Les conditions d'élaboration des vins rouges destinés à un élevage en barriques. Revue des œnologues. 68, 27-33.
- VIVAS, N.; GLORIES, Y.; LAGUNE, L.; SAUCIER, C. (1994).** Estimation du degré de polymérisation des procyanidines du raisin et du vin par la méthode au p-diméthylaminocinnamaldehyde. J. Int. Vigne Vin, 28 (4): 319-336.
- VIVAS, N.; GLORIES, Y.; LONVAND-FUNEL, A.; AUGUSTIN, M. (1995).** Incidence de la fermentation malolactique en barriques et en cuves sur la composition et la qualité des vins rouges. J. Sci. Tech. Tonnellerie, 1: 49-64.
- VIVAS, N.; SAINT-CRICQ DE GAULEJAC, N. (2001).** L'enjeu œnologique de l'élevage sur lie des vins rouges. II-Propriétés et modes de valorisation des lies. En "Connaissances actuelles & Avenir de l'élevage en barriques". Burdeos, 43-45.
- VIVAS N. (1995).** Les conditions d'élaboration des vins rouges destinés à un élevage en barriques. Revue des œnologues. 68, 27-33.

Bibliografía

- VUORINEN, K.; MÄÄTTÄ, J. y TÖRRÖNEN, R. (2000).** Content of the flavonols , quercetin, kaempferol in Finnish berry wines. *Journal of Agric. And Food Chemistry.* 48:2675-2680.
- WATERHOUSE, A.L., IGNELZI, S., & SHIRLEY, J.R. (2000).** A comparison of methods for quantifying oligomeric proanthocyanidins from grape seed extracts. *Am. J. Enol. Vitic.,* 51, 383-389.
- WIRTH J., MOREL-SALMI C., SOUQUET J.M., DIEVAL J.B., AAGAARD O., VIDAL S., FULCRAND H., CHEYNIER V. (2010)** The impact of oxygen exposure before and after bottling on the polyphenolic composition of red wines. *Food Chem* 123: 107-116.
- WU, JINE ; GUAN, YONGGUANG ; ZHONG, QIXIN** Yeast mannoproteins improve thermal stability of anthocyanins at pH 7.0. *Food Chemistry,* 2015, Vol.172, pp.121-128
- YANISHLIEVA-MASLAROVA, N.V. (2001).** Inhibition oxidation, in *Antioxidants in Food; Practical Applications,* Pokorny, J., Gordon, M. and Yanishlieva, N., Eds.: Woodhead Poub.: 2001: pp.22-70
- ZAMORA, F. (1998).** Los compuestos fenólicos del vino tinto y su capacidad para la crianza. *Jornada Técnica. Aspectos científicos y técnicos del color del vino.* Facultad de Enología. Universidad Rovira i Virgili. Tarragona, 2- julio. 30-42.
- ZAMORA, F. (2003).** *Elaboración y crianza del vino tinto. Aspectos científicos y prácticos.* Ed. Mundi-prensa.Madrid. 224 pp.

Bibliografía
