

Vida útil de las tinas de madera de roble en la elaboración de vino tinto en función de la composición fenólica y volátil

S. PÉREZ-MAGARIÑO, E. CANO-MOZO¹, M. BUENO-HERRERA¹, L. LÓPEZ², C. ALBORS², E. NAVASCUÉS²

(1) Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León, Consejería de Agricultura y Ganadería, Valladolid.

(2) Pago de Carraovejas, Peñafiel, Valladolid.

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue evaluar la composición química de la madera de roble de tinas en las que se ha llevado a cabo la fermentación alcohólica y maloláctica de vinos tintos a lo largo de ocho años, con el fin de determinar su vida útil en bodega.

Los compuestos de la madera disminuyeron a lo largo del tiempo de uso de las tinas, debido a su cesión al vino. La reducción más importante se ha observado en el primer año para la mayoría de los compuestos volátiles presentes en la madera. Sin embargo, los compuestos fenólicos y elagitaninos procedentes de las maderas evolucionaron de forma más lenta, con una liberación continuada hasta los 8 años. Este hecho justifica la utilización de tinas de roble sin tostar en las primeras etapas de la elaboración de los vinos con el objetivo principal de estabilizar el color y mejorar su estructura.

El impacto en los vinos de la liberación de compuestos volátiles de la madera de las tinas fue inferior al que se obtiene con barricas de madera.

Palabras claves: Tinas de roble, Fermentación, Compuestos Fenólicos, Elagitaninos, Compuestos volátiles.

ABSTRACT

Shelf life of oak vats in red winemaking according to phenolic and volatile composition. The objective of this work was to evaluate the chemical composition of oak wood from vats in which alcoholic and malolactic fermentation of red wines has been carried out over eight consecutive years, in order to determine its shelf life in winery.

The wood compounds have been decreasing throughout the time of use of the vats, due to the transfer of these compounds to the wine. The most important reduction has been observed in the first year for most of the volatile compounds present in wood. However, the phenolic and ellagitannin compounds from the woods evolved more slowly, with a continued release up to 8 years. This fact justifies the use of untoasted oak vats in the early stages of winemaking with the main objective of stabilizing the color and improving its structure.

The impact on the wines of the release of volatile compounds from the oak wood of the vats was less than that obtained with wooden barrels.

Key words: Oak vats, Fermentation, Phenolic compounds, Ellagitannins, Volatile compounds.

Los depósitos de madera llamados tinos o tinas son recipientes formados por duelas de gran grosor (50–70 mm) que se instalan en posición vertical y pueden ser de forma cilíndrica o troncocónica. Su volumen es variable, aunque no suele sobrepasar los 20.000 litros. Una de las razones por la que muchos enólogos prefieren los tinos o tinas frente a depósitos más pequeños como las barricas, a pesar de que su coste es bastante más elevado, es el respeto por el vino, manteniendo sus características varietales. Estos depósitos suelen tener una vida mucho más larga en la bodega que las barricas si se cuidan bien.

La madera tiene un bajo coeficiente de transmisión del calor que es favorable para el almacenamiento de vinos y el desarrollo de la fermentación maloláctica, pero puede ser un inconveniente si se quiere refrigerar. Además, las tinas de madera pueden ocasionar problemas de fugas y tienen una mayor dificultad de limpieza. Por ello, los recipientes de madera de gran volumen fueron sustituyéndose por otro tipo de materiales más herméticos y limpios. Sin embargo, en los últimos años, las bodegas han vuelto a utilizar tinas de madera para la fermentación alcohólica, la fermentación maloláctica y/o para el almacenamiento de los vinos, ya que en la actualidad se ha mejorado la fabricación de estos recipientes y presentan interesantes ventajas.

Su empleo en fermentación alcohólica y maloláctica contribuye a potenciar los descriptores varietales del vino y aumentar su complejidad. Además, el aporte de oxígeno a través de la madera favorece las reacciones de oxidación,

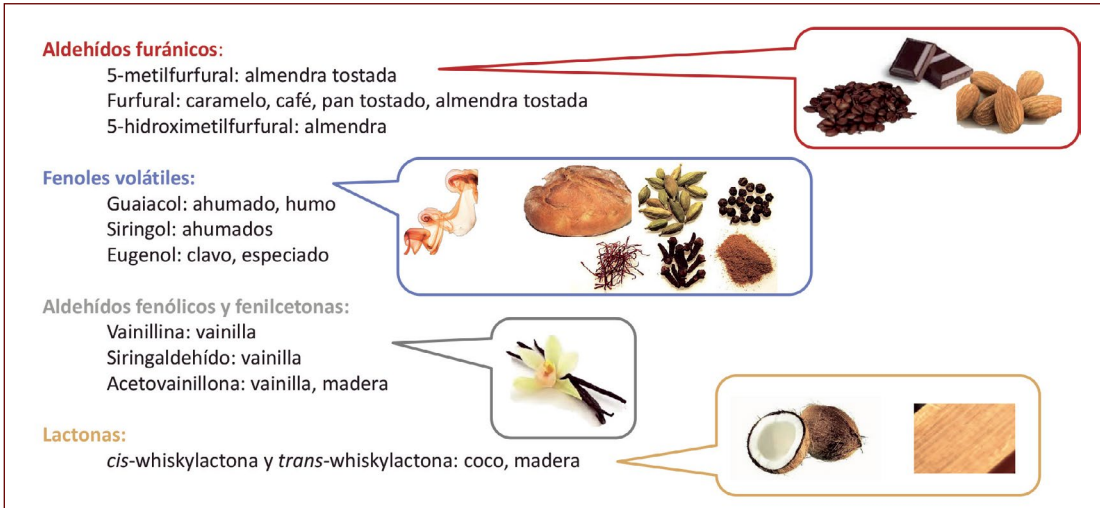


Figura 1. Principales familias de compuestos volátiles de la madera de roble y aromas asociados a ellos.

condensación y polimerización entre diferentes compuestos, principalmente fenólicos, que dan lugar a la formación de nuevos pigmentos y compuestos poliméricos que estabilizan el color del vino (BAKKER y TIMBERLAKE, 1997; REVILLA *et al.*, 1999; ATANASOVA *et al.*, 2002; VIVAR-QUINTANA *et al.*, 2002).

En la fabricación de las tinas que se utilizan en fermentación o almacenamiento de los vinos, se emplea madera sin tostar o ligeramente tostada. La madera de roble cede al vino compuestos fenólicos, elagitaninos y compuestos volátiles, en cantidad variable en función del grado de tostado de la madera. La madera de roble sin tostar tiene un mayor aporte de elagitaninos (taninos hidrolizables) que la madera tostada (MATICARDI y WATERHOUSE, 1999; CADAHÍA *et al.*, 2001a), ya que en el proceso de tostado se produce su degradación debido a diferentes tipos de reacciones químicas (oxidación, hidrólisis). Los elagitaninos tienen un efecto antioxidante por su capacidad de consumir oxígeno y también favorecen las reacciones de polimerización entre diferentes compuestos fenólicos (VIVAS y GLORIES, 1996; SAUCIER *et al.*, 2006), y, por tanto, permiten mejorar la estabilidad del color de los vinos.

Los compuestos volátiles aportados por la madera de roble al vino pueden dividirse en cuatro grandes grupos (Figura 1): aldehídos furáni-

cos que aportan aromas a almendra tostada, caramelo, café y pan tostado; fenoles volátiles que aportan aromas a humo y especiado; aldehídos fenólicos y fenilcetonas que aportan aromas a vainilla, y whiskylactonas que aportan aromas a coco y madera.

Todas las reacciones que ocurren, así como la cesión de los diversos compuestos de la madera, tienen efecto no solo en el color sino también en otras características sensoriales como la astringencia, cuerpo y aroma, que determinan la calidad de los vinos.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que estos efectos se reducen progresivamente a lo largo de los años de utilización de las tinas. Por ello, el objetivo de este trabajo fue evaluar la composición química de la madera de roble de tinas en las que se ha llevado a cabo la fermentación alcohólica y maloláctica de vinos tintos a lo largo de ocho años sucesivos, con el fin de determinar su vida útil en la bodega.

Materiales y métodos

Muestras de madera y vino

El estudio se ha realizado con cuatro tinas troncocónicas de madera de roble francés (*Quercus petraea*) sin tostar de dos tonelerías diferentes. Las duelas de estas tinas presentaban un espesor bruto de 65 mm y un espesor final de 60 ±

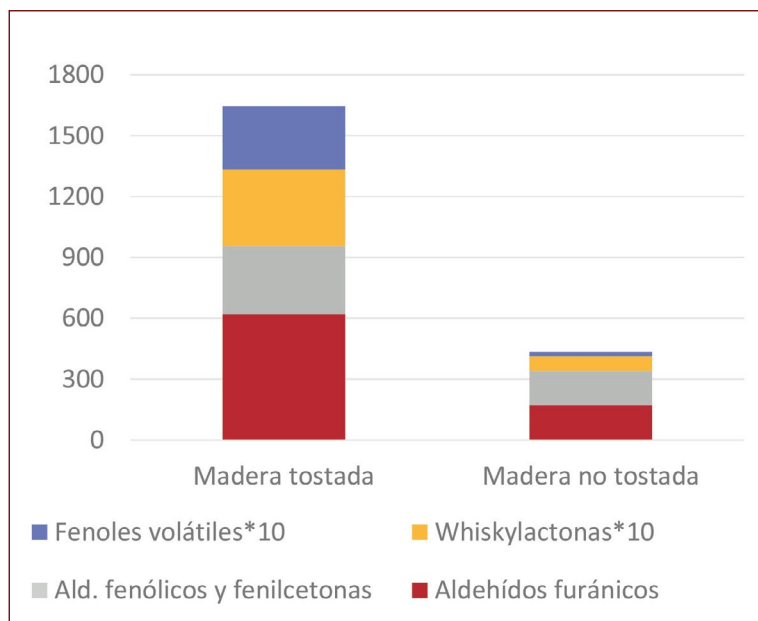


Figura 2. Distribución de las principales familias de compuestos volátiles ($\mu\text{g/g}$) procedentes de la madera de roble tostada y sin tostar. Valores promedio de maderas procedentes de las dos tonelerías estudiadas durante siete años.

1 mm. Las tinas tienen un volumen de 20.000 L y han llevado a cabo la fermentación alcohólica y maloláctica de vinos tintos durante ocho vendimias sucesivas.

Las tinas han contenido vino tinto (*Tempranillo*, 15% vol., pH 3,6) durante 2,5–3 meses cada año. Las muestras se han cogido en las tinas nuevas (momento inicial, T-0), y cada año tras contener el vino y realizar la limpieza de las tinas. Las muestras de madera se trituran, si es necesario, y se tamizan para separar las partículas entre 280–800 μm .

En todas las muestras de madera, se ha evaluado el contenido de compuestos volátiles, elagitaninos totales y compuestos fenólicos a lo largo de ocho años.

Paralelamente, se ha evaluado el contenido de compuestos volátiles a lo largo de la crianza de vinos realizada sobre tina de madera nueva, y madera de barrica nueva, de 1 año y de 2 años.

Análisis de compuestos volátiles en la madera

El análisis de los compuestos volátiles de la madera se llevó a cabo previa extracción sólido-líquido con una disolución hidroalcohólica, seguida de una extracción líquido-líquido con

diclorometano y posterior concentración de los extractos obtenidos. Estos extractos se analizaron en un cromatógrafo de gases HP-6890N acoplado a un detector de masas HP-5973 Inert, equipado con una columna capilar DB-WAX-Ultra Inert (60 m, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 μm de espesor de película). Los métodos de extracción y cromatográficos están basados en los desarrollados por CADAHÍA *et al.* (2003), con algunas modificaciones. Los compuestos volátiles cuantificados se han agrupado en aldehídos furánicos (furfural, 5-metilfurfural y 5-hidroximetilfurfural), lactonas (*cis*- y *trans*- whiskylactonas), fenoles volátiles (guaiacol, eugenol y siringol), aldehídos fenólicos y fenilcetonas (vainillina, siringaldehído, acetovainillona y acetosiringona).

Análisis de compuestos fenólicos y elagitaninos en la madera

La extracción de los compuestos fenólicos de bajo peso molecular y elagitaninos de la madera se realizó mediante extracción sólido-líquido con una mezcla de metanol:agua (CADAHÍA *et al.*, 2001b), y los extractos obtenidos se cuantificaron mediante HPLC-DAD. Los compuestos fenólicos se analizaron con una columna ACE C18

(250 mm x 4,6 mm, 5 μ de tamaño de partícula), y se han cuantificado ácidos fenólicos (ácido gálico, ácido elágico, ácido siríngico, ácido vainillínico) y otros aldehídos fenólicos menos volátiles (coniferaldehído y sinapaldehído).

Los elagitaninos se analizaron con una columna Zorbax SB C18 (250 mm x 4,6 mm, 3,5 μ de tamaño de partícula), y se ha determinado su contenido total, expresado en mg/g de ácido gálico.

Análisis de compuestos volátiles en vinos

Los compuestos volátiles en los vinos se analizaron mediante cromatografía de gases en un cromatógrafo de gases HP-6890N acoplado a un detector de masas HP-5973 Inert, equipado con una columna capilar DB-WAX-Ultra Inert (60 m, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 μ m de espesor de película), previa extracción líquido-líquido con diclorometano (PÉREZ-MAGARIÑO *et al.*, 2013).

Resultados

Compuestos volátiles en la madera

Teniendo en cuenta que las tinas están fabricadas con madera de roble sin tostar, el contenido inicial de la mayoría de los compuestos volátiles fue relativamente bajo, comparándose con los valores que se encuentran en la madera tostada (Figura 2), ya que estos compuestos se forman en mayor cantidad durante el tostado (FERNÁNDEZ DE SIMÓN *et al.*, 2009).

No se encontraron grandes diferencias en el contenido de compuestos volátiles entre las tinas de las dos tonelerías estudiadas. Por ello, la Figura 3 muestra los valores promedio de las concentraciones de los compuestos volátiles que proceden de la madera de las cuatro tinas analizadas a lo largo de los ocho años de estudio.

Los principales compuestos volátiles que se encontraron en la madera no tostada fueron los aldehídos furánicos y los aldehídos fenólicos (CADAHÍA *et al.*, 2003; CADAHÍA *et al.*, 2007).

1. ALDEHÍDOS FURÁNICOS. Las disminuciones más importantes durante el primer año de uso de las tinas se observaron en los compuestos furánicos, encontrándose una reducción entre el 82% y el 88% del contenido inicial. En los

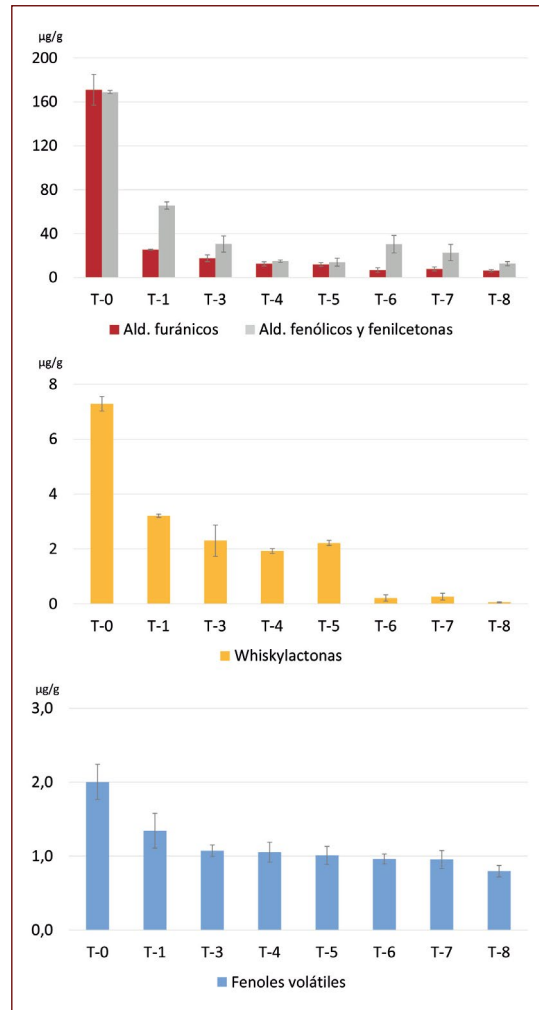


Figura 3. Compuestos volátiles (μ g/g) agrupados por familias procedentes de la madera de tinas de roble a lo largo de ocho años. Valores promedio y desviación estándar de las cuatro tinas.

siguientes años, la disminución de las concentraciones fue progresiva hasta llegar al 96% tras los ocho años de uso.

2. ALDEHÍDOS FENÓLICOS Y FENILCETONAS. La vainillina y siringaldehído también disminuyeron principalmente en el primer año de uso entre el 60-65%, llegando al 93% tras los 8 años. La acetovainillona y acetosiringona presentaron el mismo comportamiento, y sufrieron también un mayor descenso durante el primer año (50%), llegando al 75% al final del periodo es-

tudiado.

3. WHISKYLACTONAS. Las concentraciones de la *cis*- y *trans*-whiskylactona disminuyeron un 56% el primer año, manteniéndose constante o disminuyendo ligeramente hasta el quinto año. Tras el sexto año, la pérdida de estos compuestos fue total, encontrándose los valores por debajo del límite de cuantificación.

4. FENOLES VOLÁTILES. Los fenoles volátiles más importantes fueron el guaiacol, eugenol y siringol, y en general, disminuyeron sus concentraciones, aunque de forma no tan drástica como los aldehídos furánicos y las whiskylactonas. Las mayores pérdidas se produjeron en el siringol con un valor promedio del 41% en el primer año. Posteriormente, la disminución fue progresiva a lo largo de los años hasta llegar al 75% en el último año de estudio. El eugenol disminuyó un 24% el primer año y llegó al 52% tras ocho años de empleo de las tinas, pero se mantuvieron constantes los últimos 5 años. El contenido de guaiacol fue bajo ($< 0,2 \mu\text{g/g}$) y se mantuvo prácticamente constante.

Compuestos volátiles en vinos

Es interesante profundizar cómo influye esta disminución de compuestos en el vino que contiene esas tinas. Por ello, se estudió la evolución del vino criado en tinas de madera nueva, comparándolo con la evolución del mismo vino criado en barrica de madera nueva, de barrica de 1 año de uso y de barrica de 2 años de uso.

La *Figura 4* muestra esta evolución en dos añadas consecutivas 2018 y 2019.

Se aprecia que el vino procedente de barrica nueva tostada tiene mayor cantidad de todas las familias de compuestos volátiles analizados, aumentando con el mayor tiempo de contacto entre el vino y la madera. La única excepción son los aldehídos furánicos en los que se observó una disminución tras los 3 meses de crianza, y que puede ser debido a la degradación o transformación de estos aldehídos a sus respectivos alcoholes, hecho que ha sido previamente descrito por otros autores tanto en vinos con crianza en barrica (SPILMAN *et al.*, 1998), como con maceración con chips (RODRÍGUEZ-BENCOMO *et al.*, 2008). Los aldehídos furánicos también pueden

reaccionar con los compuestos fenólicos, como flavanoles y antocianos (ES-SAFI, *et al.*, 2002), disminuyendo su concentración.

A medida que aumentan los usos de la barrica tostada (mayor número de vinos criados en su interior) el impacto sobre éste se va amortiguando.

Como era de esperar, la extracción de estos mismos compuestos en vino criado en madera de tina fue menor, a excepción de los aldehídos furánicos que fue similar a los vinos criados en barricas de 1 o 2 años de uso.

Compuestos fenólicos y elagitaninos en la madera

Las concentraciones de los compuestos fenólicos y elagitaninos más significativos se recogen en la *Figura 5*. No se encontraron grandes diferencias en el contenido de estos compuestos fenólicos entre las tinas de las dos tonelerías estudiadas. Por ello, al igual que en el caso de los compuestos volátiles, se muestran los valores promedio de las cuatro tinas analizadas a lo largo de los ocho años de estudio.

1. ELAGITANINOS. La disminución del contenido de elagitaninos totales fue progresiva. En el primer año, la concentración de estos compuestos solo se redujo un 14%. La pérdida más importante se produjo en los últimos 2 o 3 años, llegando al 82% el último año. A diferencia del resto de los compuestos evaluados, los elagitaninos se ceden de forma progresiva, y se observa que incluso tinas con mayor tiempo de uso pueden seguir aportando elagitaninos al vino.

La presencia de estas concentraciones de elagitaninos solo se encuentra en la madera sin tostar o poco tostada porque el tostado de la madera produce la degradación de estos compuestos, hasta llegar a su eliminación en la capa superficial de la madera tostada (CADAHÍA *et al.*, 2001a). La cesión de elagitaninos al vino favorece las reacciones de polimerización entre los compuestos fenólicos del vino (VIVAS y GLORIES, 1996; SAUCIER *et al.*, 2006) y, por tanto, mejoran su estabilidad de color y estructura.

2. ÁCIDOS FENÓLICOS. El ácido gálico y elálgico fueron los principales compuestos fenólicos que se encontraron inicialmente en la madera

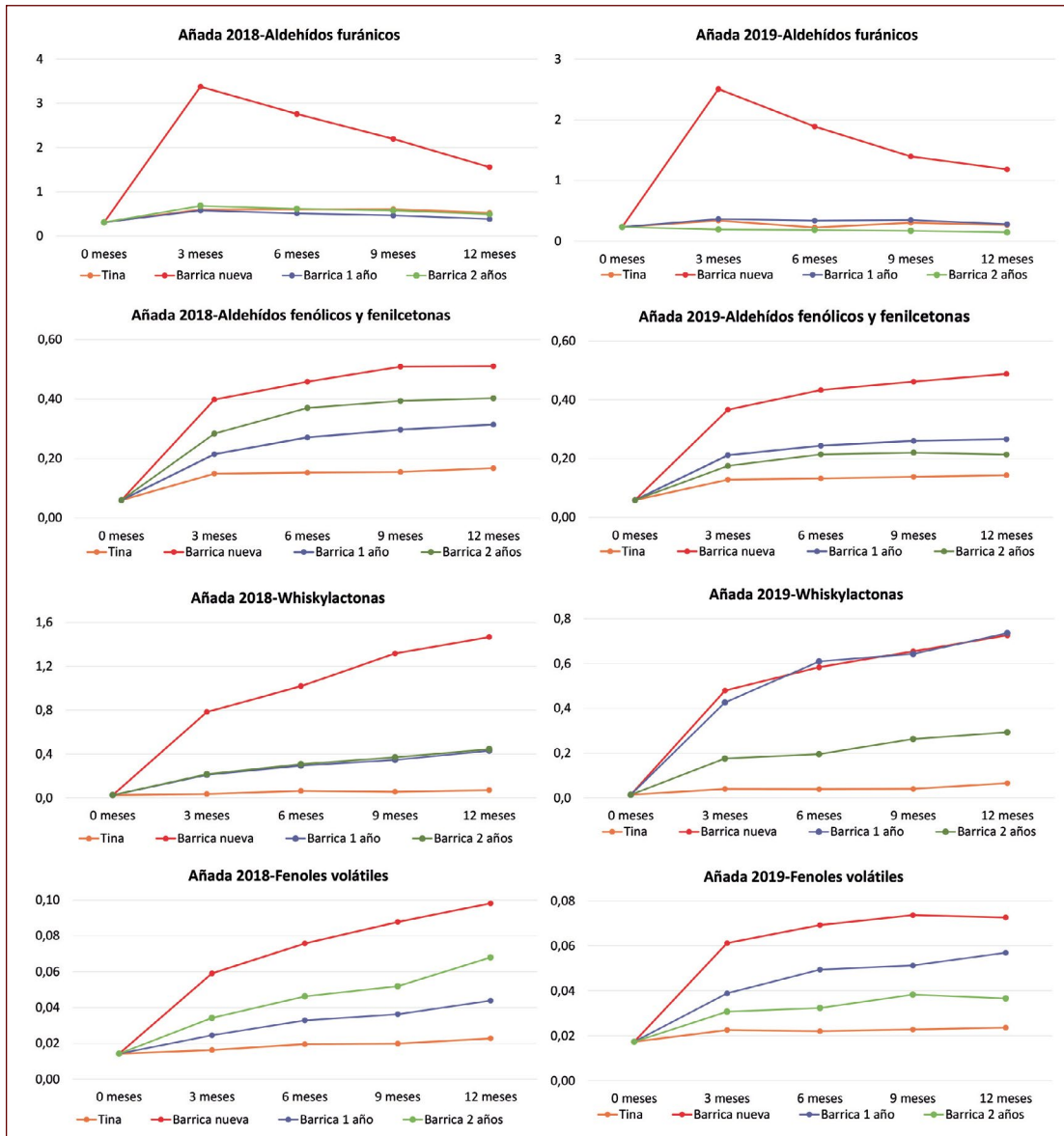


Figura 4. Evolución de las cuatro familias de compuestos volátiles (mg/L) en vinos durante la crianza de 12 meses en tina de roble, barricas nuevas, barricas de 1 año y barricas de dos años de uso. Resultados de dos añadas 2018 y 2019.

no tostada. Los ácidos fenólicos también disminuyeron a lo largo del tiempo, siendo más significativa en el ácido gálico con un 44% el primer año y llegando al 74% el último. Los ácidos vainilínico y siríngico sufrieron una pérdida menor, inicial del 12% y final del 48%. En el caso del ácido elágico, no presentó la misma tendencia que

el resto de ácidos fenólicos y por ello se representa por separado. Se produjeron aumentos o disminuciones de su concentración a lo largo de los años, lo que puede ser debido a la hidrólisis de los elagitaninos que da lugar a la liberación de ácido elágico (VIRIOT *et al.*, 1994).

3. OTROS ALDEHÍDOS FENÓLICOS. Los con-

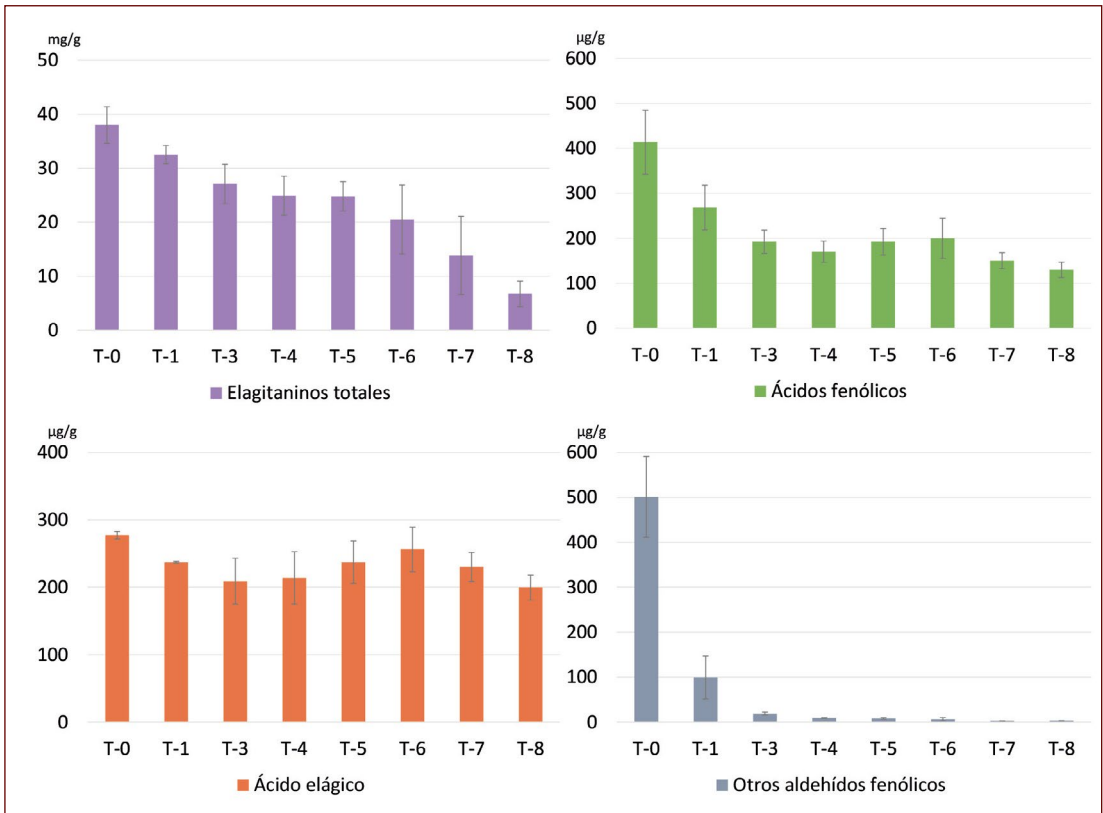


Figura 5. Compuestos fenólicos (elagitaninos totales en mg/g de ácido gálico, y ácidos fenólicos, otros aldehídos fenólicos y ácido elálgico en µg/g) procedentes de la madera de tinas de roble a lo largo de ocho años. Valores promedio y desviación estándar de las cuatro tinas.

tenidos de sinapaldehído y coniferaldehído disminuyeron de forma más significativa que los de los ácidos fenólicos, lo que puede ser debido a que los aldehídos provienen únicamente de la madera, mientras que los ácidos también se encuentran en los vinos, a excepción del ácido elálgico. Las pérdidas fueron del 80% en el primer año, y del 100% al final del tiempo de uso. Sin embargo, se puede considerar que estos compuestos ya no aportan tras el tercer año.

Conclusiones

Los compuestos característicos de la madera han ido disminuyendo a lo largo del tiempo de uso de las tinas, debido a la cesión de estos compuestos al vino. Es de destacar, que la reducción más importante se ha observado en el primer año para la mayoría de los compuestos volátiles

presentes en la madera, a excepción de las whisylactonas y de los fenoles volátiles.

El impacto en los vinos de la liberación de compuestos volátiles de la madera de roble de las tinas fue inferior al que se obtiene con barricas de madera, no solo nueva sino, en general, también con barricas de uno o dos años de uso.

Los compuestos fenólicos procedentes de las maderas evolucionaron de forma más lenta, con una liberación continuada hasta los 8 años después de su primer vino, con la excepción de los aldehídos fenólicos, sinapaldehído y coniferaldehído, cuyo impacto se restringe prácticamente al primer año de uso.

La pérdida de elagitaninos totales se produjo de forma más lenta y progresiva que la del resto de los compuestos, lo que resulta de interés para la utilización de tinas de roble sin tostar en las

primeras etapas de la elaboración de los vinos, con el fin de estabilizar el color y mejorar la estructura de los vinos, y no tanto para modificar su aroma con el aporte de compuestos volátiles de la madera. De esta forma, la liberación continuada de elagitaninos y ácido elágico en los vinos de crianza en tina permite la combinación con los polifenoles asegurando su estructura y estabilidad de color en el tiempo, así como alargar la vida útil de las tinajas al menos 8 años. •

Agradecimientos

Este estudio ha sido cofinanciado por CDTI a través de los proyectos ITISOST (IDI-20140448), Globalviti (IDI-20160746) y Bestageing (IDI-20180269).

Bibliografía

- ATANASOVA, V., FULCRAND, H., CHEYNIER, V., MOUTOUNET, M. (2002). Effect of oxygenation on polyphenol changes occurring in the course of wine-making. *Analytica Chimica Acta* 458: 15–27.
- 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: 35–43.
- CADAHÍA, E., FERNÁNDEZ DE SIMÓN, B., JALOCCHA, J. (2003). Volatile compounds in Spanish, French and American oak woods after natural seasoning and toasting. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51: 5923–5932.
- CADAHÍA, E., FERNÁNDEZ DE SIMÓN, B., VALLEJO, R., SANZ, M., BROTO, M. (2007). Volatile compound evolution in Spanish oak wood (*Quercus petraea* and *Quercus pyrenaica*) during natural seasoning. *American Journal of Enology and Viticulture* 58: 163–172.
- CADAHÍA, E., MUÑOZ, L., FERNÁNDEZ DE SIMÓN, B., GARCÍA-VALLEJO, M.C. (2001b). Changes in low molecular weight phenolic compounds in Spanish, French, and American oak woods during natural seasoning and toasting. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49: 1790–1798.
- CADAHÍA, E., VAREA, S., MUÑOZ, L., FERNÁNDEZ DE SIMÓN, B., GARCÍA-VALLEJO, M.C. (2001a). Evolution of ellagitannins in Spanish, French, and American oak woods during natural seasoning and toasting. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49: 3677–3684.
- ES-SAFI, N.E., CHEYNIER, V., MOUTOUNET, M. (2002). Role of aldehydic derivatives in the condensation of phenolic compounds with emphasis on the sensorial properties of fruit-derived foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50: 5571–5585.
- FERNÁNDEZ DE SIMÓN, B., ESTERUELAS, E., MUÑOZ, A.M., CADAHÍA, E., SANZ, M. (2009). Volatile compounds in Acacia, Chestnut, Cherry, Ash and oak woods with a view to their use in cooperage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57: 3217–3227.
- MATRICARDI, L., WATERHOUSE, A.L. (1999). Influence of toasting technique on color and ellagitannins of oak wood in barrel making. *American Journal of Enology and Viticulture* 50: 519–526.
- PÉREZ-MAGARIÑO, S., ORTEGA-HERAS, M., MARTÍNEZ-LAPUENTE, L., GUADALUPE, Z., AYESTARÁN, B. (2013). Multivariate analysis for the differentiation of sparkling wines elaborated from autochthonous Spanish grape varieties: volatile compounds, amino acids and biogenic amines. *European Food Research and Technology* 236: 827–841.
- REVILLA, I., PÉREZ-MAGARIÑO, S., GONZÁLEZ-SANJOSÉ, M.L., BELTRÁN, S. (1999). Identification of anthocyanin derivatives in grape skin extracts and red wines by liquid chromatography with diode-array and mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A* 847: 83–90.
- RODRÍGUEZ-BENCOMO, J.J., ORTEGA-HERAS, M., PÉREZ-MAGARIÑO, S., GONZÁLEZ-HUERTA, C., GONZÁLEZ-SANJOSÉ, M.L. (2008). Importance of chip selection and elaboration process on the aromatic composition of finished wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56: 5102–5111.
- SAUCIER, C., JOURDES, M., GLORIES, Y., QUIDEAU, S. (2006). Extraction, detection, and quantification of flavano-ellagitannins and ethylvescalagin in a Bordeaux red wine aged in oak barrels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54: 7349–7354.
- SPILLMAN, P.J., POLLNITZ, A.P., LIACOPOULOS, D., PARDON, K.H., SEFTON, M.A. (1998). Formation and degradation of furfuryl alcohol, 5-methylfurfuryl alcohol, vanillyl alcohol, and their ethyl ethers in barrel-aged wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 657–663.
- VIRIOT, C., SCALBERT, A., HERVE, C.L.M., MOUTOUNET, M. (1994). Ellagitannins in woods of sessile oak and sweet chestnut dimerization and hydrolysis during wood ageing. *Phytochemistry* 36: 1253–1260.
- VIVAR-QUINTANA, A., SANTOS-BUELGA, C., RIVAS-GONZALO, J.C. (2002). Anthocyanin-derived pigments and colour of red wines. *Analytica Chimica Acta* 458: 147–155.
- VIVAS, N., GLORIES, Y. (1996). Role of oak wood ellagitannins in the oxidation process of red wines during aging. *American Journal of Enology and Viticulture* 47: 103–107.