

**UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE FARMACIA
DEPATAMENTO DE NUTRICION Y BROMATOLOGIA**

TESIS DOCTORAL

**EL ENVEJECIMIENTO ARTIFICIAL DE
AGUARDIENTES COMO NUEVA ALTERNATIVA
AL PROCESO CLASICO EN BARRIL DE ROBLE**

RAFAEL GIMENEZ MARTINEZ

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE FARMACIA
DEPARTAMENTO DE NUTRICION Y BROMATOLOGIA

EL ENVEJECIMIENTO ARTIFICIAL DE
AGUARDIENTES COMO NUEVA ALTERNATIVA
AL PROCESO CLASICO EN BARRIL DE ROBLE

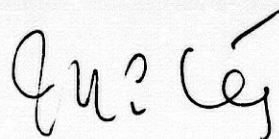
MEMORIA que presenta para aspirar al Grado de Doctor en Farmacia, el
Licenciado RAFAEL GIMENEZ MARTINEZ

DEPARTAMENTO DE NUTRICION Y BROMATOLOGIA

DIRECTORES DE LAS TESIS DOCTORAL

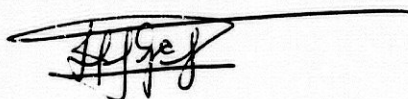
Prof. Dra.

M^a C. López Martínez



Prof. Dra.

Herminia López G^a de la Serrana



Prof. Dra.

Marina Villalón Mir



Licenciado: RAFAEL GIMENEZ MARTINEZ

Aspirante al Grado de Doctor en Farmacia

DEPARTAMENTO DE NUTRICION Y BROMATOLOGIA
FACULTAD DE FARMACIA
UNIVERSIDAD DE GRANADA

Directora: M^o DEL CARMEN LOPEZ MARTINEZ

**CERTIFICO que el presente trabajo ha sido realizado por el
Licenciado RAFAEL GIMENEZ MARTINEZ, en el
Laboratorio del Departamento de Nutrición y Bromatología
(Facultad de Farmacia de Granada).**

Granada, Abril de 1994

M. C.

*A Angela, a mis Padres
y Hermanos*

AGRADECIMIENTOS

En el momento de presentar esta Memoria de Tesis Doctoral, deseo expresar mi agradecimiento a:

A Angela, por su constante ayuda y estímulo y sobre todo por haber sabido llevar con infinita paciencia y comprensión mis desvelos durante el desarrollo de esta Tesis.

A mis Padres, Hermanas y demás miembros de mi Familia, por haberme apoyado, ayudado y comprendido en todo momento, sobre todo en las "horas bajas".

A mis directoras, Dra. M^a del Carmen López Martínez, Dra. Herminia López G^a de la Serrana y Dra. Marina Villalón Mir, por y por haberme iniciado en el mundo de la Investigación, así como por su inestimable colaboración y dedicación en todo momento, sin la cual este trabajo no hubiera sido posible.

A los doctores Manuel Olalla y Javier Quesada, por toda la ayuda que me han prestado, sobre en los momentos de dificultad.

A todos mis Amigos y a los Compañeros del Departamento, por todo lo que me han dado y por todas las cosas buenas que me han enseñado.

A la Caja General de Ahorros y Monte de Piedad de Granada, por la Beca de Investigación que ha permitido en gran parte la realización de este trabajo.

Por último, a todas aquellas personas que de una u otra forma han contribuido en este trabajo.

I. - OBJETIVOS DEL TRABAJO

El objetivo principal del presente trabajo radica en la determinación de ciertos compuestos fenólicos (vainillina, syringaldehído, y ácido gálico) en distintas muestras de brandies sometidas a envejecimiento en madera de roble, con el fin de precisar la relación que pueda existir entre estas sustancias y el método de crianza seguido:

Proceso estático o tradicional.

Proceso dinámico o de criaderas y soleras.

Para ello, atenderemos a los siguientes puntos:

- Poner a punto una técnica de Cromatografía Líquida de Alta Eficacia y aplicarla al análisis de estos compuestos fenólicos en los aguardientes madurados en madera de roble.
- Análisis de los parámetros físico-químicos, de acuerdo con los métodos recomendados por el Ministerio de Sanidad y Consumo.
- Comprobar la influencia que el proceso de envejecimiento y sus distintos condicionantes (tecnología de fabricación de la barrica, estado de la misma y sistema de crianza seguido) tienen sobre el contenido en estos compuestos fenólicos. Para ello se procederá a analizar mediante las técnicas citadas anteriormente, distintos macerados de madera de roble en aguardiente de vino, simulando las condiciones de elaboración y fabricación seguidos en los brandies del comercio.
- Análisis de las proporciones syringaldehído/vainillina y ácido gálico/vainillina en cada una de las muestras, y su relación con la cesión por parte de la madera de estos compuestos fenólicos en función del proceso tecnológico y el tipo de envejecimiento por el que se obtienen estas bebidas.

II.1. - INTRODUCCIÓN HISTÓRICA

A. - ORIGEN DE LOS AGUARDIENTES Y DESTILADOS

Desde que el hombre aprendió a calentar líquidos en sus primitivas cacerolas o en pellejos de animal, pudo percatarse de como los vapores de la cocción, al condensarse accidentalmente, concentraban los aromas del líquido. Un fenómeno casual, que con el discurrir del tiempo, comenzó a ser provocado artificialmente. Así, la sublimación de líquidos, es mencionada por Aristóteles para potabilizar el agua marina, eliminando sus sales mediante evaporación y posterior condensación. Este arte utilitario era bien conocido por los griegos, que lo usaban frecuentemente para obtener esencias de flores con las que elaboran sus perfumes. Ya en el siglo I, Plinio en su famoso tratado sobre la vid y el vino, menciona la destilación, aunque sin precisar a qué se refiere (DELGADO, C. 1987).

Pero los verdaderos avances en el oficio de evaporar y condensar, con su inevitable cohorte de cacharros fabricados a tal fin, se desarrolla fundamentalmente en Egipto, donde el perfume, "esencias", "ungüentos", y demás pociones tuvieron gran importancia. De hecho, numerosos historiadores están de acuerdo en que fue en el Antiguo Egipto donde tuvo su arranque el arte de destilar. Es en esta civilización, donde se dio el surgimiento de la mayoría de las grandes "invenciones" gastronómicas como la cerveza, el vino, el pan, etc. Así, la obtención de alcohol a partir de cerveza cocida, fue una técnica muy extendida entre los egipcios.

Aunque se carece de datos exactos, algunos lingüistas piensan que la palabra *alquimia* (voz de donde viene la moderna palabra química), pasa a la mayoría de las lenguas a través del árabe "*quimiya*", "*Kimiya*". Y este vocablo nace de la palabra egipcia "*Kemi*", del dialecto del Sur del Egipto antiguo. Avala el nacimiento egipcio del arte de destilar el manuscrito de la Biblioteca de San Marcos de Venecia titulado *De medicamine faciei*, donde una tal Cleopatra, relata los trabajos de otra egipcia, notable destiladora, llamada María, y a cuyo arte se debe probablemente la invención del "Baño de María".

Sin embargo, la primera muestra fidedigna de la existencia de la destilación es el dibujo del alambique que un laborioso alquimista egipcio, Zósimo, esbozó en su manuscrito. Zósimo de Panópolis era griego, si bien vivió en Alejandría en el tercer siglo de nuestra era y se ocupó sobre todo de la alquimia. Este manuscrito al que tituló *Sobre los Instrumentos y los Hornos*, tiene un interés especial, ya que en él está explicado el arte de la destilación y la descripción de un alambique muy parecido a los que se usan para el coñac en la región de la Charente (DELGADO, C. 1987).

Fue en Alejandría donde los árabes aprendieron el arte de destilar, convirtiéndose en sus entusiastas propagadores y verdaderos recreadores. Con la civilización árabe, la química conoce un progreso impresionante, que propicia el desarrollo del arte de destilar, la perfección de su instrumento, el alambique y el surgimiento de los primeros "elixires", bebidas alcohólicas obtenidas a partir de vino. Fue el mítico Xabir ben Hayyan, conocido como Geber, el inventor en el siglo VIII del "agua regia", que disuelve el oro y del "agua fuerte" que disuelve la plata: en la versión latina de sus obras se menciona el "*aqua vitae*", que disuelve la razón (GEORGE, H. 1989).

Córdoba, la capital del Califato, se convierte en la nueva Alejandría, de la mano de los mejores médicos, naturalistas y alquimistas. Allí, durante el siglo XII, la industria del destilado para perfumes, pomadas y elixires conoce un gran esplendor, irradiando su sabiduría a todos los países del Mediterráneo.

A los árabes debemos no solo el arte de destilar alcohol, sino su mismo nombre, ya que éste deriva de la palabra *kohol*, que en árabe designa a una preparación de antimonio con la que las mujeres se maquillaban los ojos. Lo mismo ocurre con el alambique y alquitara; ambas palabras proceden del árabe *ambiq* y *qatra*.

Sin embargo los árabes, debido a la prohibición contenida en el Corán del consumo de alcohol, tenían un serio obstáculo para llevar el arte de la destilación y la obtención de este más allá de perfumes y elixires. Así, aunque Averroes detalla el procedimiento para destilar el perfume de nardos, jazmín y otros ungüentos medicinales, a penas si muestra interés por el vino y no habla para nada el alcohol como bebida.

Fueron los monjes cristianos, cuyos monasterios eran prácticamente el único cobijo cultural de su época, los que otorgaron valores terapéuticos al alcohol tanto para uso externo como interno. La raíz de estos monjes terapeutas y evangelizadores hay que buscarla también en Egipto, donde existían en el siglo V cerca de 600 monasterios en las inmediaciones de la ciudad de Alejandría. De aquí salieron los monjes (y entre ellos San Patricio, patrono de Irlanda) que cristianizaron Irlanda en el siglo VI, iniciando en esas tierras el arte de obtener alcohol a partir de los granos de cereales fermentados, y todo esto mucho antes que la civilización árabe se hiciera sentir en la cuenca mediterránea. De manera que es posible que el primer alcohol destilado en Europa fuera de grano, y el whisky el aguardiente más antiguo (DELGADO, C. 1987).

Una de las características que ha de tenerse en cuenta del monacato irlandés es el espíritu apostólico que movía a los monjes y expediciones misioneras hacia el norte del continente, e incluso a Francia para propagar la cultura cristiana y establecer nuevos monasterios. En la actualidad se sabe que a partir del siglo XII en Europa existían numerosos alambiques y se destilaba alcohol para perfumistas y boticarios, con la escuela de Salerno como centro prestigioso.

Sin embargo, se ha dicho y repetido por los estudiosos del tema, que la destilación y la invención del aguardiente en Europa se debía a Arnau de Vilanova, médico, alquimista, teólogo y escritor nacido en Valencia en 1238 en el seno de una familia posiblemente de sangre judía. Hablaba a la perfección el árabe, griego, latín y hebreo, idiomas necesarios para poseer una cultura química, filosófica y medicinal profunda. Fue profesor en Montpellier y físico de Pedro III de Aragón. De su labor como alquimista y alquitarero, dan buena fe sus obras, como "*De vinis*", cuyo título completo es: "*Elixir de vinorum mirabilis especierum et artificiatum vinum*". Allí, pese a ser una obra erudita, se encuentran continuas referencias al "elixir de la vida eterna", que suponía que era el alcohol, y que según reza la obra, "se extrae por destilación del vino o sus heces"; es el *aqua vitae*, el vino ardiente, "que es la porción más sutil del vino". Al *aqua ardens*, palabra mencionada cien años antes en el manuscrito *Mappa clavícula*, dedica Arnau de Vilanova todo un entusiasta opúsculo titulado "*De conservanda juventute et retardanza senectute*", obsesión de los alquimistas desde siempre.

Por todo esto, Vilanova ha quedado consagrado como el inventor de la "*confitae*", que ha pasado a diversos idiomas con el significado de alcohol vínico (LUJAN, N. 1985).

Esta misma pasión por el aguardiente y parecida preocupación terapéutica tuvo su insigne discípulo el mallorquín Raimundo Lulio o Ramón Llull. Para este filósofo y alquimista, el alcohol obtenido del vino, es ante todo, una medicina, y de las más eficaces. En sus escritos recomienda significativamente a los enfermos de humores "tomad vino tinto o blanco, claro y aromático; destilad toda el agua ardiente al baño maría o a un fuego suave. Rectificad este agua ardiente hasta que sea desprovista de flema". Tan alta estima tenía del aguardiente que lo considera una "*emanación de la Divinidad...*, *brevaje destinado a reavivar las energías en nuestro tiempo de decrepitud*" (DELGADO, C. 1987).

Pero el aguardiente, ya en el siglo XII, es considerado como un producto medicinal básico, al que la mayoría de médicos y alquimistas de la época como los mencionados Arnau de Vilanova y Raimon Llull otorgan las más variadas propiedades: *"Disipan los humores superfluos, reanima el corazón, cura el cólico, la hidropesía, la gota, la parálisis, las fiebres cuartenas, calma los acerbos dolores de muelas y preserva de la peste"*, ideas que como esta última que perduraría en España hasta el siglo XIX, no son solo puramente imaginarias sino en ocasiones contraproducentes.

Sin embargo, el éxito del aguardiente como medicina, dio enseguida lugar a los abusos. Los cruzados fueron los mejores amantes de esta medicina maravillosa.

Así pues, en 1493 Hugh Fogl, doctor en Nuremberg escribe preventivamente:

"Visto que actualmente se tienen la costumbre de beber agua-vitae, como medicina, sería necesario recordar la cantidad que se puede permitir beber y administrar según sus capacidades si uno quiere comportarse como un gentilhomme".

Y ya en 1530, la misma ciudad de Nuremberg puso a punto los primeros carros destinados al transporte de borrachos.

Durante siglos, se tiene pues al alcohol como una especie de panacea universal. En el año 1735, en su tratado de química, M. Malovin defiende sus virtudes no tan solo como la base de tantos medicamentos, sino incluso como aplicaciones exteriores, externas y sobre todo como desinfectante para las enfermedades infecciosas.

Pero al principio hizo falta hacer bebible aquellos alcoholes destilados todavía rudimentariamente, donde los vapores de la flema los convertían en repelentes y excesivamente ásperos. De hecho, mientras el aguardiente tuvo fines exclusivamente terapéuticos, se tomaba en pequeñas dosis, y el mal sabor y la aspereza se combatían diluyendo en especias aromáticas, como el clavo, el anís, la raíz de angélica, etc., que aportaban además sus supuestas o reales virtudes medicinales (DELGADO, C. 1987).

Pero el proceso de destilación fue perfeccionándose obteniendo alcoholes cada vez más puros, tanto, que su aroma y sabor habían desaparecido casi por completo, por lo que fue necesario recurrir a plantas, frutas y especias para hacerlos agradablemente embriagadoras. Esto junto con el uso del azúcar como edulcorante, proveniente de las plantaciones americanas, en sustitución de la miel dio origen a los más diversos tipos de licores.

Los aguardientes tuvieron una andadura paralela. Ya comentamos como se dio el surgimiento del whisky en Irlanda por parte de los monjes y como estos propagaron el arte de destilar al continente, a Normandía, Bretaña y a la costa danesa. Allí nacieron otros aguardientes de fama, como el que, tras concienzudas investigaciones, obtuvo en 1500 el doctor Sylvius de la Boe, de la Facultad de Medicina de Leiden: Un alcohol perfumado con bayas de enebro, que recibió el nombre de Ginebra y que sesenta años más tarde ya comercializa su paisano Lucas Bols de Amsterdam en 1575 con notable éxito que se prolonga hasta nuestros días (DELGADO, C. 1987).

Por otra parte, el aguardiente ha acompañado siempre a los ejércitos de todas las naciones. Ya el Kara Kumyss, destilado de leche de yegua, estimulaba a los guerreros del Gengis-Khan en sus expediciones; los cruzados como hemos comentado anteriormente, lo consumían con asiduidad; Napoleón supo valorar el efecto del alcohol y lo aprovechó para su gran ejército. Así ordenó preparar solamente en Westfalia 600.000 litros de brandy para la campaña de Rusia (HERBERT, G. 1989).

Fue precisamente en estos aguardientes de vino donde tuvo su origen el brandy. De hecho, la palabra inglesa *"brandy"* que quiere decir vino quemado, sirve actualmente en Gran Bretaña no para cualquier aguardiente destilado, sino para los procedentes de vinos, los aguardientes de tipo coñac o armagnac, o los aguardientes de vino que no pueden llevar esta denominación.

La palabra *"brandy wine"* viene del holandés antiguo *"brandewijn"*, con el mismo significado. De esta palabra procede el *"Branntwein aus wein"* alemán y el *"Brännvin"* sueco (LUJAN, N. 1985).

Pero la palabra originaria aparece en Holanda como hemos dicho, debido a que esta nación, en la segunda mitad del siglo XVII posee la flota más poderosa del mundo, superando con mucho a la inglesa, portuguesa, española y aun más la francesa. Desde los primeros años de este siglo, los comerciantes holandeses, que estaban en plena prosperidad, compran en la costa atlántica francesa, desde Bretaña a los Pirineos, el vino y establecen fructuosos contactos con los negociantes de Charente la zona de Burdeos y la Gascuña. La adquisición de vino la realizaban principalmente entre octubre y diciembre, sometiendo a estos a adición de aguardiente o bien a destilarlos, siendo transportados, en marzo o abril a Alemania y a los países del norte de Europa. Así pues, los primeros productores de aguardiente de vino puro para beber, fueron sin duda los negociantes holandeses y los primeros bebedores los marineros (LUJAN, N. 1985).

Esta demanda de vinos fue tan grande, que los campesinos franceses de esta zona abandonaron casi todos los demás cultivos de la tierra para dedicarse a la vid exclusivamente. Esto dio lugar a un exceso de producción tan grande, que llegó a quedar en las bodegas una gran parte de la cosecha de vino, viéndose los viticultores en la necesidad de tirar los caldos sobrantes porque les resultaban demasiado caros los toneles para almacenarlos (CASARES, R. y al. 1949). Cuando ya apuntaba la ruina de

los cosecheros de vino de esta región, los comerciantes franceses se dieron cuenta de que destilar vino no era tan difícil y que esos excedentes podrían convertirse en alcohol. Por otra parte, existía una tradición francesa que viene de los tiempos medievales, y así nació el coñac de la Charente y de las tierras gasconas de Armagnac, que producían vinos no demasiado finos que no encarecían excesivamente la destilación (DELGADO, C. 1987).

Así pues, brandy en su origen fue vino quemado .

B. - ALAMBIQUES Y ALQUITARAS

La historia de los aguardientes corre pareja a la de los instrumentos que los hace posibles: El Alambique y la Alquitara. El vocablo alambique es de clara procedencia árabe. Viene del árabe *"anbiq"*, que hacía referencia al aparato de metal, vidrio u otra materia para extraer al fuego y por destilación, el espíritu o la esencia de cualquier sustancia líquida.

Como ya se ha comentado, desde la más remota antigüedad, el hombre ha perfeccionado los recipientes donde cocía al vapor líquidos, a los que condensaba para obtener aromas y sabores concentrados.

En el Egipto faraónico, cuyos rudimentos se conocían en Grecia y Asiria, se fue gestando el más primitivo alambique de la historia, hasta alcanzar en el siglo III de nuestra era un notable desarrollo técnico, gracias al grabado dejado por Zósimo. Un siglo después, Simesio nos describe un alambique muy parecido que serviría de base al que definitivamente perfeccionaron los árabes, y que sirvió durante siglos para obtener alcohol para elixires, perfumes y bebidas aromáticas (GEORGE, H. 1989).

A finales del siglo XVIII Adam inventa un proceso de destilación mediante vasos escalonados llenos de vino, anticipo genial de las modernas columnas de destilación. Consistía esencialmente en calentar el primer vaso hasta que los vapores de este hicieran lo propio con el segundo, y así sucesivamente; cuando se agotaba el líquido del primer vaso, se hacía descender el segundo, colocando el primero en el último puesto otra vez lleno de vino (DELGADO, C. 1987).

Este procedimiento de destilar fue mejorado treinta años después por Cellier Blumenthal.

En 1826 se produce un nuevo perfeccionamiento del alambique continuo, cuando Robert Stein idea utilizar el propio vapor de agua que produce el mosto para evaporar el alcohol, logrando así un rendimiento mayor, aunque con la contrapartida de que el aguardiente es de menos cuerpo y casi sin ningún sabor, lo cual no deja de ser una ventaja para los que necesitan un alcohol neutro como son los licoristas.

Cuatro años más tarde, el irlandés Aeneas Coffey perfecciona este alambique continuo, instalándose con su aparato en Escocia, donde rápidamente es aceptado. Actualmente, es el alambique más utilizado en todas las destilerías del mundo debido a su gran rendimiento.

Pero la evolución del alambique tiene otra rama que, partiendo del aparato perfeccionado por los árabes, ha permanecido prácticamente invariable hasta nuestros días. Se trata del "alambique pot", aparato artesanal y delicado, que nos remite al origen alquimista de este arte mágico (DELGADO, C. 1987).

En efecto, con el alambique pot se obtienen quizás los mejores aguardientes y licores pero en un proceso lento y delicado, donde un fallo en la destilación significa obtener los perniciosos y peligrosos aromas de flemas y alcoholes metílicos. Este alambique en forma de pera, consiste en una caldera -antiguamente de vidrio y hoy de cobre batido o metal- depositada sobre el fuego o fuente de calor, un capitel y el serpentín.

El líquido a destilar se coloca en la caldera, que es calentada en su parte inferior, bien con fuego directo, la forma más artesana y primitiva, bien por vapor de agua muy caliente. Los vapores desprendidos por el líquido en la caldera ascienden al capitel, donde se concentran, para irse enfriando y condensando en el serpentín, que no es otra cosa sino un tubo arrollado en espiral y refrigerado con agua, saliendo finalmente en forma de líquido. Así se obtienen en una primera destilación alcoholes de bajo grado, muy aromáticos y con sabores fuertes y acerbos. Se hace necesaria pues una nueva destilación que no consiste en otra cosa sino en repetir con el aguardiente obtenido todo el proceso. Para evitar esto, que puede exigir varias destilaciones si se quiere obtener un aguardiente de alto grado y finura se utiliza un rectificador, que puede consistir tanto en un aparato conectado al alambique, como en la llamada "lenteja de rectificación". Esta no es otra cosa sino dos conos de poca altura unidos por su base y colocados entre la montera o el capitel y el tubo que lleva al serpentín, denominado "cuello de cisne". Son humedecidos continuamente por agua, posibilitando así que los vapores se condensen antes de salir del serpentín, cayendo al líquido de la caldera, enriqueciendo y rectificando el alcohol resultante, que puede alcanzar los 70° en una primera pasada. Esta "lenteja de rectificación" permite también controlar el proceso de rectificado por el sencillo procedimiento de variar la cantidad de agua que la refrigera, lo que se traduce en distintos grados y niveles de condensación de los vapores que recibe la caldera (DELGADO, C. 1987).

Sobre estos principios básicos existen como es lógico una gran variedad de alambiques y rectificadores.

Los alambiques y columnas de destilación se utilizan para obtener aguardientes de alta y media graduación (entre 70° y 94,8°). El alto grado técnico y la precisión alcanzadas en estas modernas instalaciones, son admirables (Figura N°1), aunque para las holandas de alta calidad se siguen prefiriendo las provenientes de las alquitaras.

Los alambiques o alquitaras para la destilación, son básicamente de dos tipos: De vapor o de fuego directo. Para mayor claridad, en la práctica, se llaman *alquitaras* a los de fuego directo y *alambiques* a los de vapor (FERNANDEZ DE BOBADILLA, V. 1990).

Las alquitaras se emplean exclusivamente para la obtención de holandas, llamadas también "bajos grados". Estos alambiques son de cobre, y el combustible que se emplea en leña de encina (Figura N°2). Se piensa que la combinación del cobre con las calorías de la leña de encina, contribuye de forma sutil a la gran calidad de las holandas que se obtienen.

Las alquitaras, aunque en la actualidad están dotadas de todo tipo de registros técnicos, conservan su bello antiguo y artesanal, y muchos de los operarios siguen confiando más en su propia experiencia y olfato, que en los misteriosos relojes, termómetros, etc. La calidad y vejez de la madera de encina, continua siendo un elemento importante para mantener una combustión equilibrada.

C.- LA DESTILACIÓN

El principio en el que se basa la destilación, y por lo tanto la obtención de aguardientes y licores es la de la distinta condensación de los gases. Si tomamos un líquido que contenga en solución alcoholes y lo calentamos, estos se evaporarán antes que el agua, ya que el grado de ebullición del alcohol es de 78° C. Así conseguimos separar del vino, o de cualquier mosto o pasta fermentada, los alcoholes y otras sustancias volátiles distintas del agua.

El vapor obtenido al calentar un mosto fermentado será por tanto, una mezcla de alcohol y esencias aromáticas, con algo de vapor de agua; pero según se desarrolló la destilación, la proporción de alcohol irá disminuyendo, lo mismo que los principios aromáticos, mientras que el vapor de agua será cada vez mayor. Son las colas de la destilación, que no tienen valor, por lo que se suelen mezclar con el mosto que va a ser introducido en el alambique de pot para una nueva destilación. También se acostumbra a desechar las "cabezas" o principios del destilado, ya que en ellos dominan alcoholes más volátiles como el metílico y un exceso de sustancias aromáticas, aunque esto último hace que en ciertos casos se considere como la parte más destacada de la destilación.

Lo habitual es utilizar como aguardiente el "corazón" del destilado, donde alcohol, aromas y vapor de agua se encuentran en la proporción justa.

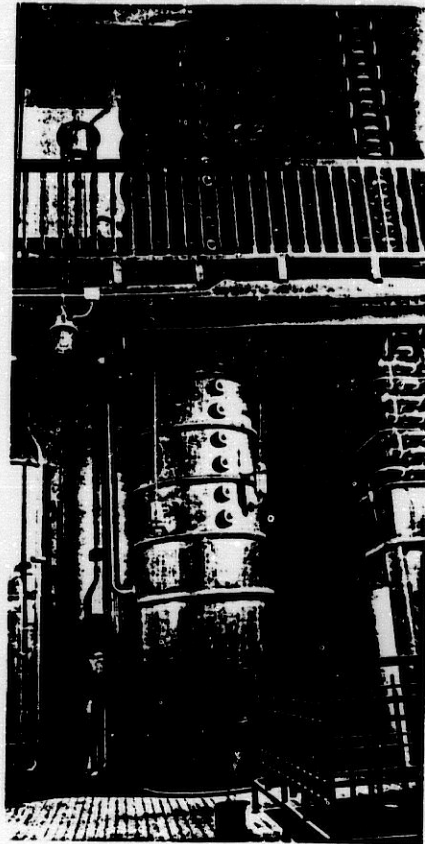


FIGURA N°1: Torres de destilación (FERNANDEZ DE BOBADILLA, V. 1990. Fotografía de FERNANDEZ DE BOBADILLA, E.).

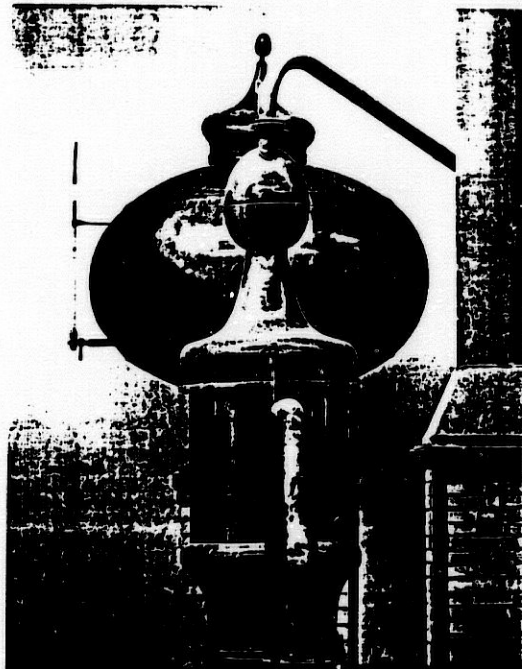


FIGURA N°2: Parte superior de una alquitara (FERNANDEZ DE BOBADILLA, V. 1990. Fotografía de FERNANDEZ DE BOBADILLA, E.).

II.2. - PRINCIPALES ZONAS PRODUCTORAS DE BRANDY.

A. - EL COÑAC

Se puede decir que un aguardiente es coñac, cuando ha sido destilado del vino de las viñas de la Charente, envejecido en barriles de roble de Limousin o Tronçais y tiene una graduación alcohólica mínima de 40 grados. Cualquier otro aguardiente, francés o extranjero que no cumpla con estas normas, podrá quizás ser tan exquisito como el aguardiente charentino, pero no puede llevar este nombre (LUJAN, N. 1985).

Al igual que del vino puede decirse que es la más noble de las bebidas fermentadas, el brandy en general y el coñac en particular es el rey indiscutible de los destilados. Esto se debe principalmente a los franceses, y más concretamente a los viticultores de la región de Charente. Allí, a principios del siglo XVII, se comenzó a destilar aguardiente, aunque hay testimonios de que a mediados del siglo XVI ya se elaboraba en La Rochelle aguardiente al estilo de Charente. De su vino blanco, se obtenía un aguardiente tras madurarlo en barriles de roble. Tenía un extraordinario sabor y un finísimo bouquet, que pronto le proporcionó notable fama (DELGADO, C. 1987).

Claro, que antes que los campesinos de Charente tuvieran la idea de destilar su vino, ya lo habían estado haciendo, como se ha comentado con anterioridad, los comerciantes holandeses. Pero fueron los habitantes de Cognac los que supieron dar categoría de arte a su aguardiente de vino.

En 1715, Jean Martell, inglés de Jersey, se instala en Cognac e inicia su comercio sobre todo con Inglaterra. Posteriormente se instalaron un tal Hennessy que vino desde Irlanda y un tal Hine que acudió desde Dorset. Es curioso comprobar que, lo mismo que ha sucedido con el comercio de Jereces y Oportos, pasa con el de los aguardientes de Charente, es decir, los nombres principales eran extranjeros, aunque la mayoría han pasado, a través de los tiempos, a ser propiedad de familias francesas (DELGADO, C. 1987).

Ya en 1751 la "Encyclopédie" hace mención de Cognac como villa famosa por ser la ciudad donde nació el rey Francisco I y también por sus aguardientes. En 1860 empieza a comercializarse en botella de cristal frente al uso corriente de vender los aguardientes en barrica de roble. Con ello y la aplicación de una etiqueta que informaba al consumidor del origen del aguardiente, su elaborador, etc., se sentaban las bases de su portentoso desarrollo comercial, que pronto tendría imitadores en otros países, lo que hizo necesaria la intervención de juristas y legisladores en una disputa por la denominación de origen que solo se ha resuelto definitivamente a mediados del presente siglo (DELGADO, C. 1987).

A.1. - Zonas de producción

En 1860, un ingeniero agrónomo, a cuyos oídos habían llegado noticias del éxito del cognac, se desplazó hasta la región de Charente. Allí aprovechó para demostrar su teoría sobre la relación entre la calidad del suelo y la de los aguardientes. A pesar de que su tesis estaba perfectamente documentada, el resultado de sus investigaciones no fue aprobado oficialmente por la ley hasta 1936-1939 (BEAULIEU, M. 1987).

A partir de estas fechas se registraron y delimitaron legalmente seis subzonas distintas con nombres muy evocadores. Dos de ellas, la Grande Champagne y la Petite Champagne, que son las productoras del mejor tipo de aguardiente, no tienen relación alguna con el ligero y burbujeante vino de Champagne. El motivo por el que los científicos escogieron tales nombres se debe a que todas las vides de la famosa región de Champagne, se hunden en subsuelos extremadamente calcáreos y la mayor parte de las cualidades del vino burbujeante, se debe a este tipo de suelo tan especial. En 1870, el citado ingeniero agrónomo descubrió que la subzona que se extiende al sur de las ciudades de Cognac y de Jarnac, se asienta sobre suelos cretosos de una consistencia muy semejante a la de la región de la Champagne, que además, como hemos dicho, producen los mejores aguardientes. Nada más adecuado que llamar a esta subzona Grande Champagne para diferenciarla de las cinco restantes de la región de Charente. Y puesto que los suelos que bordean a esta primera subzona son muy parecidos pero con algunas diferencias cuantitativas, se pensó, lógicamente, en delimitar la segunda parcela con el nombre de Petite Champagne.

La zona de Charente, con sus 60.000 hectáreas de viñedo, (Figura N°3), se divide en seis distritos:

- **Grande Champagne:** Se encuentra situada al sur del curso del río Charente y al sudeste de Cognac. Su centro es la región de Segonzac, y reúne alrededor de 27 localidades. Tiene aproximadamente 12000 hectáreas de viña, siendo su producción un quinto del volumen total de Cognac. Las condiciones del suelo creto-calcáreo, favorecen la calidad del espirituoso.

- **Petite Champagne:** Con forma de corona entorno a la Grande Champagne, se extiende a su sudoeste, sur y sudeste, con un minúsculo enclave septentrional al Oeste de Jarnac. Engloba a setenta comunidades, con más de 14000 hectáreas de viñedo y casi el 20% del total de la producción de Cognac. Por lo que respecta a las características del suelo, como hemos comentado, este es muy parecido al de la Grande Champagne, aunque menos rico.

- **Borderies:** Esta región se extiende al Norte y Suroeste de Cognac, abarcando a más de 10 comunidades. Tiene más de 3500 hectáreas de viña, representando su producción entre el 5 y el 6% de la producción total. En el transcurso de la evolución geológica, los estratos superiores del terreno, han ido perdiendo gran parte de sus características calcáreas. Por el contrario, si puede encontrarse arcilla y sílice.

- **Fins Bois:** También de forma concéntrica, este sector se extiende principalmente al Norte y al Este, en torno a los tres precedentes. Está constituido por 278 poblaciones, que reúnen más de 30000 hectáreas de viñedo, que producen alrededor del 40% del volumen total. El suelo es rico en arcilla, en parte calcáreo y en parte arenoso.

- **Bons Bois:** Es el sector que rodea a las demás. Lo integran 276 comunidades, con más de 10000 hectáreas de viña, y en total, un 10% de la producción. El suelo de la zona es fuertemente calcáreo y arcilloso, con una humedad superior a la de los otros sectores.

- **Bois Ordinaires** o Bois à Terroir: Este terreno, al Sudoeste de la Región, no se encuentra en el departamento de Charente sino en la Dordogne. Otra de sus zonas constituye un enclave al Norte en el Departamento de Deux Sèvres. Sin embargo, el sector más vasto se extiende al Oeste de Bons Bois hasta el litoral, incluyendo las islas de Oleron y de Rè. La superficie cultivada es de algo más de 2000 hectáreas, por lo que el aporte a la producción es apenas mesurable. El clima es oceánico y el suelo muy húmedo.

La cantidad de yeso que contienen desde la Gran Champaña hasta la Pequeña y hasta Borderies, oscila entre un 35 % en la capa superior hasta un 80-90 % a sólo 20 cm de profundidad, o un 15-25 % en su conjunto. La

progresión correspondiente en cognac va desde una *finesse* máxima, hasta un licor de más cuerpo y gran aroma, todavía excelente en su estilo. Sin embargo, más allá de la pequeña región central de Borderies, los tres Bois, poseen un suelo más amarillo y rico, que produce un cognac menos delicado con un marcado sabor terroso llamado "gout a terroir".

Como hemos comentado anteriormente son la Grande Champagne y la Petite Champagne las que proporcionan los aguardientes más estimados, aunque en extensión son mucho menores que el resto de la región.

Sin embargo, muy a menudo se mezclan aguardientes de diversas regiones. El arte de "Maître de chais", consiste en combinar de una manera discreta y sabia la figura y elegancia de la Grande y Petite Champagne con la fragancia aromática de los Fins Bois y el cuerpo y la consistencia de los Borderies.



FIGURA N°3: Zonas de producción de cognac (DELGADO, C. 1987).

Subzonas	Cepa blanca (en ha)	Total (en %)	% de las Tierras cultivables
Grande Champagne	13.170	14,6	52
Petite Champagne	16.280	18	30
Borderies	4.150	4,6	48
Fins Bois	37.340	41,3	16
Bons Bois	16.580	18,4	8,5
Bois Ordinaires	2.810	3,1	2
Total	90.330	100	-

TABLA N°1: Zonas de cultivo de la región de Cognac (BEAULIEU, M. 1987)

Con respecto a la climatología, esta región de Cognac conoce de 130 a 150 días de lluvia al año, con una temperatura media en invierno de 6,5°C, que es la ideal para la elaboración del cognac, ya que una Tª mayor no proporciona un producto de mejor calidad.

A.2.- El Viñedo

Unos 37.500 granjeros de la zona, cultivan uvas blancas (y uno de cada diez posee alambique propio).

En total son alrededor de unas 80.000 hectáreas de viña las que se encuentran plantadas en las seis subzonas de la región de Charente.

Las variedades de uvas blancas que se cultivan son principalmente la Ugni Blanc (conocida a nivel local como St-Emilion), la Colombar y la Folle-blanche. Estas cepas, incluso por separado, deben de sr el 90% de la composición del vino destinado a la destilación. El 10% restante estará constituido por cepas autorizadas como la "Semillo", "Sauvignon", "Meslier St.François/Blanc Ramé", "Jurançon Blanc", "Montilis" y "Select" (MARSTÉLLER, B. 1992).

Se empieza a cosechar la uva generalmente en la segunda quincena de octubre, antes de que hayan madurado, ya que tanto su acidez como la baja graduación alcohólica serán los dos factores que garanticen un vino

ideal para su destilación y la obtención de un buen cognac.

Los tratamientos de la viña para protegerla de las enfermedades, e incluso el propio abono, son objeto de una prohibición aparentemente insensata. En todo el territorio está vetada la sulfatación con agentes antimildiu a base de petróleo. No se permite tampoco el uso de ciertos abonos como el cloruro de potasio. Puesto que se trata de destilar un vino, ciertos tratamientos químicos normalmente empleados en la viña, son extremadamente peligrosos en el caso de los aguardientes.

Los vinos de Cognac no se elaboran para el consumo directo; sin embargo, a pesar de tener un sabor desagradable, son sanos. Una graduación alcohólica que oscila entre los 7 y los 10,5^º (8^º por regla general), acidez elevada, aroma fino y delicado, son las características que deben poseer obligatoriamente todos los vinos procedentes de los viñedos destinados a la elaboración del cognac.

La fermentación completa del vino transcurre durante veintiún días aproximadamente, y marcará la fecha del comienzo de la destilación, pues hay que esperar que se transforme en alcohol todo el azúcar contenido en el mosto. La fermentación se hace junto con las lías de un vino que tiene, además, una acidez elevada, y sus aromas se conservan hasta el momento de ser introducido en el alambique.

A.3.- La Destilación

La época más apropiada para llevar a cabo la destilación de los vinos de coñac, es durante los meses de invierno, nada más concluir el proceso de fermentación.

Para llevar a cabo la destilación del vino, en esta región de Cognac, el tipo de alambique que se ha usado es el tradicional alambique charentais. La vetusta caldera de cobre en forma de cebolla gigantesca que, en el siglo XVI se usaba en Charente, no ha cambiado de apariencia (Figura N^º4).

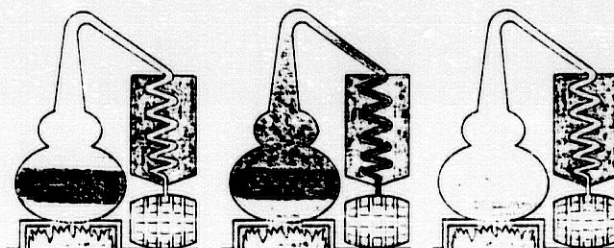


FIGURA N^º4: Esquema de alambique charentais (JOHNSON, H. 1986).

El vino de baja graduación y la doble destilación que se practica son los factores fundamentales que contribuyen a obtener la elegancia del aguardiente de cognac. El vino de elevada graduación alcohólica da lugar, por lo general, a un aguardiente más recio y menos aromático. Destilar dos veces un vino de 7 u 8^º, hacen que se concentren en los aromas y el alcohol.

Aquí empieza el complejo recorrido del vino de cognac por su alambique.

Primero se hierve el vino en la caldera, elevando la temperatura progresivamente. Por este proceso, los vapores que se desprenden del vino suben lentamente al *chapiteau* (capitel o cabeza de moro). Desde allí, estos vapores recorren una tubería (llamada cuello de cisne) gracias a la cual llegan a un calentador que ya contiene el vino destilado de la caldera. Aquí, vapores y vino destilado se calientan juntos. Estos nuevos vapores recorren, una vez más, otra tubería que los transporta a un depósito de agua fría en cuyo interior se encuentra un serpentín. Ahora, en su recorrido por el serpentín, los vapores se enfrían lentamente, transformándose progresivamente en líquido que cae gota a gota en una barrica. Este primer destilado no es todavía un cognac, sino que se llama *brouillis* y no tiene más de 25 o 30^º.

El proceso de destilación anteriormente descrito se repite de una manera parecida dando lugar a que el *brouillis* se transforme en aguardiente de 65 a 70^º. Esta segunda etapa no solo dura más tiempo (unas doce horas) sino que requiere una constante y extrema vigilancia. Las cabezas y las colas de esta segunda destilación, son apartados mediante un hábil destilador que debe actuar en el momento preciso. El experto solo recogerá el corazón, un líquido transparente y ardiente de una graduación que oscila entre los 60 y los 70^º. Este es el aguardiente de cognac que enseguida será introducido en barricas de roble para ser sometido a envejecimiento.

B.- EL ARMAGNAC

En el sureste de Francia, entre el Garona y los Pirineos se encuentra el país de Armagnac. La denominación de origen cubre casi la totalidad del departamento de Gers, buena parte de las Landas y algunos distritos del Lot-et-Garonne. Del total de su extensión, solamente la mitad se explota como viñedo destinado a la elaboración del armagnac. Su producción total apenas si alcanza la décima parte de la de cognac; sin embargo, la extensión de viñedo tiende a ampliarse año tras año (BEAULIEU, M. 1987).

B.1.- Zonas de producción

La denominación de origen, delimitada por el Instituto Nacional de Apelaciones de Origen, divide la región

en tres zonas (Bas-Armagnac, Haut-Armagnac y Ténarèze), que tanto por diferencias de suelo como por calidad de producción, merecen especial atención (Figura N°5).

- **Bas-Armagnac**, donde nacen los mejores productos, ocupa alrededor de tres cuartas partes del área de producción. Debido a los robles y los pinos, el paisaje verdea al tiempo que se oscurece; de ahí el nombre de Armagnac Noir, que se aplica al departamento de las Landas, así como a la parte del oeste del Gers. Sus suelos, arenoso-silíceos, se originan sobre subsuelos calizos. Cuando la arcilla se mezcla con tierras aluviales al este de Auzou, aparece la denominación Grand-Bas-Armagnac, que es el "sumum" de todos los armagnacs. El Moyen-Bas-Armagnac o Fin Bas y el Petit-Bas-Armagnac, son las otras subdivisiones.

El viñedo cubre una extensión de 11.861 hectáreas.

El centro más importante del mercado de Armagnac se sitúa en Eauze.

- **Haut-Armagnac**, se encuentra al este de este departamento de Gers. Al contrario de lo que parece prometer el calificativo de "alto" y la abundancia de sus suelos calcáreos blanquecinos (que en la zona de la Grad Champagne de Charente dan los mejores cognacs) aquí se producen los armagnacs de calidad más baja.

La superficie de vides asciende a unas 600 hectáreas.

El centro de esta región se sitúa en la ciudad de Auch.

- **Ténarèze**, sus suelos, que cubren el noreste del Gers y el sur de Lot-et-Garonne, debido a una mayor proporción de arcilla, son de calidad inferior aunque aparezcan todavía arenas y calizas. Ese tipo de suelos produce unos armagnacs más rústicos, cuyo envejecimiento tiene que ser sumamente vigilado, ya que estos aguardientes maduran más fácilmente en contacto con la madera. El centro capital de esta zona es la ciudad de Condom (ANONIMO, 1987).

Por otra parte, el clima de esta región de Gascuña, influye en la calidad de estas bebidas. Los veranos son calurosos y soleados; en los inviernos, la viñas soportan los vientos fríos de los Pirineos, acompañados por los aires marítimos del Atlántico. Este clima extremado, marca el producto de las tierras, así como el temperamento de sus habitantes. La fuerte personalidad del Armagnac, su corpulencia y su bouquet complejo, tienen una fuerza casi salvaje: Aromas puros, vivos y primitivos se desprenden del bouquet de un gran armagnac. El roble negro del país le otorga olores silvestres, así como un denso color ámbar.

El viñedo ocupa una extensión de 8.340 hectáreas.

En resumen, un buen armagnac debe de poseer un bouquet complejo, aroma poderoso y su sabor tiene que ser aterciopelado a la vez que seco.

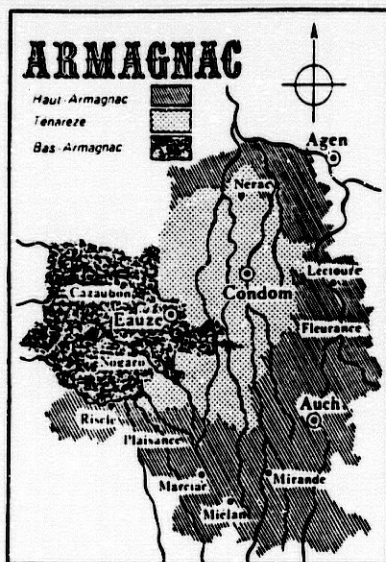


FIGURA N°5: Zonas de producción del armagnac (DELGADO, C. 1987)

B.2.- El Alambique de Armagnac

En tiempos lejanos, un aguardiente parecido al armagnac fue utilizado como medicina. Pero la destilación del vino como producto de consumo en Gascuña, fue una iniciativa de los holandeses en el siglo XVII. Ante el temor de tener competidores en su floreciente negocio de exportación, los bordeleses prohibieron en las otras zonas el transporte de vino por vía marítima. Esa prohibición, obligó a los holandeses a buscar una solución ingeniosa: Transportarlo una vez destilado en origen. El destilado se compraba para reforzar los vinos nórdicos, pues todavía no había nacido el armagnac.

Antoine de Mellé, marqués de Bonas, ya en 1801, demuestra ser un experto en el arte de la destilación. El laborioso destilador, se enteró que un químico de Montpellier produce un aguardiente calentando el vino en una sola fase. Se le ocurrió pues perfeccionar lo que había aprendido del químico; así, instala un dispositivo de alimentación continua, creándose por fin el alambique de Armagnac. Luego, muy a finales del siglo XVIII, un viticultor de Gers también aportaría al aparato los últimos toques técnicos (BEAULIEU, M. 1987).

Pero si bien había nacido el alambique, nadie había pensado en la manera de envejecer el producto. En la segunda mitad del siglo XIX se establecen, finalmente, las normas de construcción y empleo de barricas para envejecimiento. A pesar de todos esos espaciados y metódicos logros, el armagnac se queda a la sombra del entonces renombrado cognac. Sin embargo, entorno a 1880, al haber aparecido la filoxera diez años antes en los viñedos de Charente, el armagnac vio aumentada su consideración. Más tarde, los gascones sufrirían los estragos de la misma plaga.

El 25 de mayo de 1909 se establece una reglamentación para el armagnac, definiéndose así los límites del área de producción. Solamente a partir del año 1935, el alambique original de Armagnac queda registrado por la ley. Sin embargo desde 1972 la región cuenta con aparatos de doble y lenta destilación, parecidos a los empleados en Charente. Hoy, los destiladores del Bas-Armagnac son casi los únicos que conservan el uso del complicado, original y centenario alambique.

La función del alambique tipo armagnacais, consiste en destilar el vino de tal manera que perdure en él la mayor cantidad posible de pigmentos, sabores y aromas. Al revés que en Cognac, donde se hace una doble destilación con el fin de purificar al máximo el aguardiente, aquí no se fuerza la destilación. Esta se realiza en una sola fase, de forma que se produce un armagnac de baja graduación alcohólica que puede incluso alcanzar un mínimo de 53° y nunca superar los 63°. Este producto final de baja graduación sigue poseyendo alguna de las sustancias que originariamente proporcionan al vino aromas y sabores.

El alambique armagnacais no tiene más de cien años, y a pesar de ser de cobre como los de Cognac, sus procesos son bien distintos. El aparato de destilación de armagnac trabaja en una sola fase y en proceso continuo (Figura N°6). Actúan sobre el dos, e incluso tres calderas superpuestas; de ahí el turbulento y complejo recorrido del vino en el interior de esas calderas. Los vapores de alcohol burbujan en el interior, pasando de un sitio a otro y condensándose los aromas en cada etapa. Gracias a este proceso de vaivén del vino en las calderas, en alguna de las etapas, el mismo vino servirá de refrigerante para el aguardiente, dando lugar a que todos los elementos aromáticos se concentren en el armagnac (BEAULIEU, M. 1987).



FIGURA N°6: Alambique armagnacais (JOHNSON, H. 1986).

El destilador del Bas-Armagnac, zona donde siguen empleando ese típico alambique regional, es un auténtico artesano. Al salir del alambique, a pesar de ser incoloro como el cognac, el buen armagnac tiene que exhibir un perfume que anuncie su fuerte personalidad y su bouquet complejo, que se acentuarán a lo largo de los años en el interior de las barricas de roble.

La permanencia de sabores y aromas en el producto final, depende de la destilación. El destilador experimentado está capacitado para detectar, por medio de su olfato la calidad del armagnac, cuando este permanece aún en el interior de las calderas. Antiguamente el fuego de la destilación se hacía con ramas de aliso y de roble. En la actualidad se usan mecheros de gas que permiten controlar la temperatura.

Desde el año 1972, los productores que obtienen su armagnac con este típico aparato de destilación de una sola fase, se concentran en la zona del Bas-Armagnac. Por ello los productos de esta zona poseen un bouquet extremadamente complejo, son los más representativos del carácter del armagnac, los de mayor calidad y renombre y los más apreciados por los entendidos y aficionados. Las otras zonas emplean el viejo método de doble destilación de Cognac que existía mucho tiempo antes de la aparición del alambique armagnacais.

B.3.- El Vino de Armagnac

Los vinos blancos destinados a entrar en la destilación del armagnac son de una calidad muy corriente. Por regla general no pueden ser conservados, ya que su riqueza en hierro es alta y los hace propensos a oxidaciones.

La extensión total de viñas plantadas en las tres regiones de producción que integran la región de Armagnac es de 20.801 hectáreas, que producen una media anual de 1.500.000 hectolitros de vino de 8,5° a 10°.

La folle blanc o picpoule, la colombard, el híbrido baco 22A y la St-Emilion o ugni blanc (que está siendo la más importante) son las variedades empleadas en la obtención del vino de Armagnac. Estas variedades son de maduración tardía y proporcionan un vino de baja graduación alcohólica, pobre en azúcares, ácido pero rico en aromas, ideal para producir el complejo carácter del armagnac. La graduación de este vino antes de ser destilado debe de oscilar entre los 9 y los 10°, y no puede haber pasado por ningún tratamiento químico.

La mitad del vino obtenido de la cosecha es destilado, proporcionando unos 58.000 hectolitros de alcohol puro, que tras el envejecimiento, supondrán un potencial de 20.000.000 de botellas de Armagnac de 40° (ANÓNIMO. 1987).

C.- ESPAÑA

Si el cognac y el armagnac son brandies, no podemos decir que todos los brandies son cognac o armagnac. Esto es algo obvio que la ley internacional ha sancionado en repetidas ocasiones, obligando a que desapareciera de las etiquetas españolas estos nombres. Así se ha pasado a tener en España, sin cambiar de producto, de coñac o "jeriñac", a brandy, que es el nombre genérico del aguardiente de vino.

En España hay fundamentalmente dos zonas donde se produce brandy: Andalucía y Cataluña.

Dentro del brandy elaborado en España, merece una especial atención el brandy de Jerez, que representa el 90% del total del aguardiente elaborado en nuestro país.

C.1.- El Brandy de Jerez

En un país de tanto vino, es probable que la destilación empezara muy pronto. Según LUJAN, N. (1985), un cronista escribió: "Durante los 553 años que los musulmanes poseyeron Jerez, imprimieron en la ciudad su carácter propio, la renovaron y establecieron en ella diversas industrias, telares, ebanistería, destilaciones de alcoholes y perfumes, molienda y cultivo de cereales y la vid".

Así pues, parece poder afirmarse que los árabes encontraron apropiados los vinos de aquellos para producir alcohol con destino a sus boticas y perfumerías. Por otra parte, puede decirse que el alcohol vínico se empleó, ya conquistada Jerez por los cristianos, para aumentar la graduación de los vinos.

Era, por lo tanto, el aguardiente ya habitual en el siglo XVI y hay noticias de que ya en la mitad del siglo XVII se exportó a otros países, en especial al norte de Europa; preferentemente los que se llamaban holandas o aguardientes de bajo grado, que son los que tienen mayor profusión de principios esenciales.

A pesar de que los eruditos jerezanos creen que el brandy a la charentesa empezó a destilarse a finales del siglo XIX (con la venida a España de especialistas franceses), ya que antes, para la obtención del aguardiente, se usaba tan solo el orujo de uva o el vino de no gran calidad. LUJAN, N. (1985) opina que tanto en Cataluña como en Jerez debió de haber ensayos mucho más antiguos y desde luego bastante importantes como para producir no tan solo aguardiente de vino sino venderlo fuera de España. Este mismo autor afirma que existe algún documento del 1777, en el que los negociantes de Charente muestran su preocupación por el auge que estaban tomando los aguardientes de los españoles.

En 1850, un pedido que los cartujos franceses necesitaban para su chartreuse, se anuló en el último momento, quedando el aguardiente en las barricas y almacenado, casi olvidado, en la bodega. Al cabo de un tiempo, se observó que esa partida almacenada iba mejorando, desarrollando un gusto especial y un color diferente. Comienza entonces a aplicarse el sistema de soleras para homogeneizar este aguardiente, surtiéndose de diversos alambiques perfeccionados para tal fin. Posteriormente este aguardiente envejecido se comercializó. Esto, junto a la plaga de la filoxera que sufren los viñedos franceses, hace que el brandy español ocupe posiciones que hasta entonces eran patrimonio exclusivo de Francia, llegando incluso a venderse en este país, lo que llevó a relacionar ambas bebidas.

- Nociones geográficas y climatológicas

Situada al Noroeste de la Provincia de Cádiz, en plena Andalucía atlántica, hay una zona singular formada por los términos municipales de Jerez, Puerto de Santa María y Sanlúcar de Barrameda, en la que exclusivamente se elaboran, envejece y embotella, el brandy de Jerez.

Este triángulo tan nítidamente definido en sus vértices por las tres ciudades, queda dentro de la zona de crianza de los vinos de Jerez-Xerez-Sherry y Manzanilla de Sanlúcar, amparadas por su denominación de origen (FERNANDEZ DE BOBADILLA, V. 1990).

La climatología de la comarca del brandy de Jerez, es uno de los factores que coadyuva a dotarle de sus especiales y únicas características. Se trata de un microclima regulado por las aguas del océano atlántico y los vientos dominantes y complementarios del Levante y Poniente, que dan como resultado una temperatura media anual de 18° y una humedad relativa entre el 80 y 85%.

Una característica singular de esta tierra, son las llamadas "blanduras", especie de finísimo rocío que aun en verano envuelve con su benéfica capa de humedad, tierra, flores y frutos.

Este microclima juega un importante papel en la elaboración y envejecimiento de los brandies de la zona de Jerez.

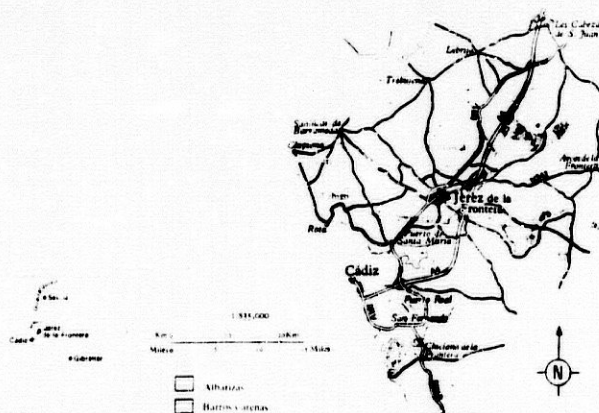


FIGURA N°7: Zona que abarca la región de Jerez (JOHNSON, H. 1986).

- La Destilación

El brandy jerezano se obtiene en su mayor parte de holandas y alcoholes procedentes de La Mancha y Extremadura. A finales del siglo pasado, y debido al auge que iba tomando el brandy de Jerez en los distintos mercados, los bodegueros de la comarca jerezana empezaron a hacer pruebas en otras regiones vitivinícolas de España, a fin de encontrar la más idónea para poder producir aguardiente de vino con la calidad necesaria para completar la ya insuficiente producción propia. Las áreas de España escogidas, fueron las de Tierra de Barros en Extremadura, el Condado en Huelva y determinadas zonas de La Mancha. No existe un único viñedo para la elaboración de estos aguardientes. En la mayoría de los casos son fruto de un gran excedente de uvas y mostos, y

en casos muy concretos, de unas calidades extraordinarias. Estos vinos, que son generalmente blancos, buenos, sanos y aromáticos, suelen tener una graduación alcohólica que oscila entre los 10,5 y 13°. Sin embargo, el "duende" del brandy jerezano, sigue estando en su comarca: Las botas envinadas con vinos de Jerez, el microclima que posee esta zona y su particular sistema de añejamiento (FERNANDEZ DE BOBADILLA, V. 1990).

Los dispositivos utilizados en la destilación del vino son los alambiques o alquitaras, básicamente de dos tipos: de vapor y de fuego. A los que emplean fuego se les llama alquitaras y los que emplean vapor, alambiques.

Las alquitaras, que son de cobre y usan como combustible la madera de encina, se emplean exclusivamente para la obtención de holandas, llamadas también "bajos grados". Se piensa que la combinación del cobre con las calorías que proporciona la combustión equilibrada de la leña de encina, contribuye de una forma sutil a la gran calidad de las holandas que se obtienen.

Los alambiques y columnas de destilación se utilizan para obtener aguardientes de alta y media graduación (entre 70 y 94,8°). El alto grado técnico y de precisión alcanzados en estas modernas instalaciones, es admirable, aunque para las holandas de alta calidad se siguen prefiriendo el uso de las alquitaras.

El proceso de destilación del aguardiente, es básicamente muy sencillo, cociendo el vino a temperatura alta, constante y de forma rápida. Por este sistema, utilizado en las grandes destilerías manchegas y extremeñas, se obtiene el aguardiente rectificado, de muy alta graduación y no apto para envejecer. El aguardiente de baja graduación alcohólica que es la Holanda, se obtiene mediante una destilación lenta y cuidadosa que se desarrolla en dos fases. El producto obtenido en la primera destilación se llama flema y es un alcohol de 27 a 30°. En la segunda destilación, este alcohol alcanza una graduación de 69 o 70°. Solo servirá para el envejecimiento la fracción central del destilado que es el "corazón", desechándose la cabeza y las colas.

- El Consejo Regulador

Según el Reglamento del Consejo Regulador del "Brandy de Jerez" (B.O.J.A., 1989), encontramos los siguiente tipos de aguardientes:

- El aguardiente de vino de baja graduación, también denominado tradicionalmente Holanda de vino. Su graduación alcohólica no es superior a los 70° centesimales.

- El aguardiente de vino de media graduación. Su graduación alcohólica no es superior a los 80° centesimales.

- El aguardiente de vino de alta graduación (destilado de vino). Es el obtenido por destilación del vino o de aguardientes de vino de baja graduación. Su graduación alcohólica está comprendida entre los 80 y los 94,8° centesimales.

FERNANDEZ DE BOBADILLA, V. (1990) asegura que las holandas o "bajos grados", constituyen la base de la elaboración del brandy, pues siendo productos que no han sufrido las rectificaciones a que se someten los aguardientes de "grados altos", son más ricos en productos esenciales. En la elaboración del brandy pueden emplearse dos clases de destilados mezclados, rebajando previamente los aguardientes de grados altos, pero la calidad del brandy es tanto mejor, cuanto mayor cantidad de holandas se emplean. Por otro lado, la combinación que se efectúe, estará ligada al tipo de brandy de que se trate. En todo caso, está totalmente prohibida la utilización de aguardientes de vino destilados a más de 86° por encima del 50 % de la graduación del producto final, lo que quiere decir que el volumen de aguardiente de vino de menos de 86° habrá de ser siempre superior al de los destilados de mayor graduación.

Así, en función del tipo de aguardiente empleado, podemos clasificar los brandies comerciales de Jerez en diferentes tipos:

- **Brandies populares**, se elaboran con mayor cantidad de aguardiente de alto grado (incluyendo el aguardiente de vino de media graduación -no superior a los 80°- y el de alta graduación -de graduación alcohólica comprendida entre 80 y 94,8°) que de holandas. Se distinguen generalmente por su color ámbar oscuro, su sabor ardiente, seco, de escaso cuerpo, aroma punzante y altamente alcohólico.

- **Brandies de reserva**, poseen un mayor porcentaje de holandas que de aguardiente neutro. Su color es ámbar oscuro, próximo al naranja o caoba; su sabor es ligeramente más suave que los anteriores, y un olor más caramelizado en el que ya se detecta levemente la madera.

- **Brandies gran reserva**, son en su totalidad holandas envejecidas en tonel y soleras, alternativamente. Se caracterizan por su color caoba y su sabor cálido y suave, aterciopelado, y un olor alcohólico, con leves matices a caramelo tostado.

C.2.- El Brandy de Cataluña

Ya en el siglo XIX, la destilación de aguardiente era la industria más típica de Cataluña.

Dos catalanes, Jordana y Boada, patentaron alambiques que, en aquella época, se consideraron revolucionarios. Y muchas familias ponían en su casa una "olla" de cobre para destilar brandy.

Sin embargo, fue a principios del siglo XX cuando la iniciativa de grandes bodegueros catalanes consiguió estimular la proyección internacional de los brandies destilados en el Penedés, cuidadosamente elaborados y añejados (PENIN, I. y col. 1987).

En la mayoría de los brandies catalanes se nota una clara influencia del sabor de los destilados franceses, por regla general menos azucarados que los andaluces y manchegos. No se debe de olvidar, que el arte de destilar vino, fue introducido en Cataluña por ese personaje llamado Arnau de Vilanova, cuyo "*Liber de Vinis*" fue publicado en el siglo XIII.

El brandy catalán difiere esencialmente del jerezano en que el primero, como se ha dicho anteriormente, se asemeja más al cognac francés. Más suave, más sutil, de aroma menos dulce y de paladar menos ardoroso que el andaluz. Se puede asegurar que cualquier aficionado al brandy distinguirá, con solo percibir el aroma, un destilado catalán de otro preparado en cualquier otra zona de España.

El brandy en Cataluña inicia su producción en 1927, pero su apogeo no llegará hasta terminada la guerra civil de 1936-39. No cabe duda de que sería la probada calidad de los distintos brandies del Penedés y la tenacidad de sus elaboradores lo que hará que este producto compita con fuerza en los mercados internacionales. Y es más que probable que los fabricantes franceses tomasen la decisión de ejercer su derecho a la prohibición del uso de la palabra españolizada (coñac) precisamente por el notable parecido de los brandies catalanes con los cognacs galos.

Para la elaboración de este brandy, se prefieren vinos aromáticos, de graduación moderada, acidez volátil

baja y muy secos. La mayoría de los fabricantes de brandy en Cataluña emplean para la destilación del vino, el método charentais, o de doble destilación. Se utiliza uva blanca, tipo "Parellada", "Xarelo" o "Macabeo"; la primera de ellas cultivada generalmente, en tierras altas del Penedés superior. Precisamente estas tierras poseen cepas idóneas para lograr un brandy de excelente calidad.

Y es en el Penedés y particularmente en su capital, Villafranca, donde se encuentra el mayor número de destilerías de brandy catalán.

II.3. - PAPEL DE LA MADERA EN LA ELABORACION DEL BRANDY

A. - EL ROBLE: ORIGEN Y CLASIFICACION BOTANICA

El roble ha sido, y es, el material más utilizado para la conservación de vinos y brandies. No se trata de un material inerte, sino que es capaz de modificar hasta tal punto las características de estos productos, que se puede hablar de una verdadera crianza y no solo de una mera conservación. Veremos algunos aspectos relacionados con el roble, responsable de este proceso de envejecimiento.

Por regla general, los robles son árboles robustos, de copa ancha y larga vida que pueden alcanzar incluso los mil años de vida.

Son plantas mesofíticas, que crecen fundamentalmente en climas generalmente húmedos y fríos, aunque alguna de la gran cantidad de especies que la integran, pueden incluso llegar a crecer en regiones tropicales y subtropicales del hemisferio norte (KELLER, R. 1987).

Los recursos forestales mundiales, cubren una superficie de unas 4000 millones de hectáreas.

La silvicultura señala que el roble es una de las 250 especies del género *Quercus*, pertenecientes a la familia de las Fagáceas, de las dicotiledoneas. Dentro de este género, pueden distinguirse dos subgéneros:

- El subgénero *Cyclobalanopsis*, en el que las especies que lo integran crecen fundamentalmente en regiones tropicales y subtropicales y más raramente en regiones templadas de Asia y de Malasia. Se le puede encontrar desde Japón hasta Sumatra, Java, Borneo, e incluso en las Filipinas.

- El subgénero *Euquercus*. Las especies que lo integran, crecen sobre las altas mesetas de Asia Central, en Indochina, India, Afganistán, Irán, Asia Menor y Caucaso. Se encuentra también en la cuenca mediterránea, desde Siria hasta Portugal; en el norte de Africa, desde la región Cirenaica en Libia hasta Túnez y Marruecos. Existe en casi toda Europa, excepto en el extremo Norte. En América del Norte, se extiende desde el sur de Canadá hasta Méjico, con un gran número de especie en los Estados Unidos. También se encuentra presente en las Antillas y América Central, llegando hasta Colombia (KELLER, R. 1987).

Este último subgénero agrupa a seis secciones, siendo una de ellas, la *Lepidobalanus* la más importada y utilizada para la tonelería (ARTAJONA, J. 1991).

GENERO	Subgenero Cyclobalanopsis	Subgenero Euquercus (secciones)	Ceris	Valor enológico
QUERCUS			Mesobalanus	
			Lepidobalanus	Petraea..... Albar, europeo (Rousre)
				Robur..... Comun, europeo (Pedunculat)
				Albar..... Americano
			Macrobalanus	
			Protobalanus	
			Erytrobalanus	

TABLA N°2: Taxonomía del género *Quercus* (RUIZ HERNANDEZ, M. 1994)

En cualquier caso, el roble produce una madera de calidad muy diferente en función de su procedencia. Así por ejemplo, la madera será distinta según el árbol haya crecido en un suelo fértil o pobre, con un clima húmedo o seco, soportando poca o mucha insolación, en grandes masas boscosas o en pequeñas colonias, etc. Incluso, dentro de un mismo bosque, pueden existir determinadas parcelas de robles que proporcionen maderas de diferentes calidades (WIESENTHAL, M. 1987).

El roble para la fabricación de toneles procede de Francia, Estados Unidos, antigua Yugoslavia, Alemania, Rusia, etc. Sin embargo, los más utilizados en el mundo de la enología y para la crianza de aguardientes son, fundamentalmente el roble francés y el roble americano.

Este último, el roble americano, pertenece a la especie *Quercus alba* y puede localizarse principalmente en los estados de Virginia, Missouri, Kentucky, Nueva York, etc. Suele crecer generalmente en suelos de tipo silíceo y ácidos (POLUNIN, O. y col. 1989), con un clima predominantemente húmedo y suave en los estados del Atlántico (como Virginia y Nueva York) y continental (con un máximo de lluvias en verano) en los del interior (Kentucky y Missouri).

El roble francés por su parte pertenece a dos especies: *Quercus pedunculata* que abunda en los bosques de la región de Gascogne y el *Quercus sessilis* (o *Quercus sessiflora*), más extendido en los bosques de Allier, Nevers y Tronçais (ARTAJONA, J., 1991). El clima donde se desarrollan estas especies de roble es, generalmente húmedo debido a la influencia del Atlántico.

Los bosques de la región central de Francia, como los de Allier, se caracterizan por tener tierras arcillo-silíceas relativamente pobres, siendo constituyentes del monte alto. El crecimiento anual es escaso y la porosidad

de la madera, pequeña. Los taninos representan alrededor de un 6 % del extracto seco.

Los bosques de la región de Limousin, Bourgogne y de los Vosgos, son mixtos, es decir, poseen de las dos variedades de roble. El suelo de estas zonas, es arcillo-calcareo y granítico, generalmente rico, desarrollándose tanto en monte alto como bajo, siendo el crecimiento anual es bastante apreciable y regular, lo que condicionará tanto la porosidad de la madera como su composición química. Así por ejemplo, los taninos representan un 10 % del extracto seco (PONTALLIER, P. y col., 1982).

En la siguiente tabla (INQUIBERT, M.H., 1978) pueden verse las características de la madera según las condiciones ecológicas en las que se desarrolla el roble.

Aunque en esta tabla se haga referencia solo a los robles de Limousin y de Tronçais, hay que decir, que esto es una muestra de como las condiciones ecológicas influyen en las peculiaridades de la madera, y que por tanto es extrapolable a las demás especies de roble.

CARACTERISTICAS ECOLOGICAS	LIMOUSIN	TRONÇAIS
<u>Especies</u>	Q. pedunculata (Dominante) Quercus sessilis	Quercus pedunculata Q. sessilis (Dominante)
<u>Suelos</u>	Arcillo-calcareos: Graníticos. Ricos	Arcillo-silíceos. Más pobres
<u>Clima</u>	934 mm. 5-16°C	761 mm. 5,5 - 16,5°C
<u>Localización</u>	Monte alto y bajo	Monte alto preferentemente
<u>Aspecto</u>	Gran diámetro Madero corto	Pequeño diámetro Madero alto
<u>Crecimiento</u>	Largo y regular	Regular y escaso
<u>Estructura</u>	Grosera	Grano compacto
<u>Porosidad</u>	Importante	Foco importante
<u>Extracción</u>	Fuerte zona de intercambio	Debil zona de intercambio
<u>Taninos</u>	10% del Extracto seco	6% del Extracto Seco

TABLA N°3: Características de la madera de roble en función de las condiciones ecológicas (INQUIBERT, M.H., 1978).

B.- COMPOSICIÓN DE LA MADERA DE ROBLE

Aparte de los muchos tejidos vegetales que el hombre ha utilizado y utiliza para su alimentación, ninguno ha tenido un papel tan importante para la supervivencia humana como la madera. Esta, ha sido usada con innumerables fines, que van desde el uso como combustible, hasta su utilización en almacenamiento de alimentos como es el caso del vino y bebidas alcohólicas, en cuyo caso tiene una influencia decisiva.

Normalmente, y a grosso modo, puede distinguirse entre maderas duras y maderas blandas. Por regla general, las maderas duras proceden de las dicotiledoneas mientras que las maderas blandas las proporcionan las coníferas (RAVEN, y col. 1992). En el caso del roble, nos encontramos ante una dicotiledonea cuya madera es muy dura. Intentaremos conocer algo más acerca de ella.

B.1.- Componentes Estructurales de la Madera

En el estudio de la madera de las dicotiledoneas en general y del roble en particular, podemos encontrar diversos elementos estructurales como son traqueas, traqueidas, varios tipos de fibras y células parenquimáticas.

Por otra parte, los radios suelen ser grandes, tanto que pueden apreciarse a simple vista. En el caso de algunos tipos de roble americano, ha llegado a conocerse incluso el número de células que pueden llegar a constituir los distintos tipos de radios que forman la madera.

La actividad periódica del cambium vascular, que en las regiones templadas es un fenómeno relacionado con las estaciones, da lugar a crecimientos en grosor o a anillos de crecimiento (tanto de xilema secundario como de floema secundario). Si una capa de crecimiento representa una estación de crecimiento, esta recibe el nombre de "anillo anual". Los cambios súbitos en el agua disponible y en otros factores ambientales, pueden provocar la producción de más de un anillo en un año dado; estos anillos se denominan "falsos anillos anuales". Por tanto contando los anillos de crecimiento (excluyendo los falsos anillos anuales), puede conocerse la edad de un tallo leñoso viejo. Además, la anchura de estos anillos de crecimiento, puede variar mucho según el año, en función de varios factores ambientales como la luz, la temperatura, la lluvia, el agua disponible en el suelo y la duración del estado de crecimiento. La anchura de un anillo de crecimiento es un índice bastante bueno de lluvias en un determinado año. En condiciones favorables, esto es, durante períodos de lluvia abundantes o adecuados, los anillos de crecimiento son anchos, mientras que si las condiciones son desfavorables, estos, serán más estrechos (RAVEN, y col. 1992).

Por otra parte, el estudio de la estructura de un anillo de madera de roble, formado en el transcurso de un año de crecimiento, permite distinguir:

- Fibras: Son elementos vasculares del leño, que están constituidas por células fusiformes, adelgazadas por ambos extremos, y con la membrana generalmente engrosada, debido a que su contenido protoplasmático ha sido resorbido.

- Surcos uniseriados y pluriseriados.

- Vasos: Los vasos, son los elementos conductores de líquidos a través de la madera. Las paredes de los vasos y de las células de los surcos leñosos de la madera inicial, son más gruesos que aquellos que constituyen los vasos de la madera final; además, esta madera posee numerosas traqueidas.

El leño formado por grandes vasos, es el que se desarrolla en primavera, durante la formación de las hojas nuevas. La intensa transpiración de las hojas jóvenes y la gran actividad que se origina en todas las funciones del cambio material, exigen vasos para acarrear toda el agua que la planta necesita, razón que explica la presencia de vasos de mayor calibre, correspondientes a la producción leñosa primaveral. Durante el verano, cesa la producción de leño nuevo o se limita la formación de algunos elementos fibrosos, de manera que el último que se produce es mucho más resistente que el primaveral, y en él predominan las fibras en lugar de los vasos; es de mayor dureza y recibe el nombre de leño de verano y de otoño, en oposición al de primavera, de grandes elementos vasculares (GOLA, G. y col. 1965 ; RAVEN, y col. 1992). Por tanto, la madera de primavera o madera temprana (que tiene células grandes y de pared proporcionalmente más fina) es menos densa que la madera de otoño o madera tardía (caracterizada por células más estrechas y de paredes proporcionalmente más gruesas).

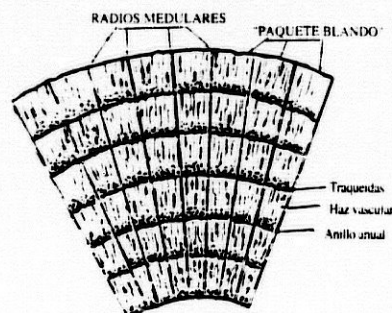


FIGURA N°8: Tronco de roble (RUIZ HERNANDEZ, M. 1994).

En otro orden de cosas, a medida que la madera envejece y ya no actúa como tejido de conducción, sus células parenquimáticas mueren. Sin embargo, antes de que esto ocurra, la madera sufre cambios visibles que implican tanto la pérdida de las sustancias nutritivas almacenadas, como la penetración en la misma de diversos compuestos, entre los que destacan los taninos. Esta madera no conductora, a menudo más oscura, recibe el nombre de duramen, mientras que la madera conductora, generalmente más clara, se denomina albura. En muchos casos, cuando la madera deja de ser funcional, se forman tildes en las traqueas, que son evaginaciones globosas de células del parénquima que atraviesan las cavidades alveolares de la pared de la tráquea (RAVENT, y col. 1992).

En resumen, la madera de primavera posee en particular vasos largos que sirven para el ascenso de la savia; esto hace que esta madera sea menos densa. Después de la "duraminización", es decir, en el momento de la transformación de la albura en madera interior, estos son obstruidos por los tildes. Por el contrario, la madera de verano y otoño contiene vasos más estrechos rodeados por un tejido de fibras densas, lo que hace que también esta madera sea más densa.

Todo esto repercutirá de una manera decisiva en las propiedades (tanto mecánicas, físicas y químicas) que la madera de roble presenta y también en su composición.

Esto puede verse de una manera mucho más clara en la siguiente tabla, en la que se muestran las diferencias existentes entre la madera de primavera y la de verano, respecto a la densidad como al contenido en taninos.

Crecimiento cm/10 años	Densidad g/cm ³		Fenoles Extraíbles g Ac.Galico/100 g	
	Madera de Primavera	Madera de Verano	Madera de Primavera	Madera de Verano
3.80	347	487	6.87	5.25
1.62	624	967	7.64	4.33

TABLA N^o4: Diferencias respecto a densidad y contenido en taninos entre la madera de verano y primavera (SINGLETON, V.L. 1972).

B.2.- Composición Química de la Madera de Roble

En cuanto a la composición química de la madera de roble podemos encontrar, que de forma general, está constituida mayoritariamente por compuestos de tipo macromolecular (celulosa, hemicelulosas, lignina). Pero normalmente, no se tiene en cuenta la presencia de otros compuestos, extraídos con ayuda del agua o de otros disolventes y cuya presencia y cantidad total pueden ser un dato de interés.

Bajo este aspecto, la madera de roble no se distingue en particular de otros tipos de madera, en cuanto a su contenido en celulosa, hemicelulosas y lignina. WENGEL, D. y col. (1984), han recopilado este tipo de información, y es necesario tener presente que los datos no pueden ser comparados sin tener en cuenta previamente los métodos de determinación empleados. Los contenidos totales en compuestos extraídos varían entre el 5 y el 10 por cien, según la extracción se haya realizado en medio orgánico o acuoso. De forma sistemática, las maderas del corazón, son más ricas en compuestos extraíbles que los de la albura. Del mismo modo, los contenidos en lignina son más elevados, alrededor de un 5 % de media, en el corazón, por aporte a la albura. Estos resultados han sido confirmados por JOUIN, D. y col. (1987) mediante un estudio comparativo multimétodo de las ligninas del corazón y de la albura de *Quercus robur* y *Quercus petraea*.

Entre los compuestos presentes en la madera de roble destacan:

- **Celulosa.** Es el componente más abundante de los vegetales y está constituido por cadenas lineales de unidades de glucosa unidas mediante enlaces β 1-4. Se encuentra entre un 40 y un 45% del total de los compuestos. Aparece en forma de agregados fibrilares cristalinos que le confieren a las paredes celulares la mayor parte de su resistencia. Debido a su configuración molecular, las cadenas de celulosa tienden a agregarse, formando las estructuras conocidas como microfibrillas, que se asociarán dando lugar a la aparición de fibrillas. El conjunto de unas 1500 fibrillas, constituirán una fibra de celulosa. Esta estructura se ve reforzada gracias a los puentes de hidrógeno intramoleculares que se establecen por un lado entre los grupos hidroxilo en posición tres y los oxígenos de las moléculas de glucosa adyacentes y por otro, entre los hidroxilos en 6 y los oxígenos glicosídicos de las cadenas adyacentes (VAZQUEZ, D. y col. 1989).

Aunque la celulosa es un polisacárido constituido completamente por moléculas de glucosa, no puede ser hidrolizado por ninguna de las enzimas que degradan el almidón como las amilasas y las glucosidasas. Esto se debe a que estas enzimas actúan específicamente sobre los enlaces α 1-4 y no sobre los β 1-4. Sin embargo, algunas enzimas producidas por ciertas bacterias, si consiguen su hidrólisis. Por último, su hidrólisis con ayuda de ácidos, conducen a la obtención de glucosa como producto final (NOUGAR'EDE, A. 1969)(BARCELO, J. y col. 1992).

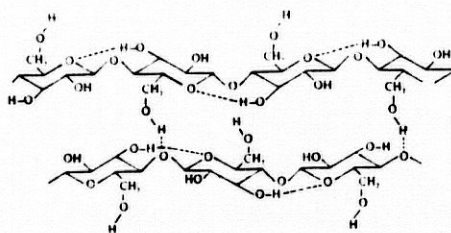


FIGURA N^o9: Estructura de la celulosa (BARCELO, J. y col. 1992)

- **Hemicelulosas.** Se encuentran en una proporción de un 20 a 25%. Son compuestos aun mal definidos que aparecen en las paredes celulares en forma amorfa o paracristalina. De forma general, podemos decir que las hemicelulosas están constituidas por polímeros de azúcares de 5 C (arabinosa y xilosa) y 6 C (manosa, galactosa y glucosa) que se unen con ácidos urónicos (en una baja proporción). Esto hace que puedan distinguirse dos fracciones: La β -Celulosa, formada por unidades de glucosa, y la γ -Celulosa compuesta por azúcares distintos de la glucosa (VAZQUEZ, D. y col. 1989).

Los Xilanos, arabiloxilanos, galactomananos, glucuroarabinosilanos, glucomanos y xiloglucanos, son las clases más frecuentes de hemicelulosas que podemos encontrar. Todas ellas, aunque tienen azúcares diferentes que la constituyen, presentan dos características estructurales comunes:

- Poseen una especie de columna vertebral formada por una cadena plana de azúcares unidos casi siempre por enlaces B 1-4, de la que pueden salir ramificaciones muy cortas.

- Poseen alguna característica estructural que les impide formar agregados como las cadenas de celulosa (NOUGAR'EDE, A. 1969) (BARCELO, J. y col. 1992).

- **Lignina.** Es el componente de naturaleza no polisacarioídica más abundante en las paredes vegetales, al representar del 25 al 30% de la composición total de la madera. Además, es el principal componente vegetal de naturaleza aromática, siendo un constituyente fundamental de la madera. Se trata pues, de una sustancia muy compleja, altamente polimerizada, dispuesta tridimensionalmente en el espacio, de composición química no del todo conocida, y cuyo peso molecular puede ser aproximadamente de 10000.

Se forma originariamente a partir de los aminoácidos aromáticos fenilalanina y tirosina, que pueden convertirse en diversos derivados del ácido cinámico; estos, por reducción, dan lugar a la formación de los alcoholes cumárfico, coniferílico y sinapínico, que mediante la deshidrogenación enzimática de los mismos, seguida de una reacción de polimerización, forman la lignina. Esta reacción de polimerización no está controlada enzimáticamente, por lo que los radicales libres pueden reaccionar unos con otros en una gran variedad de formas, lo que hace que la lignina no tenga una estructura única. Su síntesis se inicia inmediatamente que empieza a formarse la pared secundaria, avanzando desde la lámina media. De esta forma, tanto la pared primaria como la secundaria quedan impregnadas con esta sustancia rígida e hidrófoba que queda unida covalentemente a la matriz de polisacáridos, resultando una estructura muy fuerte y resistente a la degradación. Por esto, tanto la estructura como la composición química, responden a la función biológica que desempeñan en las plantas: Asegurar la protección contra la humedad y los agentes atmosféricos y actuar como agente aglomerante de las fibras (VAZQUEZ, D. y col. 1989).

La lignina se encuentra presente fundamentalmente en la lámina media de las paredes primaria y secundaria de las células. La mayor parte de la lignina se encuentra en la pared secundaria, y está constituida por unidades con estructura **syringil y guayacil** (NOUGAR'EDE, A. 1969) (BARCELO, J. y col. 1992).

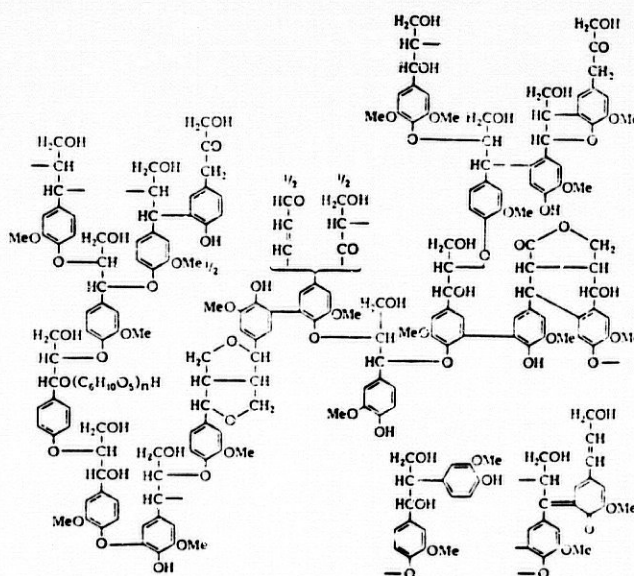


FIGURA N°10: Posible estructura de la Lignina (BARCELO, J. y col. 1992)

En el estudio de la composición de la madera de roble y su influencia en los procesos de envejecimiento de bebidas alcohólicas PUECH, J.L. (1987) pone de manifiesto que los porcentajes de grupos metoxilos (que representan a la lignina) varían desde el 2,5 al 5,8 por cien de la cantidad total presente en la madera (Tabla 5). Estos resultados pueden explicarse por el hecho de que la lignina de la madera está constituida por dos fracciones:

- Una fracción "gel", que representa a la mayoría de la lignina. Esta, se encuentra reticulada y es totalmente insoluble.

- Una fracción "sol", cuya masa molecular es baja y es parcialmente soluble en determinados disolventes.

Esta fracción es solubilizada a temperatura ambiente y comúnmente se le denomina "Lignina de Brauns". Esta fracción sol, es la que pasa en solución a los aguardientes.

Además, el contenido en ligninas estará en función no solo de la especie vegetal, en este caso el roble, sino de las condiciones en que se da su biosíntesis, como puede ser la variación de los contenidos en función de la posición de la madera en el tronco (SAKAKIBARA, A. y col. 1987). Estas variaciones se aprecian especialmente, por el bajo contenido en la madera del corazón en relación a la albura, que podría traducirse en la existencia de reacciones de condensación entre ligninas desde la formación de la madera de corazón.

- **Taninos.** Se encuentran entre un 8-15 %. El término tanino, se empleó por primera vez en 1796 para denominar ciertas sustancias presentes en extractos vegetales, capaces de combinarse con proteínas de la piel animal, evitando su putrefacción y convirtiéndola en cuero. De acuerdo con esta definición, tanino es una sustancia detectable cuantitativamente mediante un ensayo de tanificación (ensayo "goldbeater's skin") y también por su absorción sobre un polvo de piel estándar. Esta definición, excluye sustancias fenólicas más sencillas, frecuentemente presentes junto a los taninos, como el ácido gálico, catequinas y ácido clorogénico, aunque estos pueden, en determinadas condiciones, dar precipitados con la gelatina, y ser parcialmente retenidos por el polvo de piel.

La mayoría de los taninos verdaderos, tienen pesos moleculares que oscilan entre los 1000 y los 5000 aproximadamente. Muchos taninos, aparecen en forma de heterósidos como la glucogalina (glucosa-Acido Gálico). Sin embargo, esta definición o visión de los taninos, aunque sea esencialmente práctica, está algo anticuada y puede ser arbitraria; muchas evidencias circunstanciales indican que las propiedades características de los taninos derivan de la acumulación del conjunto de una molécula de tamaño moderado y con número sustancial de grupos fenólicos, muchos de los cuales están relacionados con la orientación o-dihidroxi y o-trihidroxi en el anillo fenilo.

Los taninos, suelen dividirse en dos grandes grupos:

- **Taninos Hidrolizables:** Pueden ser hidrolizados por ácidos o enzimas como la tanasa. Están constituidos por varias moléculas de ácidos fenólicos como son el ácido gálico y el elágico. Estos pueden encontrarse unidos mediante un enlace éster a una molécula de glucosa. Estos taninos se denominan primeramente pirogálicos, debido a que, por destilación seca, el ácido gálico y compuestos similares se convierten en pirogalol. Pueden establecerse dos tipos fundamentales de taninos hidrolizables, derivados respectivamente del ácido gálico y del elágico (que es un dépsido del gálico). Estos grupos, se denominan galitaninos y elagitaninos respectivamente (KLAGES, F. 1968).

- **Taninos condensados:** Estos comprenden el resto de los taninos. Se caracterizan porque sus moléculas son más resistentes a la ruptura que las de los taninos hidrolizables. Parecen ser los intermediarios en la síntesis de las catequinas y los flavan-3,4-dioles. Están, por tanto, relacionados con los pigmentos flavonoides. Mediante tratamiento con ácidos o enzimas, pueden ser descompuestos en productos rojos e insolubles llamados flobafenos. Por destilación seca, dan el catecol, por lo que estos taninos reciben el nombre de taninos catéquicos o catecol-taninos.

- **Pseudotaninos** son compuestos de menor peso molecular que los taninos, y que no dan positivo el ensayo de la piel.

Los taninos están ampliamente distribuidos en el reino vegetal, encontrándose fundamentalmente en células muertas o enfermas.

En el caso del roble, los taninos que encontramos mayoritariamente, son los hidrolizables, donde los elementos base son el ácido gálico y el ácido elágico (CHEN, C.L., 1970; SEIKEL, M.K. y col. 1971).

Conclusiones similares fueron las obtenidas por HASLAM, E. (1979), detectando además la presencia de compuestos tánicos de la serie de los elagitaninos como la castalagina, castalina, vescalina y vescalagina.

Taninos y lignina, juegan un papel fundamental en el transcurso de la conservación de aguardientes en madera de roble.

Así, PUECH, J.L. (1987; 1984) muestra los resultados obtenidos en el estudio de diferentes maderas de roble, valores que se recogen en la siguiente tabla (TABLA N°5).

Los contenidos de estas maderas en lignina o más exactamente en metoxilos, varían de 53,3 a 62,2 mg por gramo de madera seca. Sin embargo, como puede comprobarse, existe una heterogeneidad en cuanto a la composición de las maderas en taninos. Según diversos autores, estos valores fluctúan entre los 80 y los 154 mg por gramo de madera seca, lo que pone nuevamente de manifiesto que no solamente influye la especie de roble, sino también la región de origen de dicha madera, e incluso, en una misma zona, según la insolación que tenga o el tratamiento que sufra el bosque, puede influir notablemente sobre la calidad y la composición de dicha madera.

Profundizando en este aspecto, SCALABERT, A. y col. (1986) realizaron un estudio sobre el *Quercus rubra*, y el *Quercus robur*, con objeto de ver las diferencias de composición entre la madera de corazón y la corteza. Los resultados aparecen reflejados en la Tabla 6. Puede apreciarse que en efecto, la madera de roble, independientemente de la especie considerada, es mucho más rica en taninos hidrolizables que en condensados. Por otra parte, el contenido de los primeros varía según la especie y la zona de madera con la que se esté tratando.

Tipo de madera de roble	OCH ₃	Lignina	Taninos
Roble de Tronçais	53.8	289	135
	58.6	315	96
	57.1	307	84
Roble de Limousin	60.1	322	73
	53.6	288	154
	62.3	334	89
Roble de Gascogne	55.9	300	111
	55.7	299	153
	59.9	322	120
	54.3	291	105
	53.3	286	150
	54.8	294	80
Roble de Bulgaria	55.7	299	82
	55.9	300	79
Roble de Rusia	58.6	315	105
Roble Blanco Americano	62.6	336	39

(*en mg por gramo de madera seca)

TABLA N°5: Contenido en Metoxilos, Lignina y Taninos en función de los diferentes tipos de roble (PUECH, J.L. 1984; 1987).

	Q. Rubra	Quercus Robur	
	(corazón)	(corazón)	(corteza)
Polifenoles Totales * (Folin-Cicoalteau)	34.6	65.7	25.2
Taninos Condensados * (Flavonoides)			
Butanol, HCl	0.2	0.3	2.3
Vainillina, HCl	0.3	0.3	7.3
Taninos Hidrolizables (Elágicos)	5.3	75.4	9.5

*: Expresado en mg/g de madera seca.

TABLA N°6: Comparación del contenido en taninos condensados e hidrolizables de distintas maderas de roble (SCALABERT, A. y col. 1986).

Tras analizar los extractos mediante una técnica de Cromatografía Líquida de Alta Eficacia, estos autores han podido determinar que el ácido gálico es más abundante en los extractos de *Quercus rubra*, mientras que en el caso del *Quercus robur* y *Quercus petraea*, es el ácido elágico el que se encuentra en mayor proporción.

Por otra parte, mientras que los monómeros que forman los taninos son más o menos conocidos, la naturaleza y composición de los oligómeros y polímeros es aún bastante incierta. HALSAM, E. y col. (1985) ponen de manifiesto, basándose en las características filogenéticas del roble, que este, forma parte de un pequeño grupo de angiospermas, capaces de sintetizar y polimerizar los esteres gálicos y hexa-hidroxidifenólicos. Parece que de forma sistemática, el metabolismo de todos estos vegetales, se orienta hacia la elaboración de productos terminales reticulados y de elevada masa molecular y no hacia la acumulación de compuestos poco condensados. De todas maneras, la formación de estos complejos, entrañará la formación de enlaces rígidos entre las moléculas, que

afectará tanto a la libre rotación de las mismas como a las características conformacionales que puedan presentar. Esto afectará a la facilidad con la que estos taninos puedan extraerse por medio de solventes, lo que condicionará no solo algunas propiedades químicas de la madera, sino también algunas físico-químicas tales como su permeabilidad o la accesibilidad a solventes, lo que será un aspecto fundamental en el proceso de envejecimiento de bebidas alcohólicas en madera de roble (MONTIES, B. 1987).

A modo de resumen puede apreciarse en el siguiente diagrama de sectores la composición química de la madera de roble referida a los elementos mayoritarios (celulosa, hemicelulosas, lignina y taninos) y sus proporciones dentro de la misma.

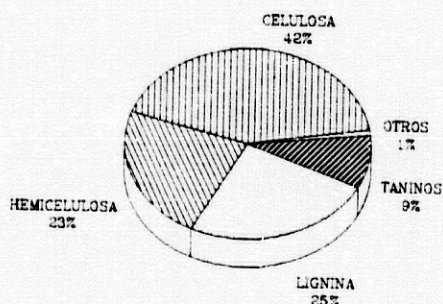


FIGURA N°11: Composición de la madera de roble.

- **Aldehídos Benzoicos y Cinámicos:** Otro grupo de compuestos presentes en la madera de roble, son unos derivados polifenólicos constituidos por cuatro aldehídos: Vainillina, syringaldehído, coniferaldehído y sinapaldehído, que se extraen tanto del corazón como de la albura (SEIKEL, M.K. y col. 1971). Ya en 1957, la existencia de los aldehídos benzoicos, vainillina y syringaldehído había sido puesta de manifiesto por PEARL, I.A. y col. (1957), que tras comparar seis especies de roble diferentes, observaron la existencia de diferencias interespecíficas en función a los contenidos y relaciones syringaldehído/vainillina. Por otra parte, la existencia de los dos aldehídos hidroxicinámicos, coniferaldehído y sinapaldehído, fue establecida sin ambigüedad por BLACK, R.A. y col. en 1953.

La presencia de este tipo de aldehídos en los vinos y aguardientes envejecidos, se ha atribuido sistemáticamente a la cesión que se lleva a cabo por parte de la madera durante el envejecimiento, y como consecuencia de los procesos tecnológicos previos a los que esta había sido sometida. Sin embargo, ha podido demostrarse, al menos en el caso de la madera de álamo, secada simplemente al aire, que los cuatro aldehídos fenólicos existen en la madera antes incluso de cualquier tipo de tratamiento tecnológico, y que pueden ser reducidos hasta sus formas de alcoholes bencílicos y cinámicos correspondientes, con ayuda de un reductor como el borohidruro sódico (LAPIERRE, C. y col. 1983). Es muy posible que la misma situación se produzca en el caso de la madera de roble.

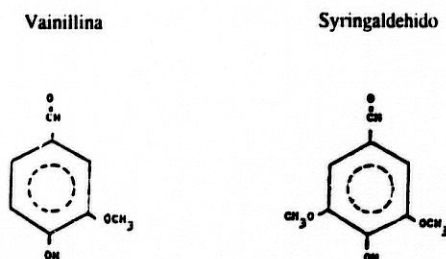


FIGURA N°12: Moléculas de vainillina y syringaldehído.

MONTIES, B. (1987) analizó la madera del corazón de *Quercus robur* (roble pedunculado), y pudo observar que la hidrólisis alcalina de los residuos parietales, libera unas cantidades de vainillina y syringaldehído muy significativamente superiores (de 2 a 20 veces) a aquellas que fueron extraídos simplemente con la ayuda de solventes neutros tales como la mezcla de etanol-agua al 55 por 100. Resultados análogos han sido obtenidos tras el estudio de otras maderas como las de álamo y de *Quercus sessilis*, ya secadas. La existencia de dos compartimentos, de aldehídos, los aldehídos extraíbles, y por tanto libres de enlaces covalentes con las paredes (benzoicos), y de aldehídos unidos a compuestos parietales, mediante un tipo de asociación que puede ser destruidos en un medio alcalino (cinámicos), fue ya sugerida por GUYMON, J.F. y col. (1968) en el caso de la madera de roble.

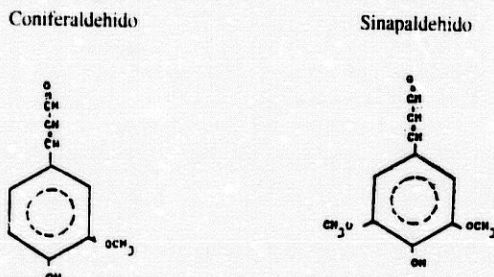


FIGURA N°13: Estructuras del coniferaldehído y sinapaldehído.

- **Ácidos Benzoicos y Cinámicos:** La existencia de ácidos benzoicos, vanílico y syringico, así como el ácido ferúlico, fue también puesta de manifiesto por PEARL, I.A. y col. (1957), que observaron diferencias muy significativas en cuanto al contenido de los mismos entre las seis especies de robles comparados. La existencia entre los extractos de ésteres correspondientes a estos ácidos ha sido mencionada por SEIKEL, M.K. y col. (1971), mientras que CHEN, C.L., (1970) detecta la existencia de ferulato de tetracosilo en los extractos etanólicos del corazón del roble. La presencia de este último tipo de éster, podría ser indicativo de un proceso de suberificación patológica en el roble.

- **Cumarinas:** La presencia de escopoletina, estructuralmente próxima al ácido ferúlico, fue aportada por SEIKEL, M.K. y col. (1971), que la encontraron solamente en la madera del corazón de roble.

El análisis por espectrofluorimetría permite poner de manifiesto de una manera fácil los distintos tipos de cumarinas presentes en la madera de roble, como son la esculina, umbeliferona, escopoletina y 4-metil umbeliferona, así como su cuantificación, encontrándose en concentraciones del orden de los nanogramos o picogramos.

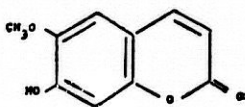


FIGURA 14: Estructura de la escopoletina.

- **Quinonas:** Al igual que en el caso de las cumarinas, las quinonas y en concreto la 2,6-dimetoxibenzoquinona fueron puestas en evidencia por primera vez por SEIKEL, M.K. y col. (1971). Esta solo fue encontrada en la madera del corazón de roble de una manera notable. La presencia de esta quinona podría ser indicativo de la existencia de unas reacciones de degradación peroxidásica de materias de origen lignario del tipo del syringilo y el lionosido, las cuales fueron confirmadas por STEELINK, C., (1972).

II.4. - TECNOLOGIA DE LAS BARRICAS DE ROBLE Y CALIDAD DE LOS BRANDIES.

Numerosos trabajos han portado sobre el papel que tiene el proceso tecnológico de fabricación de un barril sobre la calidad final del aguardiente en él contenido. Así, NOMDEDEU, L. y col. (1988), estudian la influencia que ejerce el proceso de quemado que sufre la cara interna del barril durante el cintrado, en la calidad de los vinos de Médoc. La formación de sustancias resultantes de la degradación térmica de los precursores de la madera en el curso de la fabricación de los barriles, ha sido confirmada en diversos trabajos de investigación. En este sentido, MONTIES, B. (1987) y PUECH, J.L. (1988), han establecido sin ambigüedad la presencia en la madera de roble de los aldehídos benzoicos (vainillina y syringaldehído) y de los cinámicos (coniferaldehído y sinapaldehído). La presencia de estos aldehídos en las bebidas alcohólicas se explica por la extracción que sufren los mismos por parte del aguardiente durante el proceso de envejecimiento en el barril (PUECH, J.L. 1985).

A. - EL TRATAMIENTO TECNOLÓGICO DE LA MADERA

La madera empleada en tonelería para la fabricación de toneles, ha de ser sometida a una serie de tratamientos mecánicos y físicos para su correcta utilización.

Entre estos tratamientos, se encuentra la obtención de las duelas y su posterior secado, bien al aire libre, o por calor seco.

La fabricación del barril pasa por una serie de etapas entre las que se incluye el quemado de la cara interna de las barricas y el calentamiento de la barrica preformada en una estufa o brasero.

A.1. - Construcción del barril

La fabricación de barriles y toneles para el almacenamiento de alimentos y bebidas, es muy antigua. Plinio, atribuye su invención a los galos, de quienes afirma, que construían barriles uniendo tablillas de madera de encina o roble encorvadas y sujetas con ramas flexibles o mimbres. En todas las épocas conocidas se han construido, y actualmente se siguen construyendo este tipo de recipientes de la misma forma, e incluso puede decirse que el sistema de fabricación es en lo esencial, el mismo.

En la construcción de una barrica, todos y cada uno de los pasos seguidos son de una gran trascendencia, ya que repercutirán en un sentido u otro sobre las características de la madera y por tanto sobre la calidad de la bebida con la que esté en contacto.

Podría decirse que la construcción de los barriles se inicia con la tala de los árboles. No todos los robles servirán para obtener a partir de ellos las duelas empleadas en tonelería, sino solo aquellos que hayan alcanzado un nivel de desarrollo adecuado y que posean un considerable volumen de duramen (WIESENTHAL, M. 1987). Para MARSTELLER, B. (1992) el roble empleado debe de tener entre los 70 y los 150 años, ya que estos son los que mejores tablas proporcionan.

Al llegar la madera a los trabajadores del taller de tonelería, estos procederán, tras un estudio previo para el máximo aprovechamiento de los troncos, a la obtención de las duelas mediante hendido o serrado. A continuación se procede al corte y moldeo de las mismas: Las duelas se descantonan o desbastan, se raspan, se vacían con la raspeta y se igualan de grueso, dándoles finalmente la forma o bojo.

Tras la clasificación de las mismas, se entallarán con la sierra y las llevan a la zona de secado o secadero para someterlas a un proceso de desecación, generalmente al aire libre que suele durar meses o incluso años (WIESENTHAL, M. 1987).

Preparados así todos los elementos que han de formar parte del tonel, ya puede procederse a la construcción del mismo.

A partir de este momento, el proceso de construcción del casco puede dividirse en varias fases.

- **Armado o montaje del casco:** Lo que se necesita para armar el casco son cuatro aros de hierro, dos de bojo o vientre y dos de jable o boca, que sirven para levantar el casco y comprobar que todas las duelas tienen las dimensiones precisas. El tonelero toma un aro de boca y manteniéndolo horizontal con una mano, y auxiliándose con un ayudante, va colocando duelas en el interior del aro, unas al lado de las otras, hasta contemplar el número de ellas que debe de formar el tonel. La última entrará como es natural, forzada, y cuando esté bien encajada, se sostendrán todas mutuamente. El casco tiene en ese instante una forma tronco-cónica, con la base mayor apoyada sobre el suelo, quedando en esta base las puntas de las duelas separadas y abiertas en forma de estrella. A continuación, el operario toma un aro de vientre, que entrará sin dificultad hasta que quede apoyado en las duelas paralelamente al aro superior. Los aros se van golpeando sucesivamente en distintos puntos de su circunferencia, dando vueltas alrededor del casco, siempre en el mismo sentido (ENCICLOPEDIA UNIVERSAL ESPAÑA CALPE).

- **Curvado al fuego:** Una vez armado el casco, es necesario realizar el curvado de las duelas. Para ello, se coloca el casco sobre un brasero de virutas. El fuego que esta proporcionan, suavizan la madera y la hacen más flexible. Cuando se juzga que el calor ha actuado lo suficiente, se aplica el cabrestante o el gato de armar, cuya cuerda pasa por el exterior del casco. A medida que se van dando vueltas al husillo o torno del gato, las duelas se van aproximando unas a otras, y cuando ya se puede introducir a su alrededor el aro de boca, se suspende la maniobra del gato. Posteriormente se colocará el otro aro de vientre.

- **Rascado y pulido:** Cuando la barrica está ya fría, se lleva al banco de cercenar, donde se repasa y se raspa

la superficie interior. En el mismo banco se igualan las cabezas de las duelas y se cortan en bisel, fleteándolas para que la madera quede explayada entre su borde exterior y la ranura donde se insertan los fondos.

- **Preparación de los fondos:** Los fondos pueden estar formados por varias piezas (chanteles, areles, luengos y mediano). Una vez unidas, se colocan en las hendideras o jables, quitando previamente el aro de boca y aflojando el de vientre. Si las tablas que componen el fondo no están unidas o enclavijadas, se empieza por colocar las dos piezas laterales, encajándolas bien en sus ranuras y haciendo lo mismo con las contiguas, dejando para el final la tabla llave. Posteriormente se colocan los aros como estaban. Por último se perfora la boca que servirá para llenar y vaciar el barril.

- **Acabado y pruebas de solidez y estanqueidad:** Por último se limpia el tonel en su interior y se procede a efectuar las pruebas de estanqueidad, para lo cual se llena la bota de agua a punto de ebullición, observando si existe alguna pérdida. Este agua se remueve, para que al vaciarlo puedan eliminarse todas las impurezas.

A continuación veremos con más detalle los principales pasos de la construcción de las barricas, y como pueden influir estos tanto en las propiedades físicas y mecánicas como en la composición química de la madera.

A.2.- Obtención de las duelas

Se denomina duela a cada una de las tablas de madera que forman parte de las paredes curvas de los toneles, cubas y barriles.

Esta duelas, son obtenidas a partir de los troncos de las distintas especies de roble, siguiendo fundamentalmente dos técnicas, que son la de hendido y la de serrado. Lo que si es cierto, es que ya se piense obtener por uno u otro método, es fundamental realizar previamente un estudio de aprovechamiento del tronco del árbol, en función de sus dimensiones y de las duelas que se quieran obtener de él.

La técnica de hendido consiste en la obtención de las duelas con ayuda de un punzón, que entra longitudinalmente en la pieza de madera, desgajándola en dos trozos. También suelen emplearse cuñas. La ventaja que presenta esta técnica es que se respetan al máximo las fibras de la madera, por lo que disminuye sensiblemente el riesgo de encontrar barricas que tengan pérdidas. Es decir, se asegura la estanqueidad. La manera de obtener las duelas por hendido o desgajado, es de la siguiente forma: Después de la tala de los árboles, una vez que estos han sido apeados, se cortan transversalmente en trozos, ajustados a la longitud de las duelas que se pretendan sacar de él. En esta operación, no hay inconveniente en utilizar la sierra. Obtenidos así varios trozos, se procede al rajado o desgajado de los mismos, para lo cual, puestos horizontalmente en el suelo, se les va dando vueltas, buscando rajaduras naturales en la madera. Si existe alguna, se introduce una cuña y se golpea sobre ella con un macho para iniciar la rajadura, procurando dirigir esta desde la superficie al centro o corazón del tronco, colocando varias cuñas detrás de la primera a medida que se va ensanchando la grieta formada, precediéndose así simultáneamente por ambos extremos y aproximándose al centro hasta que el trozo se ha separado en dos pedazos sensiblemente iguales según un plano diametral. Esta misma operación se repite con cada uno de los trozos obtenidos, procurando siempre dirigir el desgaje en sentido radial, y hasta obtener el número de duelas que se tenía previsto (ENCICLOPEDIA UNIVERSAL ESPASA CALPE).

Sin embargo, presentan un inconveniente y es que acarrea importante pérdidas de madera, ya que a partir de un tronco de un metro cúbico, se obtienen las piezas necesarias para la fabricación de tan solo dos barricas.

La técnica de serrado, se sirve de una sierra (que puede ser normal o de tipo cilíndrico) para la obtención de las duelas. Se caracteriza por ser un método rápido y rentable, aprovechándose al máximo la madera que constituye el tronco a emplear. Pero como contrapartida tiene que los radios medulares no siempre son paralelos a la cara de la duela, ni tampoco se respetan las fibras de la madera, por lo que no podrá asegurarse la estanqueidad ulterior de la misma (ARTAJONA SERRANO, J. 1991).

Las tablas para duelas ofrecen al exterior varios signos para poder apreciar su calidad. Una buena duela, ya sea obtenida por hendido o por serrado, debe de tener un olor franco, característico de la madera con la que está hecha, en este caso roble; no debe de contener demasiada albura; carecer en absoluto de señales de putrefacción y de surcos de gusanos; su temperatura debe de ser normal, y no presentar betas de colores muy diferentes.

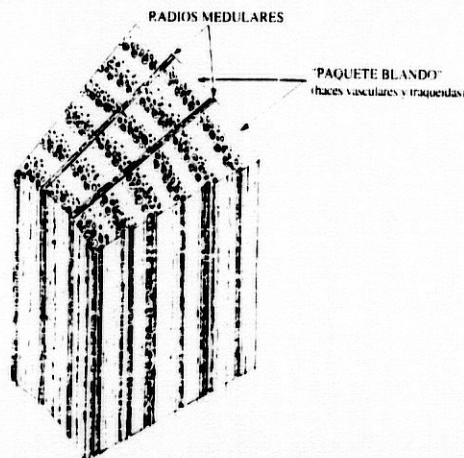


FIGURA N°15: Esquema de la ubicación de un radio medular en la duela según sea el corte (RUIZ HERNANDEZ, M. 1994).

Una vez obtenidas las duelas, estas deben de ser labradas y darles la forma adecuada con ayuda de la *doladera* y de la *plana*, que son instrumentos con una hoja muy afilada que sirven para dar forma a las duelas.

Sin embargo, las diferencias entre las duelas obtenidas por hendido o por aserrado no se quedan tan solo en el carácter de estanqueidad que proporcionen al barril, o en que permitan aprovechar mas o menos el tronco para la obtención de un mayor o menor número de duelas de madera, sino que parece ejercer una cierta influencia sobre las características organolépticas que puedan adquirir los vinos o aguardientes que se críen o envejezcan en los barriles de roble construidas con ellas.

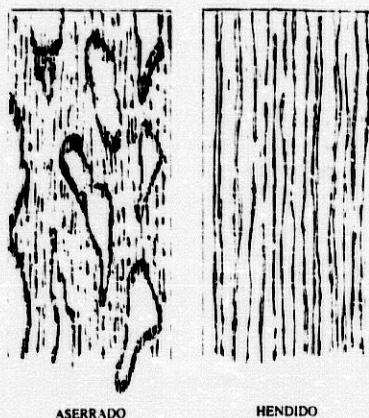


FIGURA N°16: Aspecto exterior de una duela según el modo de obtención (RUIZ HERNANDEZ, M. 1994).

Así, NAUDIN, R. (1986) pone en evidencia que para dos muestras de un mismo vino de Borgoña de la cosecha de 1978, una de ellas criada en barriles cuyas duelas habían sido obtenidas por hendido y la otra criada en barriles con duelas serradas, tras una primera degustación, el vino de duelas hendidas había sido mejor puntuado que el conservado en barriles de duelas aserradas. Sin embargo, en sucesivas degustaciones llevadas a cabo a lo largo del transcurso de la crianza, esta tendencia se invierte, es decir, el lote aserrado, sufre una progresión, siendo generalmente puntuado por encima del lote hendido, que sufre una regresión. Esto parece deberse (según este autor) a que en la primera degustación el lote serrado presenta un carácter "boisé" (enmaderado) demasiado acentuado, comunicando a la bebida una astringencia demasiado alta, pero que sufre una disminución durante el transcurso de la crianza. En el momento de ser embotellados, los dos lotes (hendido y aserrado) son bastante similares. La calidad de madera es siempre más notable en el vino contenido en barriles de duelas serradas.

Repitiendo este ensayo con un vino de la cosecha del 1979, el jurado volvió a preferir siempre el lote envejecido en barriles de duelas serradas sobre el de duelas hendidas. Sin embargo una vez acabada la crianza y tras ser embotellados, los dos lotes están muy próximos el uno del otro.

Globalmente, el lote serrado ha sido preferido al lote hendido, aunque es necesario resaltar que estas diferencias detectadas son muy pequeñas.

Por tanto para NAUDIN, R. con todo esto, solo puede decirse que la obtención de duelas por serrado de la madera, en los casos estudiados, no es un factor desfavorable para la calidad de los vinos y aguardientes.

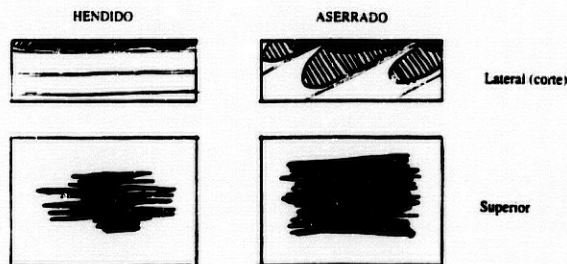


FIGURA N°17: Esquema de impregnación del vino (RUIZ HERNANDEZ, M. 1994).

A.3.- El secado de la madera

La tonelería es todavía una actividad artesanal, en la cual el empirismo secular ha sabido optimizar cada una de las etapas de fabricación. El secado de la madera es una de estas etapas y, sin duda alguna tiene una gran

importancia, puesto que según se realice, se verán modificadas más o menos, las propiedades físicas y químicas de la misma.

La resistencia mecánica de los barriles, supone que el grado de humedad de la madera está en equilibrio con su medio ambiente, que suele ser del 14 al 18 por ciento en las regiones occidentales templadas.

La utilización de la madera en tonelería, debe de ir precedida de un proceso de secado. En efecto, la madera verde, recién obtenida, no puede ser utilizada en su estado, para la fabricación de barricas, ya que en el momento de su recepción, su contenido en agua oscila entre un 40 y un 60 por ciento de agua, y los compuestos extraíbles que contiene, son en general, difícilmente compatibles con el objeto de mejorar la calidad del vino y aguardientes (NIVAS, N., y GLORIES, Y., 1993).

El modo de secado y la elección de la madera de roble, constituyen los dos primeros parámetros sobre los cuales el fabricante puede decidir. Ambas elecciones tienen un impacto muy significativo sobre la evolución de la bebida alcohólica que vaya a contener (PONTALLIER, P., 1981).

Parece por tanto necesario precisar los fenómenos implicados en el secado, así como su análisis detallado, con el fin de comprender mejor esta operación fundamental en tonelería.

El secado de la madera puede llevarse a cabo mediante dos métodos:

- a.- Secado natural.
- b.- Secado artificial.

a.- SECADO NATURAL

El secado Natural se inicia tras la tala del roble y la obtención de las piezas de madera, que se extraen a partir del tronco, siguiendo el sentido longitudinal, y desde el corazón hasta la albura. Una vez obtenidos los maderos, estos se apilan al aire libre dejándolos en estas condiciones, durante un tiempo mínimo de tres años. El secado natural conduce a obtener una madera considerada como seca cuando su grado de humedad oscila entre el 3 y el 15 por ciento. Se estima que la duración del secado es de un año por centímetro de espesor, período durante el cual se producirán modificaciones en la composición química y un "lavado" de los taninos (PUECH, J.L., 1987).

La desecación de las duelas mediante la técnica natural, se realiza, como ya hemos comentado apilando las duelas unas encima de las otras, a una distancia suficiente del suelo (25 o 30 cm) con objeto de evitar que estas tomen la humedad del mismo, y dejando entre cada duela el espacio suficiente como para que el aire pueda circular entre ellas. También se deja un espacio entre dos pilas inmediatas, para poder andar entre ellas. Esto permitirá cambiar de sitio los maderos de las pilas para que las condiciones de secado, sean sensiblemente iguales para todos ellos. También es aconsejable "removerlas", de modo que las duelas de abajo se pongan encima y las del centro de la pila en los costados. Los lugares donde se efectúa esta desecación, es aconsejable que estén sobre un terreno inclinado, para que las aguas no puedan quedarse bajo las pilas de madera.

La madera de roble, expuesta al aire libre sufre a lo largo del tiempo, como hemos dicho una pérdida importante de agua constitutiva. Si en el momento de su recepción contiene alrededor del 60 % de agua, cuando el fabricante considera que está seca, la humedad residual alcanza un valor del 12 %. Sin embargo, los primeros milímetros de la madera expuestos a la intemperie, presentan una humedad muy heterogénea y subordinada completamente a las condiciones climatológicas del momento. Así pues, las lluvias eventuales, pueden, al final del secado rehumidificar la capa exterior hasta 5 o 10 milímetros de profundidad. Por esta razón, se debe de conservar durante un tiempo determinado en un local muy aireado y con una humedad relativa adecuada. Por otro lado, hay que tener en cuenta, que un secado excesivo (ya sea mediante el secado natural como artificial) quita elasticidad a la madera y la hace más quebradiza, lo cual puede ser un grave inconveniente para determinados trabajos, y entre ellos los de tonelería, donde la madera es sometida a fuertes tensiones.

Durante el transcurso de este período, se dan una serie de fenómenos sobre la madera, que son de una gran importancia:

1º.- Lavado de la madera por las aguas de lluvia, lo que entraña una disminución total de los taninos y otras sustancias amargas indeseables que, de otra forma dañarían la calidad del vino. Este proceso se ve claramente favorecido por la acción de la radiación ultravioleta solar. Por tanto, durante su conservación a la intemperie, el agua de lluvia asegura un lavado intenso de la madera. No obstante, esta operación depende del índice de hidratación natural de la misma. Las fibras de la madera deben de estar lo suficientemente infladas como para asegurar la penetración del agua al interior de los tejidos y permitir su posterior salida. Cuanto menor es la densidad de la madera, mayor es la eficacia del lavado. Esto ha sido comprobado por NIVAS, N., y GLORIES, Y. (1993) tras una experiencia en la que después de tratar superficialmente una rodaja de madera fresca durante 3 semanas a 20°C en presencia de sulfato sódico para absorber el exceso de humedad, se obtuvieron dos categorías de madera fresca: Una de grano fino y otra de grano suelto, que fueron situadas en dos recipientes distintos, uno con una humedad relativa del 95% y el otro era una estufa a 50°C, durante uno y dos días. Tras una maceración durante 5 días en una mezcla de metanol-agua-acetona, se determinó el contenido de fenoles totales mediante la reacción de Folin-Cicolteau. De esta forma, puede verse la influencia del modo de secado sobre la extractibilidad de los fenoles totales.

A la vista de esto, puede deducirse por tanto, que a lo largo del secado, la pérdida de compuestos fenólicos por lavado es importante en los primeros meses. Posteriormente, cuando la humedad de la madera desciende lo suficiente, la pérdida de polifenoles disminuye considerablemente. En efecto, cuanto más avanzado es el secado, menor es la capacidad del agua de lluvia para extraer constituyentes parietales de la madera.

Conservación de las muestras	Granos finos	Granos sueltos
95% Hidrometría (2 días)	72%	98%
95% " (1 día)	60%	98%
Estufa a 50° C (2 días)	25%	34%
Estufa a 50° C (1 día)	26%	42%

TABLA N°7: Influencia del modo de secado sobre la extractibilidad de fenoles totales (NIVAS,N. y col. 1993).

Además, gracias a la microscopía electrónica, ha podido observarse una cierta contracción de las fibras, y por tanto una menor aptitud para ceder sus constituyentes, que se encuentran atrapados dentro de los tejidos. Esto explica que una madera rica en polifenoles, pueda tener un índice de extracción pequeño.

2º. - Una serie de reacciones bioquímicas como pueden ser hidrólisis y oxidaciones provocadas por la acción conjugada de enzimas de la madera verde y enzimas con actividad estearásica exocelular secretadas por microorganismos que se desarrollan sobre ella como son hongos del tipo de los ascomicetos, eventualmente basidiomicetos y en ocasiones también bacterias (JOSEPH,E. et MARCHE,M., 1972 ; MARCHE,M. et JOSEPH,E., 1985). Este tipo de reacciones bioquímicas se ven favorecidas por todos los mecanismos físicos asociados a las lluvias y las variaciones de temperatura. Las enzimas que intervienen en estos procesos son fundamentalmente de dos tipos:

- Glucosidasas, que son hidrolasas, responsables de las reacciones hidrolíticas.
- Oxidasas, que catalizan las reacciones de oxidación.

La razón de ser de este tipo de enzimas de origen fúngico, es que esos hongos (cuyas esporas llegan a la madera con ayuda del aire), utilizan como fuente de carbono las osas libres de la madera, especialmente la glucosa, que constituye la base estructural de los taninos gálicos y elágicos. La actuación de estas enzimas, conducirán a una serie de reacciones de condensación y polimerización de los taninos de la madera, así como a procesos degradativos de la estructura de la lignina, lo que dará lugar a una modificación notable del perfil polifenólico de dicha madera.

Por otra parte, NIVAS,N., y GLORIES,Y. (1993) han podido comprobar la disminución o incluso desaparición de una fracción de azúcares libres, proceso que puede ser disminuido o atenuado por la liberalización de glucosa unida a elementos de tipo fenólico (cumarinas y taninos hidrolizables) por destrucción de las estructuras fenólicas heterosídicas de la madera, liberando los correspondiente aglicones.

AZUCARES	MADERA VERDE	MADERA DESPUÉS DEL SECADO NATURAL
Ramnosa	0	100
Arabinosa	300	200
Galactosa	100	0
Glucosa	510	390
Manosa	0	0
Xilosa	200	100
Total	1.110	790

* Los resultados se expresan en mg/Kg

TABLA N°8 : Influencia del secado sobre la composición oxidásica de las fracciones fenólicas de la madera (NIVAS,N. y col. 1993).

Precisamente mediante la pérdida de fracciones osídicas, ciertas moléculas de la madera se transforman en "residuos", de peso molecular más bajo y que poseen propiedades organolépticas diferentes, como pueden ser una disminución de la astringencia y del sabor amargo. La desaparición de la mayor parte de los heterosidos de cumarinas (aesculina, escopolina, etc.), junto con la aparición de aglicones relativamente neutros desde un punto de vista gustativo (aesculetina, escopoletina, etc.), son un ejemplo de ello.

Puede decirse pues, que la actividad enzimática en el trascurso del secado de la madera al aire libre, tiene dos efectos sobre las cualidades organolépticas de vinos y aguardientes criados y envejecidos en barricas (Dpto. TÉCNICO DE TONELERIA MAGRENAN. 1993):

- Eliminar ciertos malos gustos (amargura, astringencia, etc.) de ciertos vinos jóvenes.
- Formación de compuestos inestables y oxidantes que contribuirán al envejecimiento.
- Cesión de taninos y otras sustancias de la madera, que mejoran las cualidades organolépticas de las bebidas alcohólicas en contacto con misma.

La degustación confirma que los vinos y aguardientes alojados en barricas provenientes de maderas secadas al aire libre, tienen un aroma de madera más fino y son más redondos en boca.

Por tanto, y a modo de resumen, tanto los procesos oxidativos como los hidrolíticos ya sean de origen químico como de origen enzimático, así como la influencia del agua de lluvia y de la radiación ultravioleta solar, conducen a una disminución en el contenido polifenólico de la madera, así como una modificación de sus estructuras químicas, caracterizadas por una polimerización y condensación con los polímeros de la pared celular (celulosa, lignina, etc.) (SHUYUN PENG, y col. 1991).

Como ya se ha comentado, el tiempo de secado natural al aire libre, es de un año por centímetro de espesor, por lo que piezas de 27-30 mm, que son normalmente las utilizadas por los toneleros, deberán permanecer unos tres años en las zonas de secado (ARTAJONA SERRANO, J. 1991). Algunos toneleros (Dpto. TECNICO DE TONELERIA MAGREÑAN, 1993) afirman que el tiempo mínimo de secado es de 18 meses para el roble francés y de tres años para el americano.

NAUDIN, R. (1986) compara mediante análisis sensorial varias muestras de vinos que habían sido envejecidos en barricas de roble cuyas duelas fueron sometidas a un proceso de secado natural durante distintos períodos de tiempo: Para uno de los lotes, las duelas de los barriles habían sido secadas durante 18 meses, mientras que para el segundo, lo fueron durante tres años. La apreciación organoléptica general, puso de manifiesto una clarísima preferencia por el lote que había sido almacenado en barriles cuya madera había sido secada durante tres años, en relación a la que desecó durante 18 meses. Esta diferencia disminuía a lo largo del transcurso de la crianza, pero el orden de preferencia quedaba siempre marcado, incluso hasta el momento en que el vino era embotellado. Es sobretodo la percepción olfativa, la que marca esa clara preferencia para el secado durante tres años.

La intensidad del carácter "boisé" (enmaderado) es idéntica para los dos lotes, pero la calidad del "boisé" es netamente mejor en el caso de los vinos conservados en barriles secados durante tres años. El vino del lote cuya madera fue secada durante 18 meses, aparece, durante el transcurso de todo el envejecimiento o crianza, menos redondeado y menos armonioso.

b.- SECADO ARTIFICIAL

El secado artificial suele llevarse a cabo introduciendo las tablas de madera de roble en estufas ventiladas o estufas de aire, a una temperatura de 40-60 ° C, durante un período de alrededor de un mes.

Por tanto, esta técnica tiene la ventaja de que permite disminuir considerablemente el tiempo de secado sin que se produzca una alteración de las cualidades mecánicas de la madera, además de que se evitan problemas de putrefacción que esta pudiera sufrir. Por último podemos decir, que para el industrial de este sector, esta técnica le supone un gran ahorro, pues le evita la necesidad de disponer de grandes almacenes donde conservar la madera que no podrá utilizarse hasta parados varios años, con el perjuicio económico que esto supone.

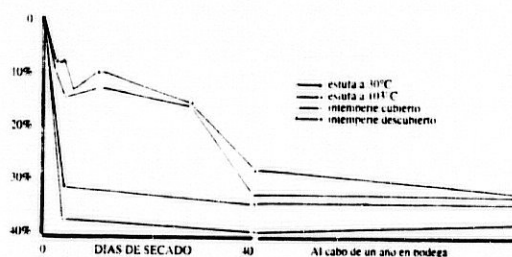


FIGURA N°18: Pérdidas de humedad en roble nuevo (RUIZ HERNANDEZ, M. 1994).

Sin embargo, el secado artificial con ayuda de estufas, tiene una notable incidencia sobre la evolución de los constituyentes de la madera, ya que la mayor parte de las reacciones que ocurren durante el secado natural, en este caso no tienen lugar.

En efecto, durante la desecación en estufa, solo se produce una deshumidificación de la madera. Pero tanto la pérdida de compuestos amargos y taninos por la acción de las aguas de lluvia, favorecida por la radiación ultravioleta solar, como la acción hidrolítica de las enzimas tanto de la de la madera verde como de la flora fúngica que pudiera estar presente sobre la misma, quedan totalmente inhibidas, por lo que también dejan de formarse unos compuestos y de perderse otros, que proporcionarían una mejora en las cualidades organolépticas y gustativas de esta (PONTALLIER, P. y col. 1982).

Por otro lado, si bien se dice que las cualidades mecánicas de la madera no suelen alterarse durante el secado artificial, ha podido verse que las duelas utilizadas demasiado rápidamente a la salida del secadero, corren el riesgo de partirse durante el proceso de combado como consecuencia del contenido de humedad entre la superficie y el centro de la madera, conllevando tensiones que facilitan la ruptura de las fibras. Además, la experiencia demuestra que, en la degustación, las barricas provenientes de las duelas secadas artificialmente, aportan un olor de madera nueva demasiado intenso, así como un carácter astringente en boca. Esto es debido a que la duela se seca en el interior, quedando las sustancias indeseables en el núcleo de la misma y sin posibilidad de ser eliminadas (Dpto. TÉCNICO DE TONELERIA MAGRENAN. 1993).

Sin embargo, dado lo elevado del precio de la madera y la impresionante inmovilización de capital que el secado natural durante al menos tres años conlleva, ha incitado a muchos en el sector de la tonelería a poner en práctica un sistema de "secado mixto" de las duelas, con lo que por un lado se obtienen los beneficios del secado natural y por otro la disminución del tiempo de secado de la madera.

NIVAS, N., y GLORIES, Y. (1993) han estudiado la influencia del sistema de secado sobre el contenido de ácidos fenólicos tras una maceración de madera de roble en una mezcla hidroalcohólica (5g de serrín en 20 ml de la mezcla MeOH/H₂O/HCOOH, 50/40/10, 96 h bajo nitrógeno con agitación magnética).

Los resultados obtenidos por estos autores se recogen en la tabla N^o9.

Por tanto, y a la vista de esto, desde un punto de vista analítico, el secado natural entraña un empobrecimiento de la madera en relación con el secado artificial. Sin embargo, las diferencias en el lavado y el descenso de la humedad de la madera, no son razones suficientes como para explicar las profundas modificaciones que sufre la madera. De hecho, hay una gran cantidad de factores que pueden influir.

	<u>Madera verde</u>	<u>Secado Natural</u>	<u>Secado Artificial</u>
Acido Gálico (mg/l)	144.0	64.0	98.0
Acido Elágico (mg/l)	72.0	58.0	70.0
Ind. Folin-Cicolteau	86	49	67

TABLA N^o9: Influencia del sistema de secado sobre el contenido de ácidos fenólicos (NIVAS, N. y col. 1993).

Así por ejemplo, PONTALLIER, P. y col. (1982) estudiaron la influencia del modo de secado de las duelas de madera de roble de distintas especies, constituyentes de las barricas, sobre los vinos tintos. Para estos autores, el secado de las estas, ejerce una influencia determinante sobre la aptitud de las barricas de conferir al vino un carácter "boisé" (enmaderado) apreciable. En el caso de la madera de roble de Allier secada naturalmente, el vino adquiere en algunos meses (tres o cuatro) un carácter enmaderado fuerte y un sensible sabor a vainilla. Estos vinos fueron los mejores puntuados en todas las degustaciones. Por contra, aquellas maderas de roble de Allier secados artificialmente, el carácter "boisé" es sensiblemente más agresivo, "verde", "polvoriento", a la vez que ligeramente resinoso.

Esta influencia de las condiciones de secado, determinantes para la madera de roble de Allier, parecen no ser tan decisivas en el caso del roble de Limousin. Cuando esta madera es secada naturalmente, aporta al vino una nota de madera menos intensa que la madera de Allier, a veces incluso muy discreta; un aroma a vainilla escasa y, en ocasiones una ligera amargura final. Con el secado artificial, el roble de Limousin aporta un ligero carácter "boisé", a veces al final y resulta ser más agradable. De hecho, los vinos criados en barricas de roble de Limousin secado artificialmente, son a menudo clasificados por delante de los que fueron envejecidos en barriles de roble de Limousin cuyas duelas habían sido secadas mediante el método natural. No se encuentra la misma uniformidad de resultados en el caso de la madera de Allier.

La incidencia tan notable del secado sobre estos dos tipos de madera de roble (de Allier y de Limousin) nos llama la atención sobre la composición en polifenoles tan diferente que puede haber entre ambas.

A.4.- El proceso del "Affranchissement" de las duelas ("LIBERACIÓN")

El término francés "*affranchissement*", empleado en tonelería hace referencia a un proceso de tratamiento de la madera, anterior a la construcción del barril, y que está encaminado a eliminar eventualmente las materias tánicas de carácter astringente así como principios olorosos desagradables que pudieran estar presentes en la misma y que pueden conferir malos olores y sabores al vino o a los aguardientes con los que posteriormente pudieran estar en contacto. Esta técnica no se suele emplear siempre; solo cuando existe la necesidad empírica de eliminar estas sustancias de la madera. Implica por tanto, un factor adicional de variación de la misma.

La técnica consiste en hacer lavar o macerar la madera, ya sea con vapor, con agua hirviendo o por una permanencia prolongada (durante al menos dos días) de esta en agua ligeramente sulfitada (de 0,5 a 1 gramo por litro). Esta última operación, constituye ciertamente un proceso de liberado o "affranchissement" mucho más suave que los dos anteriores. SINGLETON, V.L. (1974) considera que estos pretratamientos son un despilfarro de las posibilidades de la madera y sugiere no someter las duelas de roble que constituirán los barriles, a estos procesos

de "liberación" o "affranchissement". En realidad sus consecuencias no han sido demasiado estudiadas ni precisadas.

Como hemos comentado anteriormente, esta técnica no se aplica siempre, sino solamente sobre determinadas maderas de roble, con objeto de mejorar sus cualidades organolépticas. No se realiza por tanto de una manera indiscriminada. De hecho hay maderas para las que está totalmente contraindicado.

El "affranchissement", es en definitiva una extracción a la que se somete la madera. Al principio, se realizaba mediante una simple inmersión en agua. Pero el agua fría da resultados muy lentos. Por eso, se pensó en cocer o "escaldar" la madera, con lo que se llega al mismo resultado en muy pocas horas. Posteriormente se vio que el uso del vapor era también factible. Si se deja la madera en una cámara de agua a la que se le hace llegar un chorro de vapor de agua a una T° de 80 o 90°C, se produce una dilatación de los poros de aquella, el vapor penetra en el interior de los tejidos donde ejerce su acción disolvente y el agua formada por la condensación del vapor arrastra los principios disueltos. Cuanto más severo es el tratamiento, más principios aromáticos se perderán en este proceso.

PONTALLIER, P. y col. (1982) realizaron un estudio comparativo de dos tipos de "affranchissement":

- Affranchissement Fuerte: Realizado con agua caliente (80° C) o con vapor de agua.
- Affranchissement Suave: Llevado a cabo con agua fría por simple enjuague o remojo durante 48 horas.

Estos autores han constatado que los resultados obtenidos mediante esta técnica, estarán en función de la modalidad de secado empleada con la madera y que por tanto, pueden estar relacionadas entre sí. Así por ejemplo al estudiar el comportamiento de la madera de roble de Allier, las barricas cuyas duelas habían sido secadas mediante la técnica natural, dan mejores resultados cuando estas fueron sometidas a un proceso de affranchissement suave que cuando lo sufrieron en unas condiciones más fuertes o severas, lo cual es lógico pues durante el secado natural, se pierden gran cantidad de los componentes polifenólicos responsables de las propiedades organolépticas de la madera, por lo que si realizamos un affranchissement fuerte, estos se perderán en casi su totalidad, lo cual no será beneficioso para la crianza y envejecimiento de vinos y aguardientes, puesto que la extracción de los mismos por parte del alcohol ya no se podrá llevar a cabo. Por el contrario, cuando esta madera era sometida a un secado artificial en estufa, los mejores resultados se obtenían cuando se llevaba a efecto un proceso de affranchissement fuerte o en condiciones drásticas, lo cual se explica, porque la pérdida de los elementos responsables de las cualidades organolépticas de la madera fue mínima durante el secado. Estas diferencias de comportamiento, están en relación, sin lugar a dudas, con la naturaleza de las sustancias extraíbles en ambos casos.

B.- EL CINTRADO DE LAS DUELAS Y EL QUEMADO DEL BARRIL

El cintrado de las duelas consiste en una operación encaminada a dar a las duelas la curvatura necesaria para poder ensamblarlas y así construir el barril. Esta es una de las operaciones más importantes y delicadas en el proceso de construcción de la barrica.

B.1.- Proceso de cintrado

En efecto, después de armado el casco, es decir, una vez que se han colocado las duelas y ajustados los aros superiores de manera que se obtiene un cuerpo troncocónico, ya está en condiciones de ser curvado, obligando a las duelas a tomar forma. Para ello, se coloca el casco apoyado sobre su base mayor, o sea, con los dos aros ya colocados en la parte más alta, se dispone en su interior un fuego de virutas, que en tonelería tiene por objeto suavizar la madera y hacerla más flexible, disminuyendo así las posibilidades de roturas durante el cintrado o curvado. Las virutas, han de colocarse en el interior de un cilindro agujereado, de chapa, para que la acción de la llama de las mismas sobre las duelas no sea demasiado enérgica y así no pueda llegar a deteriorarlas. Para concentrar mejor el calor en el interior del casco, en ocasiones suele cubrirse este con una tapadera que deje paso al aire necesario para la combustión. Esto permitirá alcanzar las temperaturas adecuadas para que puedan darse las transformaciones necesarias en la madera, así como una adecuada homogeneidad del quemado sobre toda la superficie interna del barril.

El hornillo o cilindro de chapa agujereada, debe de colocarse a la altura conveniente para que el calor se deje sentir preferentemente en la circunferencia del vientre, que es la parte por donde doblan las duelas y, por tanto, por donde están más expuestas a romperse. Durante este proceso se aconseja el humedecer la cara externa de las duelas, puesto que esto facilitará el doblado posterior de las mismas y un pequeño control de la temperatura a la que se somete la madera (ARTAJONA SERRANO, J. 1991). Además, el agua así empleada, puede decirse que llega a actuar como un verdadero reactivo, pues provoca reacciones de hidrotermólisis, favoreciendo de esa manera la aparición de una gran cantidad de compuestos aromáticos en la madera (CHATONNET, P. y col. 1989).

El casco permanecerá durante un tiempo de 5 minutos aproximadamente bajo la acción directa del fuego, y posteriormente se irá colocado sucesivamente en cuatro hornillos, como se muestra en la siguiente figura:

De esta manera se podrá obtener una temperatura homogénea y suave en el interior de la madera, que junto con la humidificación de la cara externa de las duelas facilitarán enormemente el cintrado de las mismas.

Desde un punto de vista técnico, el cintrado es una fase muy delicada, ya que una temperatura demasiado elevada, conduce a un quemado excesivo y rápido de las duelas, lo que provocaría la rotura de las mismas por su parte central durante el enfriamiento de las mismas, en el resto del proceso de fabricación del barril o incluso durante la crianza y envejecimiento de vinos y aguardientes (NOMDEDEU, L. y col. 1988).

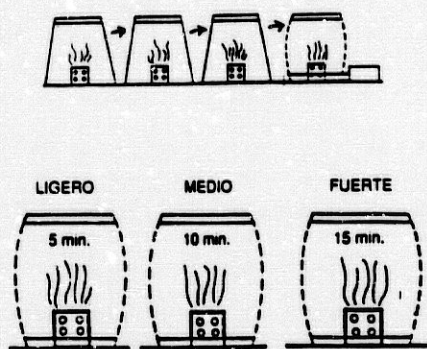


FIGURA N°19: Esquema del quemado del casco durante la construcción del barril (ARTAJONA SERRANO, J. 1991).

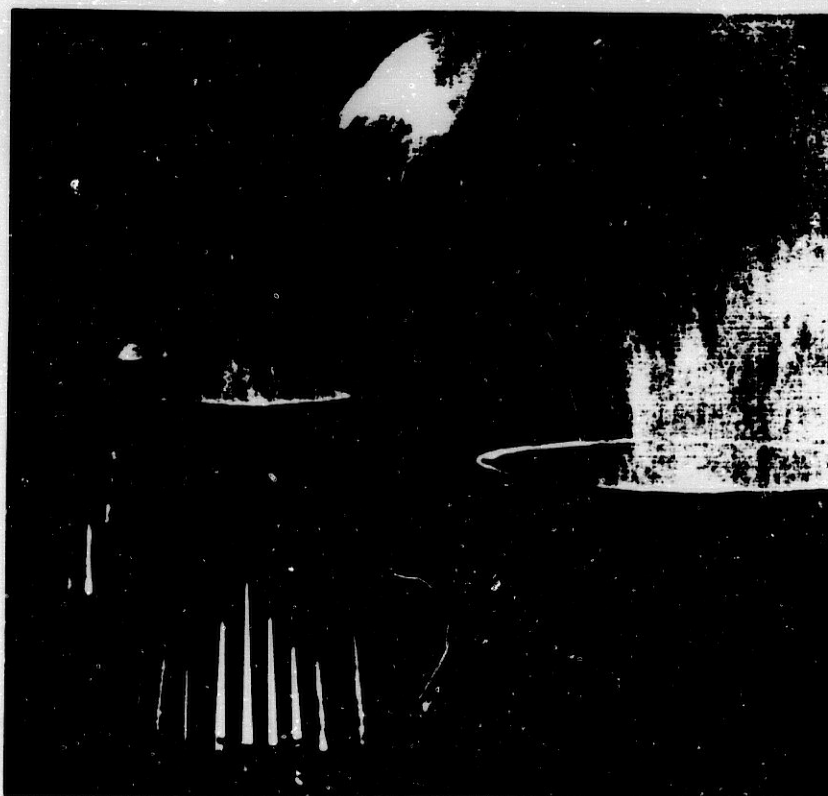


FIGURA N°20: Operación de quemado del casco en la construcción del barril (F^{co} DE BOBADILLA, V. 1990. Fotografía de F^{co} DE BOBADILLA, E.)

Cuando se juzga que el calor ha obrado por igual en todas las partes de la circunferencia del vientre, el tonelero vuelve el casco hacia arriba y lo aproxima al gato de armar, cuya cuerda pasa por el exterior del casco, a unos 10 cm de la parte alta de las duelas. A medida que va dando vueltas al husillo o torno del gato, aquellas se van aproximando unas a otras, y cuando ya se puede introducir a su alrededor un aro de boca, se suspende la maniobra del gato, quedando aquellas aprisionadas dentro del aro y pudiendo ya aflojar y quitar la cuerda. Después se coloca un aro de vientre que aprieta, lo mismo que el de boca, de la misma manera que lo hizo con los primeros. Hay que decir, que una vez dobladas las duelas, no podrán emplearse colas ni clavos para mantener la forma, puesto que podrían modificar las características organolépticas de la bebida que vayan a contener. Finalmente, se corrigen los pequeños defectos en las juntas de las duelas con ligeros golpes por el interior, teniendo mucho cuidado y mucha paciencia cuando tenga que golpear sobre el vientre, pues esta es la parte más delicada de las duelas y un golpe mal

dado puede romper fácilmente una de ellas.

El curvado o cintrado del casco, debe de hacerse estando las duelas bien calientes, lo que juzgará el tonelero tocándolas con la mano. El apriete de la cuerda se hace con lentitud y sin precipitaciones (ENCICLOPEDIA UNIVERSAL ESPASA CALPE).

Hay que decir, que también podría realizarse el cintrado de las duelas mediante la aplicación de vapor de agua, pero lo más corriente es realizarlo mediante la técnica del quemado.

Por tanto, la práctica del quemado de las duelas para su curvado, es una de las operaciones más importantes en el proceso de fabricación de un barril, no solo por los aspectos técnicos que conlleva sino por las profundas modificaciones tanto físicas como en su composición química que sufre la madera y que repercutirán en la calidad de los vinos y aguardientes con los que se pongan en contacto.

En efecto, la acción del calor, no se limita a un cambio del aspecto (color) de la superficie interna, sino que, afecta a la duela en casi toda su longitud y hasta un espesor de hasta 2 mm. A pesar de la elasticidad creada por el calor, la madera adquiere bajo el efecto del esfuerzo de curvado, pliegues que pueden dejar "cavernas" 1 o 2 mm bajo la superficie, con longitud de hasta 5 mm y oquedad máxima de 1 mm.

A su vez, en la cara tostada, el esfuerzo del curvado, puede crear exfoliaciones en el sentido de la veta. Todo esto, hace ver que el quemado provoca un cambio en la textura de la madera de roble que ha de estar en contacto con la bebida alcohólica, y por tanto una alteración de los componentes por calentamiento, que puede incidir en las cesiones del roble al vino o aguardiente en cuantía y calidad (RUIZ HERNANDEZ, M. 1989).

B.2.- Quemado del barril

Una vez acabado el cintrado de las duelas y con la barrica ya armada casi en su totalidad, suele realizarse el tostado o quemado de la misma, operación que consiste en someter la cara interna de las duelas a un proceso de quemado adicional.

Este quemado se lleva a cabo de forma empírica, por lo que el grado de tostado suele ser característico de cada tonelero. Incluso, cabe la posibilidad del tostado integral del barril, en el que los fondos, también sean sometidos a la acción del fuego.

Tanto este proceso de tostado, como el quemado que se practica sobre la madera para el cintrado de las duelas, son los responsables directos de los procesos de termólisis que sufre esta y de la aparición de una gran cantidad de sustancias responsables de las características organolépticas que presente la madera, y que posteriormente pasarán a los vinos y aguardientes con los que estén en contacto (NÓMDEDEU, L y col. 1988).

En tonelería pueden distinguirse tres tipos de quemado:

a.- Quemado ligero:

El quemado ligero se practica sometiendo el barril a la acción de un brasero durante un tiempo de 5 minutos aproximadamente. Este quemado afecta a la cara interna de la duela en una profundidad que oscila entre los 3 y los 5 mm. Parece ser, que los cambios inducidos en la madera mediante este tratamiento son escasos.

b.- Quemado medio:

Este quemado, se lleva a cabo sobre la barrica dejando que se prolongue la acción del brasero sobre su cara interna durante un período de tiempo de 10 minutos aproximadamente. Al igual que en el caso anterior, la madera se ve afectada en una profundidad media de unos 5 mm, sin embargo, los cambios que se producen en las duelas con este tipo de tostado, son bastante apreciables, no solo desde un punto de vista estructural sino desde los cambios en la composición química que sufren, ya que es el modo en que se produce una mayor formación de compuestos aromáticos, procedentes fundamentalmente de los procesos de termodegradación de la lignina.

c.- Quemado fuerte:

Este quemado se da cuando dejamos el brasero durante 15 minutos en el interior del barril. Se detecta un ennegrecimiento de la cara interna de las duelas, con un espesor de unos 2 mm por término medio, constituyendo una capa totalmente carbonizada. Más al interior de la madera se detecta también un tostado de la madera más o menos intenso. En este tipo de quemado tan fuerte, ha podido verse, que las reacciones de degradación a todos los niveles, se imponen sobre las de síntesis. De hecho, la estructura de la lignina, precursora de numerosos compuestos volátiles y aromáticos, se degrada hasta tal punto, que da lugar a compuestos que tienden a condensarse de tal modo que forman estructuras mucho menos reactivas. La estructura superficial de la madera sufre igualmente una alteración debida a una intensidad de quemado demasiado fuerte, viéndose por tanto, igualmente afectados los fenómenos de intercambios entre la madera y la bebida alcohólica con la que esté en contacto (CHATONNET, P. y col. 1989)(NÓMDEDEU, L. y col. 1988).

Un aspecto fundamental de la crianza y envejecimiento de bebidas alcohólicas en barriles de roble, es la difusión a partir de la madera de diferentes elementos aromáticos que les confiere a estas una gran complejidad aromática. Ciertas moléculas que se extraen, se encuentran presentes de una manera natural en el roble; otras pueden ser extraídas directamente a partir de la madera, pudiendo acumularse más fácilmente tras el período de envejecimiento en las barricas (DUBOIS, P. y col. 1971)(BOIDRON, J.N. y col. 1988). Otras proceden de la degradación térmica de la madera tras la fabricación de las botas (NISHIMURA, K. y col. 1983)(NÓMDEDEU, L. y col. 1988) (BOIDRON, J.N. y col. 1988)(PUECH, J.L. y VISOCKIS, R.J. 1986).

B.3. - Modificaciones de la madera durante el proceso de quemado.

El sistema de quemado y tostado, tradicionalmente empleado en tonelería, permite quemar la masa de la madera, favoreciendo, como ya hemos comentado, ciertas reacciones de pirólisis en su superficie. Aunque son aun mal conocidos todos los mecanismos de formación de sustancias tras los procesos de cintrado y quemado, intentaremos abordar el estudio de familias de moléculas (algunas con una notable influencia en las características organolépticas) que proceden de los fenómenos de termodegradación que sufre la madera.

B.3.1. - Degradación térmica de los poliosidos y estudio de los derivados furánicos.

Los principales constituyentes de la pared celular de los vegetales son, como ya se ha comentado, compuestos de naturaleza glucídica. El quemado de los azúcares que constituyen estos polímeros, lleva a la producción de cantidades notables de aldehídos furánicos. Las hexosas como es el caso de la glucosa, que es el constituyente básico de la celulosa, conducen a la formación de 5-Hidroximetilfurfural y 5-metilfurfural. Por otro lado, las pentosas, principales constituyentes de las hemicelulosas, serán las responsables de la producción de furfural (CHATONNET, P. y col. 1989). De hecho, la madera no quemada posee una muy pequeña cantidad de furfural. Pero una vez que ha sufrido el quemado, se detecta una importante concentración de los aldehídos anteriormente mencionados (BOIDRON, J.N. y col. 1988).

La formación de estos compuestos parece estar catalizada por la presencia de ácido acético, producida por la presencia de los grupos acetilo de los xilanos (SPALT, H.A. 1977). El ácido acético es un producto secundario de la degradación térmica de la madera, conocido desde hace bastante tiempo (PHILIPS, M. y GOSS, J.M. 1932). Su olor es muy característico y fácilmente perceptible tras el quemado de los barriles, y con mucha más intensidad después de cada humidificación que se practica durante el proceso de cintrado a fuego.

Sin embargo CHATONNET, P. y col. (1989) han observado que los contenidos de ácido acético en los extractos hidroalcohólicos de maderas, quedan muy limitados. El quemado aumenta muy débilmente el contenido de este, pasando de los 60 mg/l para la madera no quemada, a 90 mg/l para las duelas quemadas durante 5 y 10 minutos y 75 mg/l para la que lo fue durante 15 minutos. La mayoría del ácido acético queda pues bajo la forma de grupos acetilo que se liberan solamente tras una saponificación o bien ir liberándose progresivamente por hidrólisis en el transcurso de la crianza de los aguardientes (PUECH, J.L. 1987) y también de los vinos, aunque en este caso se daría más rápidamente debido a que son más ricos en agua y más ácidos.

El roble no quemado, contiene unas cantidades muy débiles de furfural y trazas de alcohol furfurfílico. Sin embargo el contenido de la madera en aldehídos extraíbles, va aumentando con la intensidad del quemado. Según CHATONNET, P. y col. (1989) esta extracción se hace máxima a los diez minutos de quemado, lo que corresponde a un tostado medio. La T^a de la madera es entonces del orden de 200°C en la superficie interna de la duela y de 120°C en las proximidades de los tres milímetros de profundidad. El nivel que va de 0 a 1 mm, es siempre menos rico que las capas inferiores, ya que las pérdidas por combustión y volatilización son más importantes.

El furfural es la molécula más abundante tras el proceso de degradación térmica, formándose fundamentalmente partir de xilosa y arabinosa, mientras que la síntesis de 5-metilfurfural y 5-hidroximetilfurfural, se dan siempre en mucha menor cuantía, aunque se sabe que la fracción celulósica es cuantitativamente la parte más importante que compone la masa de la madera (del 40 al 45%). Esto es indicativo de que se da un termodegradación preferencial de la fracción hemicelulósica de la madera (que supone el 20-25% de la masa de la misma). Todo esto está totalmente de acuerdo con observaciones precedentes relacionadas con el comportamiento de diferentes afectadas por el calor en presencia o no de vapor de agua (GORING, D.A.I. 1963)(BIERMANN, C.S. y col. 1987). la naturaleza cristalina del polímero de celulosa (BARNOUD, F. 1980), explica de una manera muy verosímil su gran estabilidad a la degradación térmica y a la hidrotermólisis durante la operación de quemado.

NOMDEDEU, L. y col. (1988) observaron que tras someter la madera a distintos grados de quemado, es el quemado fuerte (durante 15 minutos) el que proporciona una mayor formación de furfural y 5-hidroximetilfurfural. Por el contrario, CHATONNET, P. y col. (1989) constataron una disminución de los aldehídos furánicos cuando la madera era sometida a un quemado fuerte durante 15 minutos (y cubierto el casco con una tapadera). En estas condiciones, la T^a de la duela en su cara interna puede rebasar los 230° C en su superficie (CHATONNET, P. y BOIDRON, J.N. 1989).

Las reacciones de volatilización y degradación que se dan en estas condiciones pueden por tanto intervenir en distintos fenómenos como:

- Apertura del ciclo furánico, lo cual puede llevar a la formación de diversos compuestos como pueden ser el ácido fórmico, levulínico y acético (HODGE, J.E. 1967). Sin embargo, según KATO, K. (1967) parece ser que estas reacciones quedan frecuentemente limitadas.

- Formación de pigmentos por condensación de aldehídos furánicos con otros productos de degradación de glúcidos (reacciones de Maillard). Los mecanismos de estas reacciones, no se conocen del todo ni están totalmente definidos (HURREL, R.F. 1982), pero podrían representar una vía importante de desaparición de derivados furánicos. La coloración de la madera aumenta con la intensidad del quemado, pero los pigmentos extraíbles formados disminuyen cuando se pasa de un quemado medio, pues se da predominantemente un proceso de carbonización. Esto trae consigo, que en las condiciones de extracción normal de un vino o aguardiente en la barrica, la intervención

de la madera en la coloración de estos, sea muy débil (CHATONNET, P. y col. (1989).

- La condensación del metanal con las unidades fenil-propano de la lignina, en el trascurso del quemado de la madera, es una reacción ya conocida (ALLAN, G. 1971)(LAPIERRE, C. y col. 1986). Podría pensarse que los aldehídos furánicos y principalmente el furfural, pudieran reaccionar de la misma manera y formar un polímero insoluble.

Desde otro punto de vista, el furfural y el 5-metilfurfural, podrían tener una cierta influencia sobre el aroma o flavor de las bebidas espirituosas (NYKANEN, M. y SOUMALANEN, H. 1983)(TER HEIDE, R. 1982). Por el contrario, el 5-hidroximetilfurfural no tiene ningún interés organoléptico directo. En el caso de los vinos BOIDRON, J.N. y col. (1988) estas moléculas tienen un papel despreciable sobre las características aromáticas que puedan presentar aquellos, debido a su inestabilidad en dicho medio (MARSAL, F. y col. 1988) y al débil aroma que desprenden. Sin embargo, durante el transcurso del envejecimiento, ciertos productos de degradación de estas sustancias, podrían eventualmente jugar un papel en las características organolépticas de dichas bebidas (BERTUCCIOLI, y VIANI, 1976).

B.3.2.- *Degradación térmica de la lignina*

La lignina, como ya se ha comentado, es un polímero amorfo, con estructura tridimensional, de naturaleza fenólica, que impregna la matriz polisacarofídica de las paredes de las células que componen la madera. Cuando esta se usa en tonelería y se somete a la acción del fuego, la lignina sufrirá un proceso de termodegradación, dando lugar a la aparición de una gran cantidad de compuestos, como son fenoles volátiles, aldehídos fenólicos y fenil-cetonas. Entre estas, algunas moléculas pueden influenciar las características organolépticas y aromáticas de vinos y aguardientes envejecidos en madera de roble, y en particular, los matices de ahumado, picante o a vainilla.

a.- Fenoles volátiles

La madera de roble no quemada contiene unas cantidades pequeñísimas de fenoles volátiles, siendo el eugenol el más importante entre ellos, viéndose modificada su concentración en la madera de roble en función de su origen (NABETA, K y col. 1986) (CHATONNET, P. 1989).

En el transcurso del quemado, la termólisis de la lignina que representa del 15 al 20% de la masa de la madera (FENGEL, D. y WEGENER, G. 1984), se producen una gran cantidad de fenoles volátiles en las capas más superficiales (0-2 mm de profundidad) expuestas a T^a altas, que oscilan entre los 180 y los 230°C (CHATONNET, P. y col. 1989). Estas moléculas fuertemente aromáticas están presentes bajo su forma fenólica mono-metoxilada (serie guayacil) o dimetoxilada (serie syringil).

En efecto, la composición en metoxifenoles, refleja directa y claramente la estructura de la lignina de la madera. Como ya se ha dicho, se admite que la lignina es un polímero tridimensional procedente de la copolimerización de tres alcoholes (fenilpropiónicos) elementales: Alcohol cumarílico, coniferílico y sinapínico. En función del origen botánico, se observa una gran diversidad de ligninas, relacionada con la frecuencia de los diferentes monómeros (MONTIES, M. 1980). Así, al contrario que en las gimnospermas, que están presentes tan solo los restos de la serie guayacil, en las angiospermas y en concreto en el roble, están presentes los tres monómeros (Estructuras de tipo fenil, guayacil y syringil), con una preponderancia de los núcleos syringilo y guayacilo (FAIX, O. 1976). Esto puede explicar la abundancia de los derivados del 2,6-dimetoxifenol (syringol) en los extractos de madera quemada.

La débil proporción de la estructura fenólicas (hidroxibenzoil) en el seno de la macromolécula de lignina puede explicar las pequeñas cantidades de fenol encontradas en macerados de madera de roble. Además, esta molécula es bastante reactiva y por tanto sensible a reacciones de degradación (CHATONNET, P. y col. 1989).

Los metil fenoles o cresoles, podrían provenir posiblemente de una demetoxilación de ciertos fenoles. Sin embargo, y a pesar de la presencia de vapor de agua tras el proceso de quemado, considerado como un factor favorecedor de la reacción de síntesis (ALLAN y MATTILA, 1971), estos compuestos solo se han detectado al estado de trazas cuando la madera ha sido sometida a un quemado fuerte (durante 15 minutos). Las condiciones de hidrotermólisis que se dan tras un quemado normal en tonelería, no parecen ser suficientes para producir la síntesis de estos compuestos.

El eugenol, que está presente de una manera natural en la madera, puede disminuir en un quemado ligero por simple volatilización. Con el aumento en la intensidad de quemado (quemado medio: 10 minutos), parece que se alcanza la energía suficiente como para producir eugenol por termodegradación de la lignina.

Por otro lado para CHATONNET, P. y col. (1989) tanto el 4-propil-2-metoxifenol como el 4-etil-2-metoxifenol parecen presentar un máximo de formación hacia quemados fuertes, aunque la mayoría de los otros compuestos fenólicos tienen un pico de síntesis en las proximidades del quemado medio. A partir de los 15 minutos de quemado, las concentraciones evolucionan poco e incluso comienzan a disminuir. Esto hace pensar que los distintos monómeros de la lignina, no tienen la misma reactividad térmica. Por tanto, a alta T^a (220-230°C, la reactividad térmica de la lignina baja, y la síntesis de estos derivados fenólicos disminuye.

Del conjunto de fenoles formados durante el quemado, solamente algunos derivados monometoxilados del fenol son susceptibles de ejercer un papel significativo organolépticamente hablando. Entre estos destacan el guayacol, el 4-metil-guayacol y el eugenol, que a bajas concentraciones son percibidas y que favorecen el aroma de los vinos y aguardientes.

b.- Aldehídos Fenólicos

La presencia de aldehídos benzoicos como la vainilina y el syringaldehído, e hidoxicinámicos como el coniferaldehído y sinapaldehído, en la madera de roble en su estado natural, se conoce desde hace mucho tiempo (BLACK, R.A. y col. 1952; PEARL, I.A. y col. 1957). Pero CHATONNET, P. y col. (1989), tras preparar unos macerados de mezclas hidroalcohólicas en madera de roble no quemada, encontraron solamente pequeñísimas concentraciones de estos.

Estos autores, tras el estudio de las modificaciones que sufre la madera tratada por calor y en función de

la intensidad de quemado de la misma, comprobaron que el quemado entrañaba la aparición en unas concentraciones apreciables de las cuatro moléculas anteriormente mencionadas, mucho más que en el caso de la madera no quemada. Las concentraciones máximas de aldehídos fenólicos las obtuvieron en los extractos de la madera que había sido tratada con un quemado medio (10 minutos), comprobando que pasados 10 minutos de quemado, se producía una disminución del contenido en aldehídos, sobre todo en la capa superficial que va de los 0 a los 2 mm de profundidad, que es la más afectada por el quemado.

El quemado por tanto, influye considerablemente en el contenido de aldehídos fenólicos extraíbles de la madera, debido al proceso de termodegradación que sufre la lignina. Sin embargo las reacciones de transformación progresiva constatadas en los aguardientes por PUECH, J.L. (1978), es muy posible que no se den con la misma avidez en los vinos, siendo solamente la vainillina el aldehído aromático capaz de influenciar claramente el aroma de estos.

Es bien conocido (DUBOIS, P. y DEKYMPE, J. 1982) (DUBOIS, P. 1989) el papel que desempeña en las características organolépticas de estas bebidas, la vainillina (YAMAMOTO, A. 1961) (SINGLETON, V.L. y NOBLE, A.C. 1976). Los umbrales de percepción olfativa determinados por BOIDRON, J.N. y col. (1988), están totalmente de acuerdo con los resultados de STAHL (1973), confirmando las modificaciones que sufren las bebidas alcohólicas envejecidas o criadas en barriles de roble nuevos. El syringaldehído y los otros aldehídos fenólicos de la serie cinámica, tienen un carácter mucho menos aromático, influyendo relativamente poco en las cualidades organolépticas de estas. Sin embargo, PUECH, J.L. (1981) afirma que podría darse la transformación del syringaldehído en vainillina en el caso de los aguardientes, por lo que la presencia de syringaldehído podría tener más importancia de la que en principio se esperaba. Esta misma transformación no se ha verificado en las condiciones físico-químicas que se dan en el vino. BOIDRON, J.N. y col. (1988) detectan tanto en vinos tintos como en blancos criados en barriles nuevos un importante aporte de aldehídos aromáticos, fundamentalmente vainillina y syringaldehído. Sin embargo, en el caso de barriles usados, la cesión por parte de la madera es sin duda alguna mucho más pequeña.

c. Fenil Cetonas

Las fenil cetonas, son una familia de compuestos, que han sido hasta el momento muy poco estudiados tanto en la madera como en las bebidas alcohólicas. La acetovainillona y la propiovainillona han sido algunas de las moléculas que se han podido identificar en los derivados pirólics de la madera (FIDDLER, W. y col. 1970) (NASHIMURA, K. y col. 1983).

Aparte de las pequeñísimas concentraciones de acetovainillona, la madera de roble no quemada, carece casi por completo de este tipo de moléculas. El quemado de las duelas y de los barriles, entraña la aparición de los mencionados compuestos.

Al lado de los derivados 4-hidroxi-3-metoxi fenilcetonas o vainillonas, se encuentran incluso moléculas que poseen una estructura 4-hidroxi-3,5-dimetoxi fenilcetonas o syringonas.

Las fenil cetonas aparecen como productos de degradación de los polifenoles de la madera. Su evolución es, no obstante, diferente de los fenoles volátiles y de los aldehídos fenólicos que ya hemos visto, pues según CHATONNET, P. y col. (1989) sufren un aumento lineal con la intensidad del quemado, hasta un quemado fuerte, donde su síntesis alcanza un máximo. En este quemado fuerte, se da una casi completa termodegradación. Según los resultados que obtuvieron parecía que la acetovainillona y la propiovainillona, aparecían en gran parte como consecuencia de la degradación de la butirovainillona. Para estos autores, estas observaciones hacen pensar que las fenil cetonas no proceden de la temolisis de la lignina que es un polímero de unidades fenilpropánicas, sino que más bien podría intuirse que se originaran tras la termodegradación de derivados lignarios.

El término genérico de producto lignario es atribuible a los compuestos caracterizados por poseer un esqueleto β - τ -dibenzilbutano (HATWAY, D.E. 1962).

Los resultados de SEIKEL, M.K. y col. (1971) establecen la presencia de derivados lignarios en la madera de roble, entre los que destaca el lionirresinol y el syringarresinol. Estos compuestos, pueden quedar al estado de oligómeros (SAKAKIBARA, A. y col. 1987), pudiendo influenciar su cinética de degradación en función de la intensidad del quemado.

Las propiedades organolépticas de estas moléculas son relativamente pequeñas. El umbral de percepción de la acetovainillona es de 3 mg/l en agua y 15 mg/l en una solución hidroalcohólica modelo. En realidad, no se conoce demasiado bien la influencia de estas moléculas sobre las características organolépticas de las bebidas alcohólicas envejecidas en madera de roble.

En los aguardientes, una transformación de vainillonas en vainillina ha sido puesta en evidencia por MISHIMURA, K. y col. (1983). Pero esta reacción es muy posible que no se de en el caso de los vinos, debido a las condiciones físico-químicas tan diferentes que estos presentan.

B.3.3.- *Degradación térmica de los taninos hidrolizables*

Los taninos del roble, se acumulan en la madera del corazón: bajo la forma de ésteres del ácido gálico y elágico con la glucosa. En el caso de las especies de roble usadas en tonelería, los polifenoles de la madera son esencialmente taninos elágicos (SCALABERT, A. y col. 1987). Algunas de estas sustancias se encuentran en los vinos criados en barril de roble. Pueden participar en determinadas reacciones de oxidación-reducción (LABORDE, J.L. 1987) (GLORIES, Y. 1987), siendo los responsables del sabor astringente detectado tras una degustación. Es necesario decir también que el ácido gálico (ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico), es una molécula muy sensible a la oxidación, y que el ácido elágico (que es un dímero del ácido gálico) es muy poco soluble en agua.

El quemado, induce una termodegradación de los polifenoles de la madera. En principio, este proceso es

lento cuando el quemado es ligero (5 minutos), pero se acelera considerablemente, llegando a ser importante en el quemado fuerte (15 minutos).

Cuando el barril se somete a un quemado medio, es decir, cuando la T° rebasa los 100°C a 3 mm de profundidad, el quemado entraña una reducción significativa del contenido polifenólico de la madera. Esto repercutirá inevitablemente en las propiedades físico-químicas y en las características organolépticas de la bebida alcohólica con la que esta madera haya estado en contacto.

B.3.4.- *Degradación térmica de lípidos*

Los isómeros cis y trans de la β -metil- γ -octanolactona (MO-lactona, ésteres del ácido 3-metil-4-hidroxi octanoico, fueron identificados por primera vez en los Whiskies por SUOMALANEIN, H. y NIKANEN, L. en 1970.

La MO-lactona se encuentra presente de una forma natural en algunas especies del género *Quercus* (MASUDA, M. y NISHIMURA, K. 1971). El roble americano (*Quercus alba*) parece ser más rico en esta sustancia que los robles europeos (OTSUKA, K. y col. 1974). Entre los robles empleados en Francia para tonelería, el *Quercus sessilis* es mucho más rico que el *Quercus pedunculata*, que contiene muy poca cantidad (CHATONNET, P. 1989). Para una misma especie botánica, el origen geográfico puede modificar las concentraciones (CHATONNET, P. 1989), al igual que la temperatura de secado (MAGA, J.A. 1989).

CHATONNET, P. y col. (1989) en su estudio sobre la influencia de la intensidad del quemado sobre la composición química de la madera de roble, observaron tras el análisis de los macerados que prepararon, que se producía una formación de MO-lactona a medida que aumenta el grado de quemado de la madera, incluso en el quemado fuerte. Los isómeros cis, ya predominantes en la madera no quemada, son igualmente mayoritarios en la quemada. En el caso de que el quemado se practicara durante 15 minutos y haciendo uso de la tapadera que cierra la parte superior del barril, es decir, sometiéndolo a un quemado muy fuerte, pudieron apreciar que producía una desaparición total de la MO-lactona en la capa de 0 a 3 mm, puesto que se da una destrucción térmica de las lactonas.

La formación de MO-lactona en el transcurso del quemado, puede deberse a la oxidación térmica de ácidos grasos, según el mecanismo descrito por WATANABE, K. y SATO. (1971). Las γ -lactonas resultan de la degradación térmica de lípidos, siendo ya identificados en numerosos productos oleaginosos (GROSH, W. 1982). En el caso de la madera de roble, no ha podido precisarse aun la naturaleza exacta de los lípidos, pero se puede igualmente suponer una síntesis de MO-lactonas a partir del ácido 3-metil-(3,4-dihidroxi-5-metoxi-benzo)-octanoico, descrito como precursor por OTSUKA, K. y col. (1980).

Los isómeros de la MO-lactona, poseen un umbral de percepción bastante bajo, por lo que su participación en el aroma de los aguardientes (OTSUKA, K. y col. 1974)(SALO, P. y col. 1976) y de los vinos criados en barril de roble (BOIDRONS, J.N. y col. 1988) es a menudo importante.

II.4. - EL ENVEJECIMIENTO

A. - INTRODUCCION

Después de las ánforas de barro y tierra, la madera y en concreto la de roble, ha sido durante largo tiempo el único material conocido y utilizado para la conservación de vinos, aguardientes y otras bebidas alcohólicas.

En efecto, los griegos, originariamente, envasaban los vinos que obtenían en ánforas de barro o en odres de cuero. Con objeto de enmascarar los malos sabores y olores del pellejo y disimular las deficiencias de esta "crianza", añadían al vino todo tipo de especias y sustancias aromáticas. Aquellos tintos, mezclados con agua de mar, debían de oler como el famoso garum, que constituía una de las delicias de las mesas greco-latinas.

La madera mientras tanto, se usaba en la construcción de toneles empleados en el transporte de pólvora.

Hay quien dice que los primeros que utilizaron los barriles para el transporte y almacenamiento del vino, fueron los galos, y que fue el primer emperador europeo Carlomagno el que recomendó en sus *Capitulaciones*, que el vino se envasara solamente "en buenos barriles con aros de hierro". Pero durante mucho tiempo siguieron usándose las tinajas de barro y, en el mejor de los casos, maderas locales como el castaño, el avellano o el roble. La experiencia fue demostrando que los vinos y aguardientes criados en roble, adquirían una bella coloración y un agradable perfume de ámbar, vainilla y tanino.

Con los años, la industria de la tonelería fue prosperando y se determinaron las mejores maderas para la construcción de los cascos: Roble de Europa septentrional, (Danzing, Lübeck, Riga), del mar Adriático (Bosnia) y de Norteamérica (Nueva York, Nueva Orleans, Virginia, Kentucky, etc.). La madera americana fue siempre muy apreciada porque, al ser más compacta, disminuía la merma de los vinos. Además, el roble americano se trabaja más fácilmente, ya que es menos nudoso.

La barrica demostró que tenía el poder de mejorar el vino, al establecer entre el líquido y la madera un intercambio mutuo que favorece a ambos en una perfecta simbiosis (WIESENTHAL, M. 1987).

El envejecimiento de un aguardiente o de un vino en barriles de madera y en concreto de roble, ha sido durante mucho tiempo, y sin que deje lugar a dudas, uno de los fenómenos más misteriosos del mundo de la enología.

Por ello, la madera no puede considerarse como un material inerte, sino que modifica hasta tal punto las características de la bebida alcohólica que contiene, que es concebida como un elemento indispensable en la evolución de los grandes vinos y aguardientes. No se trata pues de un simple envejecimiento, o de una simple conservación, sino que puede hablarse incluso de una auténtica crianza, donde las condiciones deben de ser controladas con el más grande de los esmeros (Anónimo. 1988).

Así pues, LARREA REDONDO, A. (1983), entiende por crianza o envejecimiento de vinos y otras bebidas alcohólicas, la evolución que tiene lugar en ellos, en el transcurso del tiempo, cuando se encuentran en unas condiciones determinadas, adquiriendo mejores cualidades organolépticas. La bebida alcohólica sometida a esta crianza, sufre una serie de cambios, si se compara con el estado inicial en que se encontraba, que se reflejan principalmente en los siguientes aspectos:

a. - El color se transforma, al adquirir más preponderancia el conjunto de componentes amarillos del mismo.

b. - Aroma y gustos, que sufren una transformación paralela, al producirse una pérdida total de olor y sabor a levadura en determinados vinos y anhídrido carbónico con la aparición de aromas y sabores más agradables y suaves.

El resultado final, es que vinos duros, astringentes y algo amargos en los primeros meses de su vida, cuando se someten a la crianza, se hacen más suaves, agradables y aromáticos.

Otros autores, como es el caso de MARECA CORTES, I. (1983) hacen una clara diferenciación entre maduración, crianza, y añejamiento. Para este autor, todo vino no está en condiciones de ser consumido nada más terminar su proceso microbiano, sino que necesita "madurar", es decir, necesita perder anhídrido carbónico, algunos elementos volátiles y sobre todo, que tras un leve trasiego lo que conlleva una aireación moderada, se den una serie de reacciones de acoplamiento de los nuevos componentes recién formados, entre si, y con los ya existentes previamente en el mosto. Es decir, que pasado un tiempo, que no suele exceder de varios meses (generalmente después del invierno), se conjugan el aroma primario y secundario; se liga el etanol aromáticamente; y se llega a una armonía en aroma y sensación en boca, además de estabilizarse la limpidez y el color.

Por "crianza" este autor entiende el cambio sensible a mejor de los caracteres sensoriales que pueda presentar un vino, sin que exista una relación directa con el tiempo de conservación, al aplicar una técnica particular que supone la realización de un proceso en el vino no necesaria para poder consumirlo como tal (Ejemplo: Crianza biológica de los vinos de Andalucía Occidental: Finos de Jerez y Montilla).

"Añejamiento", ha de reservarse a la mejora que se produce en vinos y bebidas alcohólicas. En este proceso, lo más apreciable, es un período de conservación en unas condiciones concretas, y un tiempo determinado, necesario para que la bebida alcance su plenitud.

En el caso concreto de los aguardientes blancos y licores, estos, a la salida del alambique, se almacenan en depósitos y recipientes de madera de roble con objeto de mejorar sus cualidades organolépticas. Por tanto, los procesos que sufren este tipo de bebidas, son los de envejecimiento o añejamiento, aunque suele también utilizarse el término de crianza.

Los recipientes usados para los procesos de envejecimiento de vinos y aguardientes pueden ser de muy diversos tipos: Toneles o botas, pipas, barricas, fudres o cubas, diferenciándose unos de otros, fundamentalmente por su capacidad. Así por ejemplo, la barrica bordelesa tiene una capacidad de 225 litros; los toneles de Borgoña tienen una cabida de 228 litros; la bota jerezana tiene un aforo de 490,7 litros aproximadamente; los fudres suelen contener de 700 a 1000 litros, y por último, las cubas son ya envases para volúmenes mucho mayores.

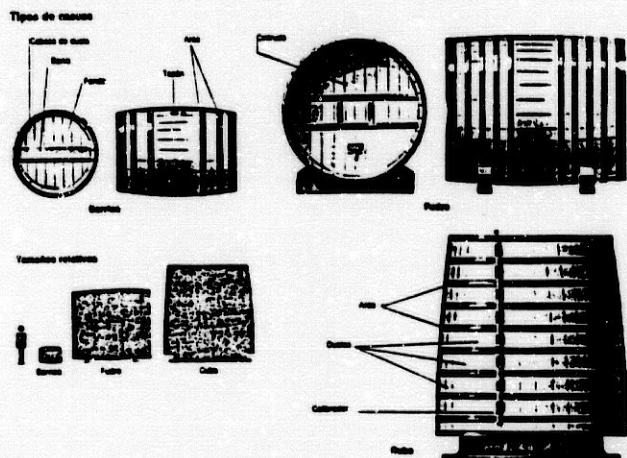


FIGURA N°21: Distintos tipos de envases de madera de roble (WIESENTHAL, M. 1987).

Pero sea cual sea su capacidad, todas tienen en común, que están construidas con madera, y generalmente de roble.

Por otro lado, y atendiendo a las barricas y botas de roble, que son los recipientes más extendidos para la crianza de los vinos y el envejecimiento de los aguardientes, hay que decir que son de forma abombada. Esta forma no es caprichosa ni fruto del azar, sino que tiene una gran importancia en las cualidades específicas del recipiente. Así por ejemplo, la combadura de las duelas permite reducir el espacio de aire comprendido entre la superficie del líquido y la pared interna. Además, cuando la barrica se mantiene en posición horizontal, favorecerá que las lías del vino o cualquier tipo de impurezas puedan depositarse en la pequeña concavidad inferior del vientre.

Por último, la forma de la barrica permite desplazarla perfectamente con poco esfuerzo, ya que el rozamiento es mínimo, presentando además una gran resistencia a los choques.

Para la crianza y envejecimiento de vinos y aguardientes, suelen seguirse básicamente dos sistemas: El tradicional y el de soleras. Centrándonos en el envejecimiento de los aguardientes, el sistema tradicional o estático se practica en las regiones de Cognac y Armanag, mientras que el sistema de soleras es el empleado en la región de Jerez. Pasamos a ver con más detalle como se llevan a cabo ambos tipos de añejamiento.

B.- SISTEMAS DE ENVEJECIMIENTO

B.1.- Envejecimiento tradicional

ENVEJECIMIENTO DEL COGNAC

Los árboles de los bosques de Limousin o de Tronçais, son los que aportan las maderas doradas para las barricas de envejecimiento del cognac.

Una vez destilado el aguardiente se introducirá en barricas de roble nuevas, permaneciendo en ellas durante un período que generalmente no suele exceder el año. En el transcurso de esta estancia, el aguardiente va extrayendo de la madera una gran cantidad de compuestos fenólicos. Con objeto de que este aporte no sea excesivo ni los fenómenos de oxidación en relación a las sustancias extraídas, estos aguardientes se transvasan enseguida a barriles viejos. De esta manera perderán su carácter de "fuego", formalizándose y redondeándose sus cualidades organolépticas (PUECH, J.L. 1987).

Treinta meses es el período mínimo de envejecimiento obligatorio para comercializar un cognac.

Un personaje decisivo, es el catador profesional, que entre un centenar de probetas que contienen los distintos cognacs procedentes de las seis subzonas de Charente, debe de elegir cuales proporcionarán el coupage más acertado. Por medio de sus sentidos, deberá de mezclar la vitalidad de un aguardiente con la elegancia de otro, agregarle la graduación de este junto a la finura de aquel; la fuerte personalidad, el aroma, el cuerpo y la ligereza son otras tantas características de cognacs distintos que el experto hará entrar en ese orquestado coupage.

Este coupage permanecerá dos años en barricas de madera nueva. El resto del envejecimiento, que puede alcanzar un período de hasta treinta o cuarenta años, se hará en el interior de barricas usadas, que cedieron ya el máximo de su tanino.

En el transcurso de los primeros 12 meses (y en ocasiones de los 24), el roble nuevo otorga color y aroma al aguardiente incoloro de 70 o 73°. Cuando pasa a las barricas usadas, todavía le hace falta obtener aroma y sabor,

así como perder buena parte de su elevada graduación alcohólica. Todo ello se conseguirá por el lento proceso de oxidación desencadenado por la evaporación del aguardiente por los poros de la madera. Y lógicamente, cuanto mayor es el tiempo de la bodega, mayor será la pérdida de graduación alcohólica del cognac al final de la etapa de envejecimiento.

Finalmente, hay que compensar la pérdida de volumen originada por la evaporación en bodega, que es la famosa "parte de los ángeles". Año tras año, hace falta agregar a cada bodega una ligera proporción de otro cognac, porque al cabo de los 30-40 años, ya no quedaría nada. También a lo largo de este proceso, si el Maître de Chais observa una evaporación excesiva, decidirá transvasar el cognac a otras bodegas tan viejas como estas pero con fibras de madera muy apretadas. A pesar de ello, este mismo profesional sigue vigilando constantemente los pasos evolutivos del cognac. Cuando los olores del aguardiente de vino conjugan con los de la madera, sin que el uno domine sobre el otro, significa que llegó el momento de pasar a los últimos procesos previos al embotellado.

Primero, si es necesario, con la adición de agua destilada o agua pura, se rebaja la graduación alcohólica hasta las normas de consumo. Luego, el cognac vuelve una vez más al interior de las bodegas. Para esta etapa se utilizarán bodegas muy viejas, y el tiempo de permanencia en ellas será, por regla general, de un año. Un último coupage del cognac se efectúa después de acabado el proceso de envejecimiento y antes de ser embotellado.

Distinguidos coñacs, previa y concienzudamente seleccionados, se mezclan en enormes cubas de castaño. Cuando un equipo de expertos juzga que todos los aromas de cada cognac se funden en armonía, se procede al embotellado.

EL ENVEJECIMIENTO DEL ARMAGNAC

Se empieza por la fabricación de toneles nuevos, que para el primer envejecimiento de un armagnac extraen su roble únicamente del bosque de Monlezun en Francia. Las duelas de las bodegas destinadas a almacenar el aguardiente y con objeto de no estropear la fibra del árbol, la madera se corta con hacha. Seguidamente hay que encontrar un sitio idóneo para que las maderas se sequen al aire libre, en un lugar donde los vientos no arrastren malos olores de industrias cercanas, aromas resinosos, florales, etc.

Una vez construidos los barriles, se introduce el aguardiente, iniciándose en este momento el proceso del envejecimiento o crianza.

El sistema de envejecimiento es básicamente igual que el del cognac, es decir durante el primer año el aguardiente permanece en barriles de robles nuevos, siendo transferido tras este período a barriles usados.

El maître de chais decidirá el momento propicio para proceder al trasiego del armagnac a las bodegas usadas. Con esto se persigue que los taninos de la madera joven, a través de la cual el armagnac obtiene su primer envejecimiento, no camufle las sustancias que estaban presentes en el vino y que han pasado al aguardiente después de su destilación. Por este motivo hay que saber hacer el trasiego en el momento justo. En las bodegas usadas de roble el buen armagnac concentrará su aroma y obtendrá su color ámbar sostenido; en ellas permanecerá la mayor parte de su envejecimiento, a una temperatura constante de unos 12° C. La sabia experiencia permite al maestro de bodega decidir sobre su permanencia en el interior de estas bodegas. Un armagnac de 20 años se considera sublime y, a pesar de que pueden encontrarse aguardientes de 40 o 50 años que ostentan una madurez aterciopelada en todo su esplendor, por regla general no se les deja alcanzar esta mayoría de edad.

El armagnac es más sensible al contacto de la madera negra de su país, que el cognac a la madera dorada de Limousin; por ello, cuando el "maître de chais" juzga que un armagnac está presto a alcanzar la madurez idónea, lo transvasa por última vez a enormes cubas de 10.000 litros. Los viejos armagnacs que no hayan encontrado salida en el mercado se conservarán en grandes depósitos de vidrio que detendrá automáticamente su envejecimiento.

La famosa "porción de los ángeles", evaporación del destilado a través de los poros de la madera, supone una pérdida anual de un volumen del 3 % del líquido. Y puesto que, al salir del alambique el aguardiente de armagnac tiene ya una graduación menor que oscila entre 53 y 63°, la porción de los ángeles, al finalizar un prolongado envejecimiento, lo habrá llevado casi a la graduación alcohólica requerida para el consumo en botella. No obstante, aquí también hace falta reducir la graduación hasta conseguir los 40° G.L.; por ello, se añaden en etapas sucesivas, bimensualmente, lo que llaman las petites eaux, consistente en una mezcla de agua destilada y armagnac que no deben superar los 20°. Finalmente, se procederá a practicar el coupage.

B.2.- Envejecimiento por soleras

EL ENVEJECIMIENTO DE LOS BRANDIES DE JEREZ.

En el envejecimiento de los brandies de Jerez intervienen una gran cantidad de factores, empezando por las bodegas de esta comarca (que algunos escritores han comparado con catedrales), con altos techos, cuidada orientación, adecuada ventilación y suelos de albero que favorecerán la regulación de la temperatura y humedad, fundamentalmente en los calurosos meses de verano.

Otro aspecto no menos importante es la madera utilizada en la construcción de las botas. La madera utilizada por los toneleros es de roble americano, principalmente de Nueva Orleans (Luisiana), Nueva York y Kentucky, que es el que se ha venido utilizando, según consta documentalmente, desde el siglo XVI. Se han hecho experiencias con roble español, pero debido a su mayor peso, a que comunicaba un sabor distinto, y a su excesiva porosidad, con la consiguientes pérdidas de líquido, su utilización ha sido rechazada. La porosidad del roble americano es la apropiada para permitir el contacto del brandy con el oxígeno del aire, facilitando la oxidación que favorece el añejamiento.

En Jerez se cría brandy tanto por el sistema tradicional francés de reposo ininterrumpido siempre en el mismo depósito, como por el método típicamente jerezano de las criaderas y las soleras. Así se consigue por una parte la uniformidad de sabores y, por otra, un motivo común de identificación de todos los brandies de esta tierra (PENIN, J y DOMINGO, E.). Pero centrémonos en el típico sistema de Jerez: El sistemas de criaderas y soleras.

La antigua adopción para el brandy de este sistema, utilizado desde tiempo inmemorial para el envejecimiento del vino de Jerez, puede calificarse de crucial y es, sin duda, uno de los factores que imprime una singularidad característica al brandy de esta región.

Este, es un procedimiento que podemos calificar de "dinámico", a diferencia del "estático" empleado en el añejamiento por añadas.

Esencialmente, consiste en un almacenado de vasijas que han sido divididas en grupos, llamadas "escalas", según la vejez del brandy que contienen. Cada escala está formada aproximadamente por el mismo número de botas. La escala que contiene el brandy más añejo se denomina "solera" (situada sobre el suelo) siguiéndola, en orden de antigüedad, la "primera criadera", la "segunda criadera", "tercera",... etc. De la solera se extrae una pequeña cantidad en una operación que recibe el nombre de "saca" (la misma cantidad que de cada una de las botas que se encuentran en las escalas superiores) para su embotellado y distribución, la cual se repone en una operación llamada "rocío" con una cantidad equivalente procedente de la primera criadera. Esta a su vez es rociada con una porción equivalente de brandy procedente de la segunda criadera, siguiéndose el procedimiento hasta llegar a la última criadera de la escala, la cual se llena de los aguardientes de vino más jóvenes.

Esta técnica permite obtener brandies uniformes, de igual sabor, aroma y color, con las mismas características organolépticas ya que al ser una pequeña parte la que se va sucesivamente reponiendo, esta porción adquiere durante su permanencia las características de la mayor masa del brandy con el que se encuentra. Este procedimiento favorece una mayor y más rápida oxidación del brandy, al airearse en los continuos trasiegos. Hay que decir también, que las botas empleadas en la crianza de los brandies de Jerez, han sido previamente envinadas con vinos jerezanos.

La cantidad de botas que componen la solera y cada criadera, el número de estas y la periodicidad de las sacas y consiguientes rocíos, son factores determinantes para permitir que el brandy de las soleras permanezca constante a través del tiempo.

Aparte de este sistema típico jerezano de envejecimiento del brandy, que acabamos de describir, también se utiliza un sistema que pudiéramos llamar mixto, que emplea conjuntamente el sistema de añadas y el de criaderas y soleras. Fernández de Bobadilla (1990), lo describe así:

"El procedimiento mixto que se emplea para los brandies de más alta calidad, consiste en el envejecimiento de la holanda en vasijas de roble, hasta obtener una pérdida de graduación, variable, según la cabida y vejez de la vasija en que ha estado contenida, ya que esta le da cualidades muy distintas. Así se ve que en una vasija pequeña, la coloración y la pérdida de grados es mayor que en una vasija grande en el mismo período de tiempo, y en las de la misma cabida, la calidad cambia con la calidad de la vasija. La mayoría de las Casas continúan envejeciendo separadamente algunos de sus brandies, por tiempo indefinido, para conservarlos como marcas especiales, pero lo general es proceder después de un cierto envejecimiento aislado, a rebajar con agua la graduación, hasta unos 44 grados centesimales, y se continua su envejecimiento, por el mismo procedimiento que se emplea en el vino de Jerez, o sea por el sistema de soleras".

A esto puede añadirse, que el añejar brandies por añadas o por criaderas y soleras, tendrá una influencia decisiva en el producto final, el tipo de vino que hayan contenido las botas seleccionadas para la crianza. Al amplio y variado espectro de tipos de vinos jerezanos -finos, amontillados, palos cortados, olorosos, abocados y dulces-, podemos corresponder con un espectro paralelo de sabores y matices de brandy de Jerez según con qué tipo de vino hayan sido envinadas las botas que empleamos para el añejamiento y los años que estas botas llevan envinándose.

Cada Casa tiene y mantiene sus propios métodos en el encabezamiento de sus brandies, en el número de criaderas, en el espaciado de los rocíos, en el color, en la graduación (entre 35 y 42 grados), en la sequedad o dulzor, para ofrecer siempre un brandy de Jerez con una personalidad propia, con matices diferenciadores, y siempre fiel a la calidad, suavidad y sabor, que el consumidor espera de una determinada marca.

Al igual que antes al hablar del tipo de aguardiente empleado en la elaboración del brandy hacíamos una clasificación de estos, ahora podemos clasificar los brandies de Jerez de acuerdo con el Reglamento del Consejo Regulador en:

- Brandy de Jerez Solera. Ha de tener un tiempo mínimo de envejecimiento superior a los seis meses. Según datos del Consejo Regulador, la vejez media de los brandies comercializados de este tipo está en torno a un año.

- Brandy de Jerez Solera Reserva. Su tiempo mínimo de envejecimiento es de un año. Datos del Consejo Regulador ponen de manifiesto que la vejez media de los brandies comercializados de este tipo está en torno a los dos años y medio.

- Brandy de Jerez Solera Gran Reserva. El tiempo mínimo de envejecimiento ha de ser de tres años. Según datos del Consejo Regulador, la vejez media de los brandies comercializados de este tipo, está en torno a los ocho años, siendo numerosas las marcas con más de doce años.

Con independencia de lo anterior, todas las bodegas conservan botas antiquísimas conteniendo brandies inmemoriales con al menos 50 años de antigüedad.

B.3.- Otros métodos de crianza

Los métodos de envejecimiento anteriormente expuestos, son los que se practican habitualmente en las grandes zonas productoras de vinos y aguardientes. El tiempo que dura este proceso de crianza, necesario para obtener una bebida de calidad, no solo está en función de la tradición, sino también de las reglamentaciones a las que se ven sometidos estos productos.

Por tanto, el envejecimiento de determinados aguardientes y vinos, es a la vez:

- Un elemento fundamental de la calidad y renombre de dicho producto.
- Una obligación legal o reglamentaria que responde a la vez a las exigencias tanto del país productor como del país importador.
- Una necesidad económica.
- Una carga financiera sumamente pesada (GRAILLE, J. 1985).

En efecto, el stock de los aguardientes supone un alto costo económico debido sobre todo a:

* El costo de los recipientes de madera deroble, ya que es necesario realizar una renovación periódica de los barriles empleados en el envejecimiento, ya que el uso de barricas demasiado viejas o deterioradas, implica la aparición de sabores y olores desagradables, afectando por tanto a la calidad del producto que contienen. Esta renovación supone, sin embargo, una fuerte inversión. El precio de un barril nuevo, es muy alto, pero el gasto que conlleva no solo se refiere a la compra de los mismos, sino también a su mantenimiento, que puede llegar a ser un 5 por mil del valor de la barrica (MOUSNIER, C. 1988).

* El costo del aseguramiento del local y del producto. Aunque las tarifas de precios no son uniformes, lo corriente es aproximar los gastos de seguridad al menos a un cuatro por mil del valor del aguardiente asegurado.

* El costo de la destilación: En una explotación donde la destilación se realice por el método tradicional con alquitaras y alambiques, al precio inicial de la materia prima, hay que sumarle el gasto que se produce en combustible y en mano de obra asalariada, lo que hace subir el precio de este proceso considerablemente, al igual que el del destilado.

* El costo de la no venta

* Las pérdidas de aguardiente por evaporación durante la crianza, que puede suponer una disminución considerable del volumen contenido en la barrica.

Por todo esto, en países con una industria vitivinícola consolidada, han intentado ponerse a punto técnicas que aceleren todos estos procesos de crianza, con el consiguiente abaratamiento en los costes de producción.

LAFONT, J. (1971), tras hacer una revisión sobre las técnicas de maduración o envejecimiento alternativas, distingue varios tipos:

- Envejecimiento por acción de la temperatura: Se basa en que los fenómenos oxidativos se ven acelerados por la elevación de las temperaturas. Según LAFONT, J. (1971), la influencia de la temperatura sobre el envejecimiento de las bebidas alcohólicas, fue puesta de manifiesto por RICCIADELLI en 1909, el cual obtuvo una sensible mejora en las características organolépticas de unos aguardientes de vino jóvenes colocados en botellas semillenas, herméticamente cerradas y expuestas a la acción del sol.

Una de estas técnicas consiste en aumentar la temperatura de los aguardientes almacenados en depósitos cerrados, hasta alcanzar los 60 u 80°C, dejando que posteriormente se enfrien lentamente. LYNBCHENKOV, P. P. y col. (1988) proponen un aumento progresivo de la Tª durante el periodo de envejecimiento en el barril, viéndose favorecidos de este modo no solo los procesos oxidativos sino también la extracción de taninos y compuestos de degradación de la madera por parte del aguardiente, consiguiendo de esta manera una mejora en las características organolépticas de los mismos.

Una variante de este método, consiste en el calentamiento de las bodegas, técnica que es practicada en Estados Unidos por numerosos productores. Se procura que la temperatura de la bodega se mantenga entre los 20 y 25°C durante los meses más fríos del año, con lo que la Tª media anual estará entre los 20 y los 26°C, lo cual será un factor favorable para el envejecimiento y la evolución de los caracteres organolépticos de estas bebidas. Esto explica que en los países tropicales en los que la Tª va de los 25 a los 30° durante todo el año, los procesos de envejecimiento, sean particularmente rápidos.

En el sentido contrario, y como contrapartida al calentamiento, se encuentra la congelación. Algunos autores piensan que este proceso podría equipararse a una permanencia de doce años de los aguardientes en toneles. Sin embargo, LAFONT, J. (1971) tras repetir la experiencia sometiendo a un brandy de Cognac a -170°C en recipientes de acero inoxidable introducidos en nitrógeno líquido, pudo comprobar que después de un análisis sensorial, existían diferencias significativas entre el brandy testigo y la muestra tratada.

- Hidrogenación de los aguardientes: El objeto de este proceso, es eliminar de los aguardientes jóvenes que no han completado su crianza, la mayor cantidad posible de olores y sabores desagradables, sobre todo su aspereza.

- Tratamiento por oxidación: Estas técnicas van encaminadas a acelerar al máximo los fenómenos oxidativos que de una forma natural se producen durante el proceso de crianza. Esto puede llevarse a cabo mediante el empleo de una corriente de aire, oxígeno, ozono, catalizadores de óxido de cobre, níquel, titanio, o bien con otros oxidantes de tipo químico, como pueden ser el KMnO₄ o el H₂O₂, si bien, el empleo de estos últimos está totalmente prohibido.

Puede que de todas estas técnicas, el empleo de ozono sea la más extendida. De hecho, según esta revisión

hecha por LAFONT, J. (1971) hay algunos autores como HERVEGANT, PACOTTEC y GUTONNEAU que la consideran válida. Sin embargo, otros como MALVEZIN, afirman que nunca podrá llegarse a un envejecimiento adecuado mediante el empleo de este compuesto, ya que deja un gusto fuertemente desagradable en los aguardientes, fenómeno que fué constatado por el mismo LAFONT, J.

En esta misma línea, SEMENENKO, N.T. y col. (1979) y KROLENKO, V.L. y col. (1981) han estudiado la acción del oxígeno como favorecedor del envejecimiento, sometiendo a un brandy durante su estancia en el recipiente de roble a un flujo continuo de oxígeno (0,5 a 3 vols/día), así como la disolución del mismo en el seno del aguardiente, lo que acelera y mejora el envejecimiento del mismo.

Otros autores (MNDZHOYAN, E.L. y col. 1989, 1990 y SEMENENKO, N.T. y col. 1982) llegan incluso a proponer como método de crianza la aplicación simultánea de calor y oxígeno al brandy durante el periodo que dura su estancia en el barril, con lo cual se consigue elevar las concentraciones de aldehídos aromáticos y demás compuestos extraíbles de la madera al mismo tiempo que se aumenta la estabilidad durante el almacenamiento. Esto está en consonancia con el método propuesto por EGOROV, I.A. y col. (1981), en el cual se pretende mejorar la calidad de los aguardientes envejecidos impregnando los barriles de madera de roble con agua oxigenada y posterior aplicación de calor a los mismos.

Pero además de estas técnicas de envejecimiento basadas en modificaciones térmicas o en el uso de agentes oxidantes, existen otras basadas en el empleo de métodos físicos como son la aplicación de campos magnéticos, ondas acústicas y ultrasonidos, para potenciar o acelerar dicho proceso. Este es el caso de la técnica propuesta por KWASNIK, J. y col. (1984), en la cual se obtienen resultados satisfactorios al someter a un destilado de vino a la acción de ultrasonidos (a 800 KHz, aplicados en tres sesiones de 10 minutos a intervalos de 24 horas). Estos mismos autores, obtienen resultados similares al aplicar simultáneamente un campo magnético (18000 A/M) y una onda acústica (160 KHz durante 4 horas) durante un determinado periodo de tiempo.

Sin embargo y a pesar de la diversidad de métodos comentados, la técnica más empleada para acelerar el envejecimiento de los aguardientes, es la obtención de extractos de madera de roble. Estos, pueden obtenerse por varios métodos entre los que destacan:

- La decocción, que consiste en hacer hervir trozos de madera de roble en un líquido.
- Infusión: Líquido en el cual se ponen trozos de madera de roble a macerar en caliente.
- Lixiviación, operación que consiste en hacer pasar lentamente una solución a través de trozos de madera depositados en un lecho, para extraer de este modo los componentes solubles.
- Maceración, que se basa en el contacto prolongado de trozos de madera de roble con un líquido para disolver en frío las porciones solubles (GUYMON, J.F. y col. 1972; PUECH, J.L. 1988).

Según algunos autores como LAFONT, J. (1971) y PUECH, J.L. (1988), es frecuente, que la madera empleada en estos procesos sea tratada mediante técnicas físicas (ultrasonidos, altas presiones, tostado etc.), químicas (tratamiento con ácidos o con bases: Clorhídrico, sulfúrico, sosa, carbonato sódico, etc.), o ambas a la vez con objeto de degradar la estructura celular de la madera y facilitar la extracción de los compuestos solubles por parte del líquido extractivo. Así por ejemplo, SKURIKHIN, I.M. y col. (1986), tratan los barriles de madera con amoníaco gaseoso en condiciones de vacío, aplicando posteriormente oxígeno y presión, con lo que se mejora el sabor y aroma de los aguardientes envejecidos. Otros muchos autores han estudiado la influencia de estos procesos sobre la evolución de compuestos extraíbles (OGANEZOVA, I.L. 1978; FENNER, R. y col. 1981; BREDENBERG, J.B. y col. 1987; MAGA, J.A. 1987 y 1989; PUECH, J.L. y col. 1988; BOURGOIS, J. y col. 1988; TANAHASHI, M. y col. 1989; PUECH, J.L. 1989; PUECH, J.L. y col. 1990).

Sin embargo, de todos estos tratamientos de la madera, son precisamente los térmicos, los que parecen tener un interés particular, ya que mediante ellos, se produce una destrucción de la estructura celular de la madera similar a la que se da en tonelería durante la construcción y armado de los barriles y toneles. También puede efectuarse una disminución simultánea del pH de la mezcla hidroalcohólica (o aguardiente) empleada, ya que esto favorecerá, según diversos autores, todos los procesos degradativos de la madera y por tanto la extracción de los aldehídos y ácidos aromáticos de la misma (DELGADO, T. y col. 1987; MOUTOUNET, M. y col. 1989; SARNI, F. y col. 1990; PUECH, J.L. y col. 1992).

Estos aguardientes o extractos de madera de roble, suelen elaborarse en depósitos de materiales inertes como es el acero inoxidable, recibiendo el nombre de aguardientes enmaderados. Si además, a estos depósitos se les incorpora periódicamente una cantidad de oxígeno que favorezca las reacciones de oxido-reducción que acontecen durante la crianza, obtendremos los llamados aguardientes de depósito (DEIBNER, L. 1976).

El problema que presentan muchos de los métodos de envejecimiento artificial comentados, es la aparición de aromas desagradables, debido probablemente a reacciones de oxidación excesivas, o a la aparición de productos de degradación de la madera indeseables (LAFONT, J. 1971). Otros autores como PUECH, J.L. (1988) piensan que por muy buenas que sean las técnicas de envejecimiento artificial, nunca llegarán a proporcionar aguardientes envejecidos ni brandies de la calidad de los obtenidos por las técnicas tradicionales de crianza.

C.- MODIFICACIONES DE LOS AGUARDIENTES DURANTE EL ENVEJECIMIENTO EN BARRILES DE ROBLE

C.1.- Introducción

La producción del brandy consta de una serie de operaciones, cada una de las cuales, presentan diferentes modalidades, que conducen a una amplia gama de cualidades. Los factores que principalmente influyen el carácter del brandy, están relacionados con la producción de alcohol vínico u holanda de vino y con el envejecimiento del mismo. Para BRAVO ABAD, F. y PÉREZ RODRIGUEZ, L. (1985), los principales factores son los siguientes:

- a.- Variedad y calidad de las uvas.
- b.- Fermentación del mosto y elección del vino.
- c.- Método seguido en la destilación y fracciones seleccionadas (la holanda puede tener una graduación alcohólica comprendida entre los 56° y los 86°).
- d.- Orden en la adición, composición de la mezcla y calidad de las materias primas adicionadas: Aguas y/o vinos generosos, según los tipos y regiones, para ajustar la concentración alcohólica y el cuerpo, azúcar, más o menos caramelizado para el color y sabor, y/o sustancias aromáticas.
- e.- Sistema y elementos del procedimiento de envejecimiento.

La composición química de la holanda o del aguardiente dependerá fundamentalmente tanto de la variedad y calidad de uva, como de la fermentación que sufra el mosto. Pero su calidad, estará condicionada por el método seguido en la destilación y de las fracciones que se seleccionen. Por tanto, de la calidad del aguardiente de partida dependerán en gran medida las características finales del brandy que se obtenga.

Pero si importante resultan los 4 primeros factores, el quinto, puede decirse que es crucial, puesto que propiciará una completa modificación de las características organolépticas de los aguardientes.

Como ya se comentó, el proceso de envejecimiento de un aguardiente en barriles de roble, ha sido sin duda alguna durante mucho uno de los fenómenos más misteriosos del mundo de la enología.

Los elementos contenidos en los alcoholes destilados son tan numerosos y su intervención es tan compleja, que no resulta extraño ver como el arte del envejecimiento, no se domina aun totalmente por la experiencia y que las investigaciones sobre los fenómenos que ocurren durante el mismo, sean incompletas y en ocasiones aporten resultados contradictorios.

Después de su destilación, numerosos aguardientes y licores se almacenan en barriles de roble lo que les permitirá evolucionar hasta un estado denominado comúnmente como envejecido, caracterizado por la aparición de unas cualidades organolépticas peculiares. La cantidad de modificaciones que se producen durante el envejecimiento es enorme, afectando a la composición química y por tanto, al color, aroma y sabores, e.t.c.

Una de las primeras modificaciones visibles que sufren estos aguardientes durante las primeras semanas de envejecimiento, es un cambio progresivo de color. Efectivamente, este va cambiando desde el incoloro inicial al amarillo limón; de este pasa a un naranja dorado, y por último al cabo de los años adquiere un color ámbar característico. Este fenómeno de variación de color puede explicarse químicamente por la extracción que el aguardiente lleva a cabo sobre la madera de compuestos como la quercetina (CASARES, R. y OLMEDO, R.G. 1949) y también de taninos, los cuales tras sufrir una reacción de oxidación, dan lugar a la aparición de formas coloreadas.

De la misma manera, un aguardiente que se introduzca en un barril nuevo, se coloreará rápidamente, incluso excesivamente si el tiempo de permanencia en el es superior a un año (JOURMIER, J.F. (1988). A la inversa, un aguardiente que se almacene en barriles viejos, evolucionará muy lentamente y su color quedará claro incluso después de muchos años.

Pero este cambio de color no es sino el reflejo de la cantidad de intercambios que se están produciendo entre el aguardiente y la madera. Además de esta cesión de taninos, se favorece igualmente reacciones químicas como la oxidación del alcohol, degradación de la lignina y la extracción de cumarina, aldehídos benzoicos, cinámicos y furánicos que se formaron durante la construcción del barril.

En el caso de la crianza de vinos, las reacciones que ocurren son mucho más complejas. Durante su envejecimiento en barricas de roble, tienen lugar además de los cambios de color e incorporación de nuevos aromas y sabores, otros fenómenos de precipitación, clarificación, salida de gas carbónico, penetración del oxígeno indispensable para los fenómenos de oxidoreducción que tienen lugar, extracción de componentes de la madera, etc., lo cual mejorará las cualidades organolépticas de estos (LARREA REDONDO, A. 1983)(ANONIMO. 1988).

C.2.- Condiciones medioambientales; características de la bodega

Entre los elementos que intervienen en el envejecimiento de aguardientes y vinos en barriles de roble, las condiciones de las bodegas en donde se lleva a efecto, juegan un papel fundamental. Dentro de esta, Humedad y temperatura son los dos principales factores a tener en cuenta, ya que intervienen tanto en la evaporación como en las reacciones químicas ligadas a la evolución de los aguardientes.

- HUMEDAD

Para JOURMIER, J.F. (1988) una bodega se considera SECA, cuando el grado de humedad relativa es de aproximadamente el 60%, y como MUY HUMEDA, aquella en la que el grado de humedad se sitúa entre el 90

y el 100%.

En una bodega seca, se ve favorecida la evaporación, que se deja notar sobre todo en una disminución del volumen total del aguardiente envejecido, provocado fundamentalmente por una pérdida de agua. Por el contrario, el título o grado alcohólico prácticamente no varía, pudiendo incluso aumentar algunas décimas (LAFONT, J. 1971).

JOUMIER, J.F. muestra el efecto de una bodega seca sobre un aguardiente:

	Volumen (hl)	°Alcohólico	Alcohol Puro (hl)
Aguardiente en stock 1966	15.47	71.1	11.0
Inventariado en 1971	14.39	70.6	10.86
Inventariado en 1980	12.09	71.3	8.62
Inventariado en 1988	11.07	70.4	7.79

TABLA N°10: Evolución del grado alcohólico en una bodega seca (JUOMIER, J.F. 1988).

A la inversa, en una bodega húmeda, la evaporación afectará esencialmente al grado alcohólico, con una pérdida mayoritaria de alcohol, debido a que la atmósfera está saturada de agua. En estas condiciones, el grado alcohólico puede descender anualmente hasta un 1% (JOUMIER, J.F. (1988; LAFONT, J. 1971).

En una bodega medianamente húmeda (70 a 80% de humedad relativa), la evaporación afectará por igual tanto al volumen como al grado alcohólico. Este término medio es el ideal para el envejecimiento, ya que así se consigue un proceso más armonioso y balanceado.

Sin embargo, según este autor, hay que conceder una ventaja a los aguardientes envejecidos en bodegas húmedas, ya que tras una degustación, estos son calificados como más suaves y "redondos" que los criados en bodegas secas, puesto que adquieren generalmente un "aroma rancio" y un olor a champiñón sumamente agradable.

Aguardiente inventariado en	Volumen	Grado	EtOH Puro
31 de marzo 1982	11.52	47.0	5.41
31 de marzo 1983	11.23	43.6	5.18
31 de marzo 1984	11.05	45.5	5.02
31 de marzo 1985	10.79	44.8	4.83
31 de marzo 1986	10.58	44.3	4.68
31 de diciembre 1986	10.42	43.8	4.56
31 de diciembre 1986	10.14	43.2	4.38

TABLA N°11: Evolución del grado alcohólico en una bodega húmeda (JOUMIER, J.F. 1988).

Para PONTALIER, P. (1988), en el caso de la crianza de vinos tintos, la humedad óptima de la bodega debe de oscilar entre el 80 y el 90%.

- TEMPERATURA

Al lado de la humedad, la temperatura constituye un elemento esencial en el proceso de envejecimiento.

Para JOUMIER, J.F. (1988), contrariamente a una idea muy difundida sobre el cognac y otros brandies, estos tienen la necesidad de sufrir variaciones de temperatura a lo largo del año. Este autor considera (para el caso del cognac) como razonables las oscilaciones de 7°C como media para el invierno y 22°C para el verano.

Las temperaturas estivales altas facilitan notablemente la extracción de taninos de la madera. Por este motivo no debe aislarse la bodega. Lo que si es necesario, es eliminar las corrientes de aire puesto que estas aumentan considerablemente la evaporación y no aportan nada al envejecimiento.

En el caso de los vinos, PONTALIER, P. (1988) afirma, que la influencia de la temperatura sobre estos, y en concreto sobre los tintos envejecidos en barricas de roble, no es del todo conocida, aunque se sabe que pueden actuar tanto sobre las reacciones químicas como sobre los fenómenos de precipitación que suelen ocurrir. Por tanto, se tiende a facilitar estos dos tipos de transformaciones.

Durante el primer año, es necesario que en invierno la temperatura sea lo suficientemente baja (entre 5 y 10 °C), con objeto de que las reacciones de precipitación sean rápidas y completas. Igualmente en verano se precisan los 18-19°C para que las reacciones químicas se desarrollen adecuadamente. A partir de estas temperaturas, puede producirse un desarrollo rápido de microorganismos además de una desviación de ciertos fenómenos químicos que

propiciarán la aparición de gustos oxidados y sabores extraños.

Durante el segundo año, no parece deseable que los vinos sufran también amplias variaciones de temperatura, puesto que por un lado, una gran parte de las precipitaciones han tenido ya lugar, y por otro, tras el proceso de clarificación puede ocurrir que temperaturas demasiado elevadas favorezcan una aceleración en la evolución de los compuestos fenólicos que no beneficie para nada a dichos vinos. Para PONTALIER, P. una temperatura deseable estaría alrededor de los 12-15°C, aunque es cierto que las condiciones de conservación están estrechamente unidas a cada tipo de vino.

Para LARREA REDONDO, A. (1983) tanto la temperatura de la bodega como su grado de humedad debe ser lo más constantes posible, no debiendo rebasar nunca los 18°C. Este mismo autor, señala que climas cálidos aceleran el proceso de crianza.

MARECA CORTES, I. (1983) piensa que debido a esta gran cantidad de factores ambientales, cada vino, necesitará un tiempo en años para alcanzar su plenitud.

CONSECUENCIAS DE LA EVAPORACIÓN SOBRE LOS AGUARDIENTES.

Durante el transcurso de la maduración o envejecimiento de los aguardientes en barriles de roble y como consecuencia de las características peculiares de la madera y de los factores de temperatura y humedad anteriormente mencionados, una parte del alcohol y del agua se evaporan (CASARES, R. y col. 1949). La pérdida anual de aguardiente suele cifrarse por término medio entre el 2,5 y el 3% del volumen del año precedente, lo que provoca una concentración de productos, sobre todo de aquellos que son débilmente volátiles. Este volumen de aguardiente que se evapora es lo que se denomina comúnmente como "porción de los ángeles".

El primer efecto apreciable, además de la pérdida de volumen ya comentada, es una disminución en el contenido en etanol del aguardiente, es decir, de su grado alcohólico. De hecho, según CASARES, R. y col. (1949) algunos coñacs muy añejos, pueden llegar a tener tan solo un 20% de alcohol, mientras que BEAULIEU, M. (1987) sostiene que si año tras año no se agregase a cada barrica una ligera proporción de otro aguardiente (parcialmente envejecido), al cabo de 30 o 40 años, no quedaría prácticamente nada del aguardiente original.

Pero ésta evaporación no afecta solo al alcohol, sino que modifica sensiblemente tanto la composición de los aguardientes envejecidos como sus propiedades físico-químicas.

Así, para PUECH, J.L. y col. (1984) la acidez total, pero sobre todo la fija, si bien sufren un aumento progresivo y continuado durante el envejecimiento quedan relativamente estables a lo largo del mismo, mientras que la acidez volátil y en concreto su principal representante, el ácido acético experimenta un sensible incremento en el transcurso de este período.

Años de Crianza	0	1	5	10	15	25	50
Ac. Total	98	193	407	400	500	498	497
Ac. Volátil	98	14	74	69	116	122	100
Ac. Fija	-	179	333	331	384	376	397
Acetaldehido	22	16	22	46	54	56	45
Acetato Etilo	348	356	426	517	426	516	416
1,1-Dietoxietano	42	28	47	50	63	64	44
Metanol	440	384	254	254	163	82	23
1,1-Dietoxiacetonal	0	0.04	0.70	0.70	1.10	0.80	2.0
β -metil- γ -Octanolactona	0	0.4	0.3	0.6	0.6	0.7	0.8
Alcoholes Superiores Totales	2953	3091	2206	2140	2293	1780	2129
Esteres etílicos totales de ácidos grasos	165	136	118	161	127	135	112

TABLA N°12: Evolución de algunos parámetros fisicoquímicos y ciertos compuestos presentes en aguardientes de Cognac los cuales han sufrido una evaporación del 2,5% anual (PUECH, J.L. y col. 1984).

El contenido en alcoholes superiores totales para los aguardientes de más de tres años debe ser estable a lo largo de la maduración, no viéndose en principio demasiado afectados por los procesos de evaporación. Los valores altos para estos compuestos en aguardientes blancos o que llevan un año en el interior de la barrica, pueden ser debidos a las características de la vendimia.

Estos mismos autores señalan la intensa pérdida de metanol, lo cual es algo muy característico del proceso

de envejecimiento, junto con la disminución de los ésteres etílicos totales de los ácidos grasos, lo cual se debe a una evaporación de los compuestos volátiles y a una insolubilización de los más pesados.

Sin embargo, para compuestos minoritarios como el 1,1-dietoxiacetona y el β -metil- γ -octanolactona, se aprecia un aumento a lo largo del envejecimiento. Del mismo modo, observan que existe un cierto equilibrio a lo largo del tiempo entre el acetaldehído por un lado y el ácido acético por otro.

Pero a la vez que se da esta evaporación de compuestos del aguardiente, se produce una difusión de oxígeno a través de los poros de la madera, el cual ejerce un papel esencial en el proceso de crianza de bebidas alcohólicas. El contenido de oxígeno disuelto en los aguardientes puede llegar a oscilar entre 6 y 16 miligramos por litro (LAFONT, J. 1971). MOURGUES, J. y col. (1973) estudiaron también el potencial de oxido-reducción y los niveles de oxígeno disueltos en los aguardientes de Armagnac durante su envejecimiento.

De una forma general y desde este punto de vista puede decirse que existen dos vías fundamentales de crianza y envejecimiento: La vía oxidativa, y la ruta que lleva hacia potenciales redox cada vez más bajos. Esta última se da en determinados vinos y sobre todo una vez que las bebidas alcohólicas han sido embotelladas, mientras que la primera es la característica de la conservación en envases de madera, favoreciendo en lo posible las oxidaciones de taninos, polifenoles, aldehídos aromáticos y alcoholes como el metanol y el etanol (MARECA CORTES, I. 1983; CASARES, R. y col. 1949; LARREA REDONDO, A. 1983). Este último, dará lugar a la formación de acetaldehído, ácido acético y acetato de etilo, lo que explica el aumento de acidez volátil, aldehídos y ésteres que experimentan estas bebidas durante su crianza.

Más adelante se verán otras reacciones de oxidación que propiciarán la aparición de distintas sustancias que contribuyen al aroma de los aguardientes envejecidos.

Por último hay que decir que un aspecto esencial en la crianza de bebidas alcohólicas en madera, y tan importante como la T^a y humedad de la bodega, es la relación entre la superficie de la madera del barril y el volumen de aguardiente que este es capaz de almacenar, ya que esto condicionará tanto los fenómenos de evaporación como la extracción de compuestos aromáticos y reacciones de oxidación que se producen en el transcurso del envejecimiento. De hecho, la madera actúa como una membrana selectiva que permite intercambios entre la atmósfera, la propia madera y el aguardiente (LARREA REDONDO, A. 1983). Normalmente cuanto mayor es esta relación Superficie/Volumen, es decir, cuanto menor sea la capacidad de la barrica, mayor será la evaporación y los intercambios entre el vino o aguardiente y la atmósfera, lo que favorecerá considerablemente los procesos de oxidación. Así por ejemplo, según JOUMIER, J.F. (1988), las pérdidas por evaporación en toneles (de gran volumen) oscilan entre el 0,5 y el 1,5%, mientras que para las barricas puede llegar a ser del orden del 5% en el caso de ser nuevas; del 3% aproximadamente después de unos años de uso, y del 2% cuando se trata de barricas muy viejas.

Del mismo modo, LAFONT, J. (1971) asegura que el envejecimiento en toneles y cubas de gran capacidad (de más de 50 hectolitros) es sumamente lento, por lo que es necesario llevar a cabo la crianza en barricas de 250 litros o en botas de 550, ya que la maduración se desarrollará convenientemente y la oxidación será más rápida.

PUECH, J.L. (1987), por su parte pone de manifiesto, tras estudiar el envejecimiento de vinos a lo largo de 24 meses en recipientes de roble de distintas capacidades (225 y 500 litros), que la extracción de vainillina y syringaldehído es mayor en aquellos que fueron madurados en barricas de 225 litros, que en los que lo fueron en las de 500. Por tanto, puede decirse, que la extracción de los componentes de la madera, se verá sensiblemente favorecida por recipientes de volúmenes reducidos (225 - 255 Litros).

C.3.- Modificaciones de los aguardientes durante su crianza

C.3.1.- Modificaciones de los componentes originados en la destilación a lo largo del envejecimiento

Durante el transcurso del envejecimiento de los aguardientes en madera de roble, todas las características químicas iniciales de estos se van modificando, desde el pH hasta la aparición de sustancias responsables del aroma.

Efectivamente, algo conocido desde hace mucho tiempo y que ya se ha comentado, es que los aguardientes que se someten a maduración, sufren una pérdida gradual de alcohol (porción de los ángeles) a lo largo del tiempo; esta disminución es de alrededor de un grado alcohólico por año de envejecimiento, aunque algunos autores piensan que lo normal es que la pérdida sea de 8 grados al cabo de los 12 años de iniciarse este proceso (LAFONT, J. 1971).

PUECH, J.L. y col. (1984) pudieron comprobar que el grado alcohólico y el pH disminuyen a lo largo del tiempo, mientras que se produce un aumento de la acidez total, fija y volátil. A conclusiones similares llegó REAZIN, G.H. (1981) en un estudio sobre las modificaciones químicas que se producen durante la maduración del whisky. En efecto, la acidez fija, como ya se ha comentado, sufre un aumento, sobre todo en los primeros años del período de maduración, debido fundamentalmente a la extracción de materias tánicas, las cuales tras sufrir una reacción de oxidación dan lugar a la aparición de compuestos coloreados. Esto explica el incremento del extracto seco de estas bebidas a lo largo del tiempo de crianza.

La acidez volátil es uno de los parámetros que se ven más modificados, ya que aumentan a lo largo de este proceso. Esto se justifica por la síntesis de ácido acético que se produce a partir de la oxidación del alcohol etílico.

Todo esto hace que la "fuerza ácida" de los destilados se modifique durante la crianza. En efecto, el pH de los aguardientes recién envasados es de alrededor de 5, valor que disminuye a lo largo del tiempo hasta alcanzar incluso un pH de 3,2, que es frecuente encontrar en aquellos brandies muy viejos.

Alcoholes

En los aguardientes podemos encontrar también una gran cantidad de alcoholes. Entre estos destacan el metanol, propanol, isobutanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol, hexanol, etc. ampliamente estudiados por LOPEZ GONZALEZ, A. (1964), SIMAI, J. (1965), DRAWERT, F. y col. (1965), CABEZUDO, M.D. y col. (1974), DIEZ, J. y col. (1982), LOPEZ ROMASANTA, F. (1990).

Según PUECH, J.L. y col. (1984), los valores de estos durante el envejecimiento del cognac son relativamente estables. Solamente el metanol parece sufrir una disminución a partir de los diez años de crianza.

Años de Crianza	0	1	3	5	10	15	25	50
Metanol	440	394	227	288	328	238	154	81
Propanol	271	250	267	363	307	393	285	358
Isobutanol	788	839	453	644	706	882	855	1835
1-Butanol	3.4	2.9	5.3	4.7	4.7	4.8	5.4	6.2
Hexanol	14.8	11.6	13.9	13.2	18.8	17.3	16.5	33.0
2-Fenil-Etanol	-	26.0	26.8	14.7	20.3	16.8	15.4	45.0
2,3-Dimetil -1-Butanol	1891	2076	1346	1493	1743	2068	2199	5243

(en mg/l)

TABLA N°13: Evolución de los alcoholes en el transcurso de conservación de los aguardientes de Cognac en barriles de roble (PUECH, J.L. y col. 1984).

Para estos autores las fluctuaciones de estos compuestos al principio de este período son un reflejo de las características (peculiares de cada campaña vitivinícola) de la vendimia.

Esteres

Otra familia de compuestos presentes en los aguardientes es la de los ésteres etílicos. Entre estos pueden destacarse el laurato de etilo, palmitato de etilo, linoleato de etilo, caprilato de etilo, etc. Pero sin duda alguna, el más importante y abundante de todo este grupo, es el acetato de etilo. Solamente el, suele representar el 80% de la totalidad de los ésteres presentes. De hecho, este compuesto aumenta con el tiempo, a medida que se desarrolla el envejecimiento. Esto ha podido comprobarse tanto en el añejamiento de los brandies como del whisky (PUECH, J.L. y col. 1984; REAZIN, G.H. 1981).

El mecanismo mediante el cual se produce ese incremento del acetato de etilo durante el envejecimiento fue propuesto por REAZIN, G.H. (1981). Para este autor, el principal elemento responsable es el etanol, que mediante una oxidación se transformará en ácido acético, con el concurso del acetaldehído como producto intermediario. Posteriormente, tras sufrir una condensación entre el ácido acético y el etanol, aparecerá el acetato de etilo.

Los mecanismos de transformación del etanol durante el envejecimiento pueden ser estos:

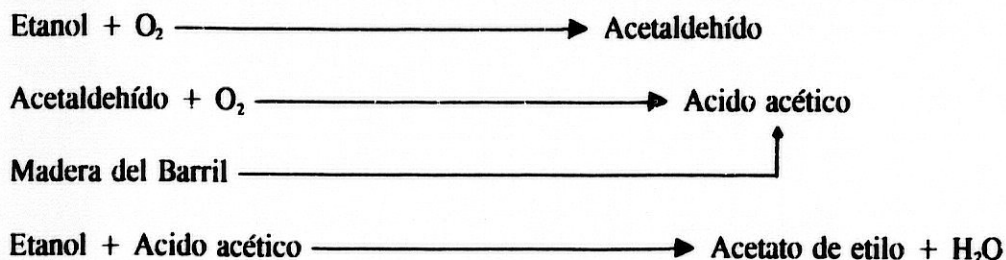


FIGURA N°22: Mecanismos de las principales reacciones que sufre el etanol durante el envejecimiento en madera de roble (RAZIN, G.H. 1981)

Esta última reacción obedece a la Ley de Acción de Masas. Por tanto, el contenido en alcohol y ácido, favorecerá la formación de ésteres, viéndose además contrarrestado por el fenómeno inverso que es la saponificación o hidrólisis. Según RIBEREAU-GAYON y PEYNAUD (1936) la reacción de esterificación está fuertemente influenciada por el pH y por la temperatura.

Sin embargo, tras hacer un estudio de la relación acetato de etilo/acetaldehído PUECH, J.L. y col. (1984)

observaron que se produce una caída a lo largo del tiempo que dura el envejecimiento, lo que pone en evidencia que conforme se desarrolla este (el envejecimiento), la producción de acetaldehído es comparativamente superior a la de acetato de etilo.

Hay que hacer notar que la producción de acetaldehído debe ser aun más elevada durante el envejecimiento, pues la pérdida por evaporación de este compuesto después de un año de maduración representa el 32%, mientras que para el acetato de etilo es del 10,5% (YOSHIZAWA, K. y col. 1981).

Otros ésteres presentan diferentes comportamientos. Así, el acetato de isobutilo, permanece relativamente estable a lo largo del tiempo que dura el envejecimiento, mientras que en el caso del acetato de isoamilo tiene una tendencia a disminuir excepto para los aguardientes que han sido envejecidos durante cincuenta años, en los que parece que se produce un aumento. Según ONISHI, M. y GUYMON, J.F. (1977) esta reacción de transesterificación es debida al efecto de la masa del alcohol etílico, y de la acidez y pH que alcancen los aguardientes a esta edad.

Años de Crianza	0	1	3	5	10	15	25	50
Acetato etilo	348	365	419	484	668	622	971	1458
Propionato "	2,4	-	1,7	2,0	1,3	1,8	3,7	0,7
Capropato "	3,9	2,4	5,0	T	5,9	3,7	8,4	9,4
Caprilato "	23,4	19,7	38,9	26,9	51,7	42,0	63,0	116,0
Caprato "	64,2	56,3	85,4	56,5	82,2	64,9	95,4	128,0
Laurato "	34,4	29,3	39,3	24,9	31,0	24,9	40,8	51,7
Miristato "	8,8	6,7	6,3	4,3	6,6	6,6	10,5	13,8
Palmitato "	13,0	11,4	13,0	8,2	13,7	18,8	18,5	36,5
Palmitoleato "	2,0	1,3	1,7	1,2	2,3	2,7	2,2	3,8
Estearato "	0,8	0,9	0,7	0,4	0,9	1,5	1,3	3,0
Oleato "	2,0	2,1	1,7	1,3	2,8	4,2	4,0	15,6
Linoleato "	10,8	9,6	10,1	6,1	12,0	15,3	12,7	20,6
Linolenato "	3,0	2,5	2,6	1,6	2,6	3,1	2,2	3,3

(en mg/l)

TABLA N°14: Evolución de los ésteres etílicos durante el envejecimiento de aguardientes de Cognac (PUECH, J.L. 1984).

Acetales

Otro conjunto de compuestos presentes y que sufren modificaciones durante el envejecimiento son los acetales como el 1,1-dietoximetano y el y el 1,1-dietoxietano. PUECH, J.L. y col. (1984) demostraron que se producía un aumento en el transcurso de la maduración del cognac, haciendo hincapié en que el 1,1-dietoximetano no aparecía hasta los diez años de envejecimiento. De hecho, este compuesto es característico de los aguardientes muy viejos. Su formación podría explicarse por una oxidación del metanol hasta formaldehído, el cual tras reaccionar con el etanol siguiendo el esquema clásico de la acetilación, daría lugar a la formación de dicho acetal. El esquema podría ser el que se muestra en la siguiente figura.

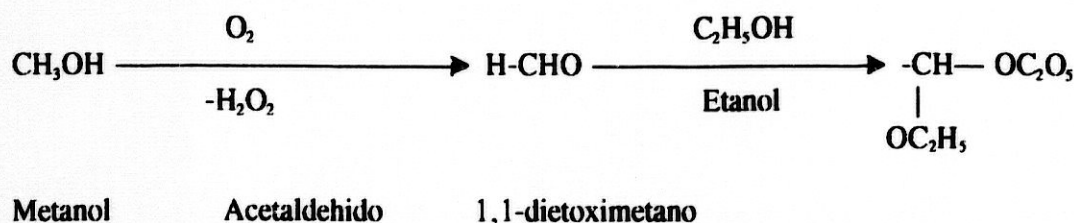


FIGURA N°23: Esquema de formación por acetilación del 1,1-dietoximetano (PUECH, J.L. y col. 1984).

Estas reacciones de acetilación, son sumamente lentas, aunque se ven catalizadas por pH ácidos. Así, según LAFONT, J. (1971) a pH 3, la reacción de acetilación puede darse en algunas horas; a pH 4 puede tardar en producirse algunos días, mientras que si el pH es de 5, esta no se completará hasta pasados varios meses.

El 1,1-dietoxietano evoluciona en el mismo sentido que el acetaldehído. Estos dos compuestos se consideran también testigos del envejecimiento.

Años de crianza	0	1	3	5	10	15	25	50
Acetaldehído	22	16.5	27.5	24.9	59	79	105	158
1,1-Dietoximetano	T	T	T	T	0.6	1.0	3.8	9.0
1,1-Dietoxietano	42	29	57	53	64	9	120	153

(en mg/l)

TABLA N°15: Evolución de acetaldehído y principales acetales durante el transcurso del envejecimiento del Cognac (PUECH, J.L. y col. 1984).

Metilcetonas

Las metil-cetonas son también compuestos que se forman a lo largo del envejecimiento. MARCHE, M. y JOSEPH, E. (1975) han estudiado ampliamente la formación de este tipo de moléculas en los aguardientes a partir de la oxidación de los ácidos grasos libres seguida de una descarboxilación. Estos ácidos grasos se encuentran en los aguardientes debido fundamentalmente a la hidrólisis que sufren los ésteres etílicos correspondientes (LAFONT, J. 1971).

Estos compuestos no deben de ser los únicos que se formen de estas características y además parecen que participan en ese aroma a rancio que presentan los brandies muy viejos. Otra molécula que también interviene en el aroma a rancio de los brandies y aguardientes viejos es la trans β -metil- γ -octanolactona, que se acompaña siempre del isómero cis, y que ha sido estudiada por numerosos autores (DE SMEDT, P. y LIDDLE, P. 1978; MASUDA, M. y NISHIMURA, K. 1971; MARCHE, . y JOSEPH, . 1975).

C.3.2.- *Evolución de los compuestos fenólicos durante el envejecimiento*

De las numerosas sustancias químicas de la madera, susceptibles de pasar en solución a los vinos y aguardientes durante el período en el que están en contacto, los compuestos fenólicos constituyen un grupo de enorme interés.

Los aldehídos aromáticos son productos de degradación de la lignina formados tanto en el tratamiento de la madera durante la fabricación del tonel como en el transcurso de su almacenamiento en estos y que participan en el aroma de los alcoholes envejecidos en barriles de roble. Su papel es menos neto en los vinos, puesto que estos permanecen menos tiempo en las botas que los aguardientes y por tanto el contenido en estos aldehídos será sensiblemente más débil.

Los ensayos efectuados por NILOV, V.I. y col. (1957) en aguardientes tipo Cognac, muestran que al cabo de cinco meses de maduración, en presencia de aire, la bebida poseía un "bouquet" avainillado, un sabor dulce, agradable y un ligero color amarillo.

Los aguardientes envejecidos durante cierto tiempo, se distinguen en un principio de los que no han sufrido el fenómeno de la maduración, por un aroma que se le puede calificar de "terciario", diferenciándolo del "aroma primario" que es debido al "bouquet" del fruto y del "secundario" que es el resultante del metabolismo de los microorganismos durante la fermentación (JOURET, C. y PUECH, J.L. 1975). Buena parte de este aroma terciario se debe a las sustancias extraídas de la madera del tonel por el etanol, en particular a la lignina que ocupa un lugar muy importante, sobre todo por sus productos de degradación (aldehídos aromáticos en particular) los cuales juegan un papel muy importante en las características organolépticas de los aguardientes envejecidos.

Uno de los aspectos característicos de la crianza o maduración de los vinos y aguardientes en recipientes de madera de roble, es la difusión a partir de la madera de compuestos extraíbles en particular de taninos, aldehídos furánicos y aldehídos fenólicos del tipo benzoico como vainillina y syringaldehído y en menor cantidad cinámicos

como coniferaldehído y sinapaldehído (GUYMON, J.F. y CROWELL, E.A. 1968; BRICOUT, J. 1971; PUECH, J.L. y col. 1982). Algo generalmente admitido, es que estos aldehídos aromáticos provienen de la degradación de la lignina (MARCHE, M. y col. 1975; CAUMEIL, M. 1983), aunque no se conocen bien los mecanismos de formación de estos productos ni los procesos por los que pasan al alcohol.

Estos mecanismos podrían ser a la vez de origen bioquímico (biodegradación de la lignina por la acción de enzimas de origen fúngico y eventualmente microbianas (CHEN, C-L. y CHANG, H.M. 1985), químico (hidroalcoholisis y acidolisis) y físico (hidrotermilisis durante el cintrado de las duelas y pirolisis directa durante su quemado), por lo que resulta importantísimo el tratamiento previo al que se haya sometido la madera y el modo de construcción de la barrica, ya que esto condicionará el mayor o menor contenido en compuestos extraíbles que pueda tener dicha madera.

Ahora intentaremos conocer mejor estos mecanismos que permiten el enriquecimiento de estas bebidas en compuestos aromáticos.

a. - Mecanismos de difusión de compuestos extraíbles desde la madera al aguardiente.

En el momento en que el vino o el aguardiente se introducen en un recipiente de madera de roble, se inician una serie de transformaciones tanto en la madera como en la mezcla hidroalcohólica con la que se encuentra en contacto.

La cantidad de cambios que se producen a partir de este momento, son muy numerosos, pero uno de los principales fenómenos que acontecen es la difusión de una gran cantidad de moléculas desde la madera hasta el medio líquido.

Los mecanismos moleculares que intervienen en la difusión de moléculas desde las paredes celulares, fueron estudiadas por TARKOV, H. y FEIST, W.C. (1968) y sobre todo por STONE, J.E. y CALLAN, M. (1968). Para estos autores, las paredes celulares pueden considerarse como geles porosos, constituidos por la reticulación de poliósidos y ligninas. Estos geles insolubles, tienen una capacidad limitada de hincharse en presencia de solventes. Este carácter limitado del hinchamiento, es el resultado del modo en el que está reticulado el gel.

Cualquier tratamiento químico o biológico capaz de provocar una desreticularización de dicho gel, podría provocar un hinchamiento suplementario en presencia de solventes. Este es el llamado fenómeno de "superhinchamiento". Utilizando soluciones acuosas de polímeros (de polietilenglicol de peso molecular comprendido entre 1000 y 10000), estos autores, han puesto de manifiesto que el agua contenida por los poros de las paredes vegetales (agua de hinchamiento de los geles), no es igualmente accesible a todos los polímeros. Esto se explica por la existencia de poros de diámetros diferentes, comprendidos entre los 10 y los 500 Å (Angstrom) aproximadamente, por lo que existe agua no accesible o agua que no tiene poder disolvente.

En principio, y atendiendo a (teniendo en cuenta) los poros de pequeños tamaño, puede suponerse que estos estarían ocupados de distintas maneras por moléculas que, según su tamaño, peso molecular y conformación que posean, podrían tratarse de taninos hidrolizables.

En segundo lugar, teniendo en cuenta las posibles variaciones en el tamaño y diámetro de los poros, en función de las condiciones de secado y su posible cierre irreversible (EHRNROOTH, E.M.L. 1984), puede intuirse que compuestos de bajo peso molecular tales como los aldehídos fenólicos, pudieran estar atrapados en las paredes celulares tras el secado. En estas condiciones, estos compuestos no podrían pasar a la solución acuosa (o ser reestablecidos en ella) hasta que se produjera una desreticularización de la pared motivada por ejemplo por una acidolisis de la lignina o tras un superhinchamiento de la madera causado por un tratamiento alcalino de la misma. Esto podría explicar en parte la formación de aldehídos aromáticos en la madera y la evolución de estos durante el envejecimiento.

Con respecto a esto, conviene señalar también que la población bacteriana es también susceptible de modificar la permeabilidad de la madera al agua (GREAVES, H. 1970), oradando o deteriorando de diversas formas la superficie de las células de madera (DANIEL, G. y NILSSON, T. 1986), lo que provocará una desreticulación biológica de las paredes.

Por tanto, la posibilidad de formación de estos mismos aldehídos por biodegradación fúngica y eventualmente bacteriana de las ligninas propuesta por CHEN, C-L. y CHANG, H.M. (1985) concuerda con la hipótesis de MARCHE, M. y col. (1975) concernientes a la participación indirecta de los microorganismos en la maduración y crianza de los aguardientes.

Un tercer grupo de observaciones relacionan la presencia de compuestos extraíbles con la difusión de

alcoholes orgánicos en la madera. Estudiando las interacciones entre los alcoholes orgánicos y la madera, ROSEN, H.N. (1978) puso de manifiesto que el hinchamiento de la madera y su punto de saturación de fibra (cantidad de líquido capaz de saturar en su totalidad las paredes celulares, dejando completamente vacío el lumen de las células) disminuyen con la masa molecular y con el grado de ramificación de la cadena carbonada de los alcoholes.

Comparando el hinchamiento de la madera de nogal antes y después de la eliminación de compuestos extraíbles, este autor ha puesto en evidencia variaciones significativas de afinidad de la madera por los alcoholes. Esta afinidad es mucho mayor para los alcoholes tras la eliminación de los compuestos extraíbles por extracción con agua caliente. Estos resultados obtenidos para la madera de nogal, son totalmente extrapolables a la madera de roble, permitiendo suponer que existen en las maderas lugares relativamente específicos para compuestos orgánicos en las paredes celulares.

La penetración de soluciones hidroalcohólicas en la madera dependerá por tanto de la eliminación de los compuestos extraíbles.

Por tanto, esto hace pensar que ciertamente existen otros factores tales como la ultraestructura de la madera por ejemplo, que determinan la permeabilidad general de la misma (WARDROP, A.B. y DAVIS, G.W. 1961). Cabría pensar también que las ligninas podrían, debido a su carácter hidrofóbico, afectar a la selectividad de la madera por los compuestos orgánicos. Sin embargo, estos fenómenos más o menos complicados de difusión de los constituyentes de la madera hasta la mezcla hidroalcohólica con la que se encuentra en contacto, no son los únicos que explican el contenido de ácidos y aldeídos aromáticos en los aguardientes y vinos madurados en madera de roble, sino que son precisamente tanto la estructura de la lignina, como las reacciones que sufre durante este periodo, los principales responsables de la presencia y evolución de estos compuestos en este tipo de bebidas.

b.- Procesos de degradación de la lignina.

La lignina de la madera de roble, se forma, como ya se comentó, de la misma manera que las ligninas de las demás angiospermas, es decir, a partir de aminoácidos y siguiendo una compleja ruta biosintética que propicia la aparición de los monómeros mono y dimetoxilados del alcohol hidroxicinámico: Monómeros guayacilos y syringilos respectivamente (FREUDENBERG, K. 1968; SARKANEN, K. y LUDWIG, C.H. 1971).

Las fracciones de la lignina de composición monomérica diferente, pueden ser extraídos a partir de la madera de las angiospermas (MONTIES, B. 1985) y, en particular de la madera de roble (OBST, J. y LANDUCCI, L.L. 1986; TOLLIER, M.T. y col. 1986). Este fenómeno podría ser significativo en la crianza y envejecimiento de bebidas alcohólicas, ya que podría entrañar la solubilización selectiva de composición monomérica diferente de estas maderas. Así es que la solubilización de ligninas de tipo guayacil podrían resultar de la degradación de paredes celulares primarias, mientras que las de tipo syringil, podrían proceder de paredes secundarias.

La marcada insolubilidad de la lignina en solventes neutros en ausencia de ácidos o de bases, conduce a admitir que esta macromolécula forma una inmensa red.

La disolución de las fracciones de lignina solo podría tener lugar tras la ruptura selectiva de los enlaces intermonoméricos. La formación de fracciones de la lignina fácilmente solubilizables tanto en medio débilmente ácido como alcalino, es explicable, en las suaves condiciones que se dan a temperatura ambiente, por la ruptura solamente de enlaces α -aril-eter de tipo benzílico. Este tipo de solubilización, podría respetar la estructura molecular de la lignina.

Con respecto a la formación de los aldeídos hidroxicinámicos (coniferaldehído y sinapaldehído) y benzoicos (vainillina y syringaldehído), también puede explicarse atendiendo a la estructura de la lignina, y considerando la unidad monomérica terminal unida por el enlace marcado como T.

Tras los estudios realizados sobre diversos modelos por KRATZL, L. y col. (1959) puede explicarse la formación de aldehído coniferílico y sinapínico por una reacción de eliminación que afecta al carbono γ y que conduce a la ruptura del enlace aril-eter T.

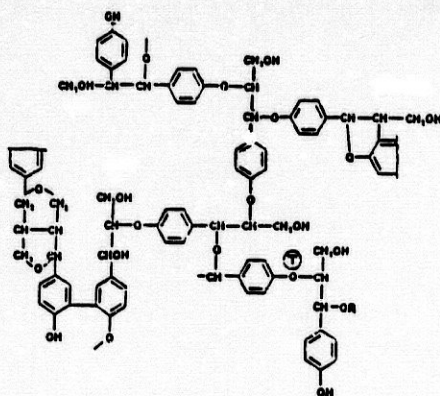


FIGURA N°24: Estructura de la lignina según MONTIES, B. (1987).

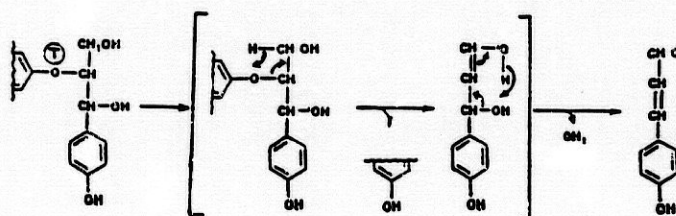


FIGURA N°25: Mecanismo hipotético de degradación de la lignina (MONTIES, B. 1987).

La formación de vainillina y syringaldehído, resulta tras la degradación por vía oxidativa del doble enlace conjugado, $\alpha\beta$, de los aldehídos cinámicos correspondientes, según el modelo propuesto por PUECH, J.L. (1984). Hay que decir que estos dos tipos de productos habían sido observados ya por KRATL, tanto en las preparaciones de lignina y ligninas de BRAUNS como en los dímeros y polímeros modelos a los que sometió a un quemado a 175°C durante una hora en medio ácido (pH=3).

MONTIES, B. (1987) pone en evidencia que el quemado de madera seca durante 1 hora a 160°C en un tubo cerrado, provoca la formación de aldehídos benzoicos extraíbles con ayuda del etanol, así como de aldehídos hidroxicinámicos (coniferaldehído y sinapaldehído), por lo que para este autor, es muy posible que la estructura molecular, estabilidad térmica y reactividad de la lignina se vean afectadas en la zona que oscila entre los 60 y los 150°C.

Por tanto, como ya se comentó, la formación de aldehídos fenólicos se produce en la madera tras el quemado de la misma, y se forman en mayor cantidad cuando el quemado es moderado y en presencia de humedad, en las condiciones en las que se trabaja habitualmente en tonelería, y que es este factor el principal responsable de la posterior cesión de estos compuestos al aguardiente por parte de la madera.

Pero esta no es la única vía ya que estos pueden sintetizarse a partir de la lignina mediante una acidólisis suave, proceso que ocurre a temperatura ambiente durante la maduración o envejecimiento de los aguardientes en contacto con la madera. Por último, la otra vía de síntesis de estos aldehídos es la acción que ejercen los microorganismos sobre la madera.

De hecho, otros autores, proponen esquemas alternativos de degradación de la lignina, basándose fundamentalmente en la acción que sobre esta ejerce el alcohol. Así pues, según KIICHI NISHIMURA y col. (1982) el proceso físico-químico fundamental que tiene lugar en el transcurso del envejecimiento, consiste en una hidrólisis de la lignina, que está constituida principalmente por fenilpropanderivados, los cuales por oxidación conducen a la formación de aldehídos y ácidos con radicales o unidades aromáticas, principalmente vainillina, syringaldehído, propiovanillona, coniferaldehído, sinapaldehído y ácido vanílico, que contribuyen al aroma y sabor de los productos

envejecidos.

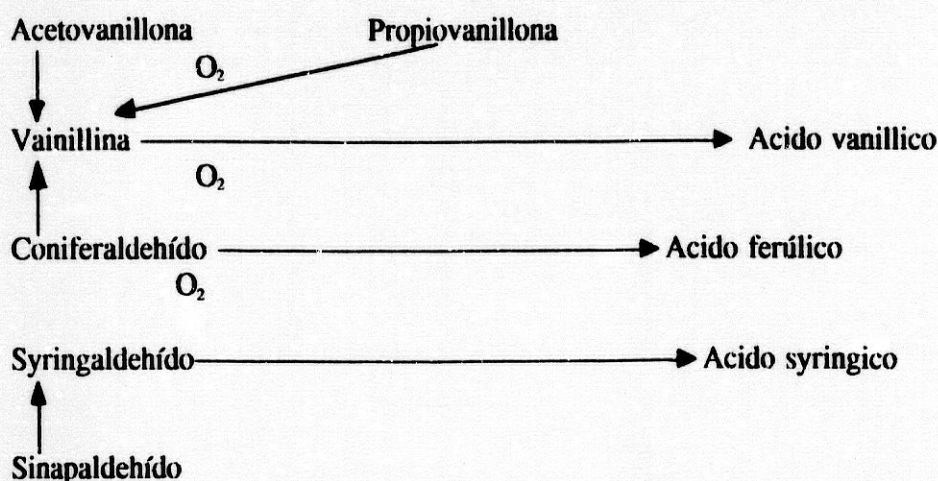


FIGURA N°26: Esquema de los cambios en los productos derivados de la lignina durante el envejecimiento en barriles (VILLALON MIR, M. 1987).

Asimismo, BALDWIN, S. y col. (1967) estudiaron los congénicos aromáticos originados en la maduración de bebidas alcohólicas destiladas. Fueron identificados tanto en el whisky como en otros aguardientes envejecidos en barriles los aldehídos benzoicos y cinámicos anteriormente nombrados, además de la escopoletina y la etanol-lignina. Estos congénicos se originan al reaccionar el etanol con la lignina según el siguiente esquema:

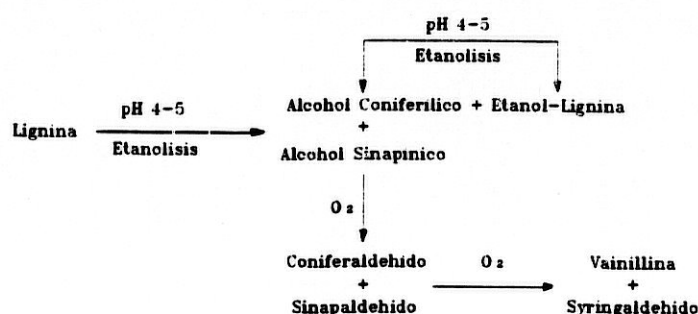


FIGURA N°27: Esquema de degradación de la lignina (PUECH, J.L. y col. 1984).

Por "etanolisis" se entiende el tratamiento al que se somete la madera con alcohol de 96° a ebullición en baño maría, y en presencia de un 2-3 por ciento de ácido clorhídrico durante 48 horas.

Para SKOURIKHIN, J.M. (1968), el proceso principal durante la maduración de los aguardientes de Cognac, no se corresponde con una etanolisis propiamente dicha, y si a una hidrólisis de la lignina, con la formación de los aldehídos coniferítico y sinapínico, cuya degradación por vía oxidativa conduce a la formación de la vainillina y del aldehído syringico. Simultáneamente, se forma una etanol-lignina característica de este tipo de aguardientes.

PUECH, J.L. y col. (1978) estudiando las sustancias fenólicas que se producen durante la maduración del brandy, llegan a la conclusión de que el mismo tratamiento por etanol en medio neutro a temperatura ambiente durante varios días, debería denominarse igualmente etanolisis. En el caso de los brandies, se asiste igualmente a otro tipo de etanolisis, que se produce en medio ligeramente ácido, que varía en función de los años de maduración. Si el término etanolisis, está reservado, por convención a la alcoholisis ácida a temperatura elevada, las otras variantes de etanolisis deberían llevar el nombre de alcoholisis neutra o ácida. Pero en el fondo, en todos los casos se trata de una etanolisis.

Este mismo autor (PUECH, J.L. 1984), con el fin de juzgar mejor los procesos de degradación que sufre la lignina durante el periodo de maduración de los aguardientes, realizó un estudio sometiendo la madera de roble a distintos tratamientos que consistieron en :

Hidrolisis: Tratamiento de la madera de roble en medio acuoso a ebullición.

Alcoholisis: Calentamiento de la madera en presencia de aguardiente. (Calentamiento del aguardiente conteniendo la madera).

Etanolisis: Calentamiento de la madera en presencia de alcohol absoluto y medio ácido (HCl 2%).

Los resultados que obtuvo, los comparó con un aguardiente de Armagnac envejecido por el método tradicional, lo que le permitió afirmar que el proceso principal que se da durante la crianza de este tipo de alcoholes no es una etanolisis, sino que es fundamentalmente una alcoholisis a T^a ambiente (, cercano a la hidrolisis), por lo que puede decirse que esta reacción es una "hidro-alcoholisis".

También, y como consecuencia del aumento de la acidez del medio debido a los procesos de hidrólisis en los que se libera ácido acético a partir de los xilanos de la madera, las reacciones de degradación de la lignina, se verán catalizadas, afectándose fundamentalmente los enlaces α y β alquil-aril-eter, lo que entraña la aparición de productos monoméricos como son los aldehídos benzoicos y cinámicos (PUECH, J.L. 1987). Sobre este aspecto de la importancia de la acidez del medio sobre la extracción de compuestos fenólicos y en concreto de aldehído aromáticos PUECH, J.L.(1987) realizó un estudio en el que comparaba la extracción de compuestos de la madera llevada a cabo por una mezcla hidroalcohólica al 10% (v/v) y la que se producía cuando al mismo tipo de alcohol (del 10% v/v) se le llevaba a un pH de 3,5 con ácido tartárico. En este segundo caso, la extracción de la mayoría de los compuestos se veía favorecida.

	Madera	EtOH 10% + Madera	EtOH 10% + Madera + Tartárico pH = 3,5
OCH ₃ (mg/g)	55	1	1
Taninos (mg/g)	50,2	13,9	13,1
Ac. Vanillico (μ g/g)	0	16,9	31,1
Ac. Syringico (μ g/g)	0	10,4	30,7
Vainillina (μ g/g)	0,4	19,7	24,9
Syringaldehido (μ g/g)	0,5	25,4	38,7
Coniferaldehido (μ g/g)	0,3	15,5	15,5
Sinapaldehido (μ g/g)	0	16,6	22

TABLA N^o16: Efecto del pH del medio sobre la extracción de compuestos fenólicos de la madera (PUECH, J.L. 1987).

PUECH, J.L. y col. (1982) sugieren que la presencia y contenido de lignina o de los derivados de su degradación, pueden servir como índice del tiempo en contacto con la madera.

c.- Grado alcohólico óptimo de la muestra.

Por todo lo anteriormente comentado, puede pensarse que la composición del medio de extracción, en este caso el aguardiente o la mezcla hidroalcohólica empleada (atendiendo fundamentalmente a su contenido en alcohol), pueda tener cierta repercusión en los procesos de extracción de los componentes extraíbles de la madera, en la disolución selectiva de las distintas fracciones de la lignina y en los mecanismos de degradación de la misma.

En efecto, SCHUERCH, C. (1952) puso de manifiesto que las mezclas de solventes podrían llevar a cabo de una manera más efectiva la disolución de las distintas fracciones extraíbles de las ligninas, que cualquiera de los componentes puros de la mezcla. Esto ha sido confirmado por MORCK, R. y col. (1986). Los resultados de PUECH, J.L. (1984), que precisan los de SINGLETON, V.L. y DRAPER, D.E. (1961), establecen, como puede apreciarse en la siguiente tabla, que los ligno-complejos del roble son aislados con un mejor rendimiento por una mezcla de etanol-agua al 55% , que por etanol puro o por agua pura. Esto está en consonancia con el modelo propuesto por SCHUERCH.

% Alcohol (v/v)	Extracto Seco (mg/l)	Lignina Extraída (mg/l)	Taninos Extraídos (mg/l)
0 (Agua)	2627	442	1450
40	4577	1390	2600
45	4657	1421	2680
50	4893	1507	2825
55	4913	1539	2900
60	4830	1503	2625
65	4760	1472	2575
72	4653	1423	2450
100	2603	437	1480

TABLA N°17: Extracción de compuestos fenólicos en función del grado alcohólico (PUECH, J.L. 1984).

Efectivamente, después de su destilación, numerosos aguardientes blancos y licores, son almacenados en barriles de roble. En el caso de los brandies, el grado alcohólico inicial oscila entre los 50 y los 70° alcohólicos. Durante el envejecimiento de estos, se va produciendo una evaporación, perdiéndose una gran cantidad de productos y descendiendo por tanto el alcohol presente en la mezcla. Parece pues, que al llegar el aguardiente durante el proceso de envejecimiento a una graduación de 55% (v/v) de alcohol, es cuando con mayor eficacia se produce la extracción, aunque esto también dependerá de las características del barril de roble, ya que no se dará la misma extracción si la barrica es nueva que si se trata de una usada.

Los aldehidos aromáticos se ven afectados del mismo modo por el grado alcohólico. PUECH, J.L.(1987) (PUECH, J.L. 1987) en un estudio sobre derivados fenólicos obtenidos a partir de madera de roble comprueba que el grado alcohólico al que se produce una mayor extracción de vainillina, syringaldehído, coniferaldehído y sinapaldehído es también de 55% (v/v).

d. - Evolución de los aldehidos aromáticos durante el envejecimiento.

Como hemos visto, la presencia de los aldehidos aromáticos en aguardientes envejecidos, así como los mecanismos de formación a partir de la lignina han sido ampliamente estudiados por numerosos autores.

Posiblemente, uno de los primeros investigadores que señalaron la presencia de la vainillina en un residuo aceitoso resultante de la destilación de aguardientes envejecidos durante mucho tiempo, fue ORDONEAU, CH. en 1886.

En 1927, REIF, G., encontró en los alcoholes de cognac aldehído vanillico.

Más tarde, SASAKYAN, N.M. y EGOROV, J.A. (1951 y 1953) consiguieron separar e identificar por medio de una técnica de cromatografía sobre papel la vainillina y la etil-vainillina en aguardientes soviéticos envejecidos por el sistema del cognac.

BLACK, R.A., ROSEN, A.A. y ADAMS, S.H.(1953) aislaron e identificaron por el mismo método los aldehidos coniferlico, syringico y sinapínico en extractos alcohólicos de madera de roble.

Sin embargo, fueron EGOROV, J.A. y BORISOVA, N.B. (1957) los que consiguieron identificar y determinar por primera vez el conjunto de aldehidos aromáticos (vainillina, syringaldehído, coniferaldehído sinapaldehído y aldehído p-hidroxibenzoico) en alcoholes de cognac, empleando la técnica de cromatografía en papel.

GUYMON, J.F. y CROWELL, E.A. (1968) encontraron y cuantificaron estos mismos aldehidos en aguardientes conservados en barriles de roble, empleando para esto la cromatografía bidimensional en capa fina sobre gel de sílice.

BRICOUT, J. (1971) empleando la cromatografía en columna sobre gel de sílice consigue identificar los aldehidos vanillico, syringico, coniferlico y sinapínico en aguardientes envejecidos de Armagnac, si bien es cierto que no pudo determinar la concentración de estos dos últimos en dichas bebidas.

Inspirados en parte por las técnicas utilizadas por GUYMON, J.F. y CROWELL, E.A., JOSEPH, E. y MARCHE, M. (1973) lograron identificar en cognacs estos mismos aldehidos, estudiando al mismo tiempo la influencia de la madera de roble sobre el contenido de los mismos en los aguardientes.

Otros autores como HANUILOVA, T.A. y col. (1975) y posteriormente VILLALON MIR, M. y col. (1987 a y 1987 b) pusieron a punto técnicas espectrofotométricas para la determinación de vainillina y syringaldehído, considerando estos compuestos de gran interés para la evaluación de la calidad de las bebidas envejecidas en madera. Esta misma técnica fue empleada posteriormente por GARCIA SANCHEZ, F. y col. (1990).

Sin embargo, en la actualidad, la técnica más empleada en el estudio y determinación de los aldehidos cinámicos y benzoicos, es la Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (C.L.A.E. o

H.P.L.C.), lo que ha facilitado bastante el estudio de este tipo de compuestos no solo en bebidas alcohólicas sino en otro tipo de productos.

Pero centrándonos en el campo de los vinos y los aguardientes, diversos autores, tras realizar estudios sobre la composición de los mismos a lo largo del envejecimiento o crianza en barriles de roble, han podido comprobar que a medida que transcurre el tiempo, se produce en estos un incremento en las concentraciones de los aldehídos benzoicos (vainillina y syringaldehído) y cinámicos (coniferaldehído y sinapaldehído), lo cual repercutirá en los caracteres sensoriales de los mismos. Así por ejemplo, NAUDIN, R. (1986) estudiando la evolución de las características organolépticas de vinos de Bourgogne, comparó dos lotes: Uno, el de los vinos que habían sido envejecidos en barriles de roble y el otro se trataba de los vinos que fueron almacenados en depósitos metálicos. Tras los resultados obtenidos de la cata, pudo comprobar que los vinos que tenían una evolución más favorable fueron los que habían sido almacenados en barriles de roble nuevos. Aquellos que lo fueron en barriles de roble usados, a partir de un determinado tiempo de crianza desarrollaban gustos desagradables, caracteres olfativos débiles y sobre todo una amargura exagerada que desequilibraba la armonía general del vino, llegando incluso a adquirir un mal aspecto visual. Por lo que respecta a los vinos almacenados en tanques metálicos, pudo constatar que los caracteres organolépticos decrecían regular y rápidamente durante el transcurso de la crianza, llegando a ser los peores clasificados de todas las muestras degustadas. A conclusiones similares había llegado también FEUILLAT, M. (1982) en un estudio de la conservación del mismo tipo de vinos en barriles de roble.

Del mismo modo PUECH, J.L. (1987) determina las modificaciones en vainillina y syringaldehído que sufre un vino durante su crianza en barricas de roble de diferentes capacidades y en depósitos de cemento, llegando a la conclusión de que las modificaciones de los mencionados aldehídos en este último tipo de recipiente, son prácticamente nulas, mientras que, como ya se comentó, el recipiente de madera de pequeño volumen, favorece los procesos extractivos, lo cual está de acuerdo con las observaciones de PONTALLIER, P. y col. (1982).

	225 litros		500 litros		Tanque cemento	
	Vainil	Syring	Vainil	Syring	Vainil	Syring
Referencia	Trazas	0,20	Trazas	0,20	Trazas	0,20
6 meses	0,04	0,38	0,01	0,30	Trazas	0,20
9 meses	0,13	0,43	0,07	0,36	Trazas	0,22
12 meses	0,21	0,66	0,1	0,4	Trazas	0,24
18 meses	0,34	0,86	0,1	0,42	Trazas	0,24
21 meses	0,44	1,03	0,1	0,44	Trazas	0,24
24 meses	0,44	1,19	0,1	0,53	Trazas	0,24

(Resultados expresados en mg/l)

Vainil = Vainillina

Syring = Syringaldehído

TABLA N°18: Evolución de vainillina y syringaldehído en un vino de Cabernet Sauvignon durante 24 meses en diferentes tipos de recipientes (PUECH, J.L. 1987).

A conclusiones similares llegaron SALAGOITY-AUGUSTE, M.H. y col. (1987), los cuales apreciaron un enriquecimiento en aldehídos aromáticos y otros compuestos durante el periodo que dura el envejecimiento en madera de roble, no produciéndose en vinos almacenados en depósitos de acero inoxidable. Esto también fue observado tras los análisis por H.P.L.C. realizados por JINDRA, J.A. y col. (1987) y posteriormente por WILKER, K.L. y col. (1988) sobre vinos blancos de Seyval.

En el caso de aguardientes madurados en barriles de roble, la evolución de dichos aldehídos aromáticos es similar a la que se produce en los vinos, si bien es cierto, que la cesión de estos se ve favorecida en los primeros debido tal vez a la influencia positiva que ejerce el grado alcohólico elevado sobre estos procesos extractivos (ARTAJONA SERRANO, J. 1991).

Tras realizar un estudio sobre las modificaciones del Cognac a lo largo del tiempo de envejecimiento, PUECH, J.L. y col. (1984), constataron este fenómeno, como se refleja en la siguiente tabla (TABLA N° 19).

Sin embargo la evolución de todos estos aldehídos no se produce de la misma manera. Así pues, el % de vainillina (respecto al contenido total de los mencionados aldehídos) varía entre el 13% del principio y el 31% del final del envejecimiento; el syringaldehído va del 21 al 57%; el coniferaldehído, del 25 al 11% y el sinapaldehído, del 40 al 1% al final del proceso de crianza. Esto pone en evidencia que la proporción de aldehídos cinámicos disminuye a lo largo de este proceso hasta casi su desaparición en el caso de los aguardientes de 50 años. Inversamente, las proporciones de los aldehídos de la serie benzoica (vainillina y syringaldehído) aumentan. Esta observación se confirma por el hecho de que la relación vainillina/coniferaldehído aumenta de 0,5 a 3, y la relación

syringaldehído/sinapaldehído lo hace de 0,6 a 52, para los aguardientes de Cognac de 1 a 50 años de envejecimiento. Por tanto, que el coniferaldehído y el sinapaldehído tras sufrir una oxidación en su doble enlace, darán vainillina y syringaldehído respectivamente, con lo que las concentraciones de estos se verán incrementadas.

Años de crianza	1	3	5	10	15	25	50
Vainillina	0,88	1,80	2,20	3,20	4,2	5,5	8,6
Syringaldehído	1,44	3,47	4,12	5,25	7,15	9,1	15,7
Coniferaldehído	1,68	2,15	2,5	1,55	2,2	2,8	2,9
Sinapaldehído	2,62	3,10	3,5	1,45	1,3	0,6	0,3

(en mg/l)

TABLA N°19: Evolución de los aldehídos aromáticos en un aguardiente de Cognac a lo largo de su envejecimiento (PUECH, J.L. y col. 1984).

Pero la presencia de los aldehídos fenólicos en aguardientes también está condicionada por otra gran cantidad de factores, como pueden ser, además de los clásicos (características de la bodega, humedad, temperatura, tipo de roble empleado en la construcción del barril, etc.), la capacidad y relación superficie/volumen de la barrica usada; el tipo de quemado del barril o el empleo de botas de roble nuevas o usadas (CANTAGREL, R. y col. 1992).

Con respecto al tipo de quemado (del barril), como ya se comentó al hablar del proceso de construcción del mismo (cintrado de las duelas, y quemado del casco), influirá de una manera decisiva en el contenido en aldehídos aromáticos de la mezcla hidroalcohólica con la que se encuentren en contacto. Así lo demuestran CHATONNET, P. y col. (1989) tras el estudio de la incidencia del quemado sobre la formación de aldehídos fenólicos. Estos, tras someter al barril a diferentes intensidades de quemado, y determinar el contenido de los mismos a diversas profundidades de la cara interna de la duela, comprobaron que un calentamiento medio es el que más favorece la formación y posterior extracción de estas moléculas por parte de la bebida alcohólica que contenga, como puede apreciarse en la siguiente tabla.

Esto coincide completamente con las investigaciones realizadas por ARTAJONA SERRANO, J. (1991) y NOMDEDEU, L. y col. (1988), para los cuales es precisamente el quemado intermedio del casco, el que favorece los procesos extractivos.

Moléculas (mg/l)	No Quemado	Intensidad de Quemado								
		Ligero			Medio			Fuerte		
		L1	L2	L3	M1	M2	M3	F1	F2	F3
Vainillina	<0,1	3	2,9	0,4	3,9	6,7	3,8	2,7	4	2,7
Syringaldehído	0,2	6,2	1	9,7	14,3	5,4	19,1	10,5	19,5	6,5
Coniferaldehído	Tr.	3,3	3,7	2,3	3,8	12,4	2,4	2	1,9	2,3
Sinapaldehído	Tr.	1,9	2	1,9	2,3	11,3	1	2,5	2,7	2,6
Σ Aldehídos Fenólicos	0,2	16,2	14,8	5,6	19,7	44,7	12,6	27,9	17,9	14,1
Σ Global (0-3 mm)	0,2	12,2			25,7			20		

Tr. = Trazas.

L: Quemado Ligero o suave.

M: Quemado Moderado.

F: Quemado Fuerte.

Nivel de espesor investigado: L1,M1,F1: Quemado L,M,F: 0-1 mm.

L2,M2,F2: " " 1-2 mm.

L3,M1,F3: " " 2-3 mm.

TABLA N°20: Incidencia del quemado empleado en tonelería sobre la formación y extracción de aldehídos fenólicos de los las bebidas alcohólicas (CHATONNET, P. y col. 1988).

En cuanto al empleo de barriles de roble nuevos o usados como factor determinante del contenido en aldehídos aromáticos en vinos y aguardientes sometidos a este tipo de tratamientos, PUECH, J.L. y col. (1985) constataron que aquellos que se almacenaban en botas de roble nuevas, además de sufrir una rápida variación de sus principales características físico-químicas, extraían alrededor del 50% de su pool fenólico durante los tres primeros años de crianza, por lo que el fenómeno de extracción se vería enlentecido en los años siguientes. Por lo que respecta a los

madurados en barriles usados, el fenómeno de extracción representó alrededor del 35% para los tres primeros años, dándose también una disminución en dicho proceso en los años posteriores, pero mucho menos acusada que en el caso de los envejecidos en barriles nuevos.

Posteriormente, PUECH, J.L. y col. (1986) estudian la evolución de vainillina, syringaldehído, coniferaldehído y sinapaldehído en whiskies, distinguiendo entre los madurados en barriles usados y los envejecidos en nuevos. Para ambos tipos de whiskies, el aldehído mayoritario es el syringaldehído, que representa más del 50% de los aldehídos totales; la vainillina supone el 24%, mientras que el coniferaldehído y sinapaldehído representan individualmente alrededor del 12%. Además comprobaron que el contenido en estos aldehídos era de tres a cinco veces más elevado en los "whiskies de sabor", es decir, en los criados en barriles nuevos, que en el whisky base, lo cual vuelve a poner de manifiesto la importancia del quemadon efectuado durante la construcción del barril. Del mismo modo observaron que las concentraciones de estos son sensiblemente inferiores en los "whiskies ligeros" (los envejecidos en barricas de roble usadas) que en los de sabor, debido al agotamiento que va sufriendo la madera con el paso de los años. Esto está de acuerdo con investigaciones posteriores realizadas por PUECH, J.L. (1988) en este mismo sentido sobre brandies.

Años de Crianza	Vainillina		Syringaldehído		Coniferaldehído		Sinapaldehído		Ald. Totales	
	Nuevo	Usado	Nuevo	Usado	Nuevo	Usado	Nuevo	Usado	Nuevo	Usado
1	1,3	0,41	2,5	0,7	0,91	0,14	0,81	0,19	5,52	1,44
3	2,35	0,64	5,32	1,75	1,52	0,42	1,40	0,48	10,6	3,29
5	3,75	1,12	7,41	3,01	2,09	0,67	1,37	0,65	14,62	5,45
7	5,75	2,05	13,81	4,6	4,8	1,02	4,94	0,95	29,31	8,62
15	13,6	4,3	29,9	8,7	5,7	0,8	3,5	0,78	52,7	14,58

(Resultados expresados en mg/l).

TABLA N°21: Evolución de los aldehídos aromáticos en whiskies a lo largo del envejecimiento en barriles nuevos y usados (PUECH, J.L. y col. 1986).

Esto mismo es aplicable a los vinos, si bien es cierto que la intensidad con la que se da en estos es sensiblemente inferior.

De todos estos aldehídos aromáticos, el único que tiene un papel relevante desde el punto de vista organoléptico, es la vainillina, hecho que se conoce desde hace tiempo (DUBOIS, P. y DEKIMPE, J. 1982; DUBOIS, P. 1989; YAMAMOTO, A. 1961; SINGLETON, V.L. y NOBLE, A.C. 1976). Los umbrales de percepción olfativa determinados por BOIDRON, J.N. y col. (1983), que están de acuerdo con los resultados de STAHL, W.H. (1973), confirman el papel organoléptico de la vainillina en los vinos criados en barricas nuevas, siendo menos patente en las usadas.

El hecho de que sea la vainillina uno de los aldehídos que más pueden contribuir al aroma de los vino y aguardientes envejecidos y dada su fácil obtención a nivel industrial, este compuesto podría adicionarse fraudulentamente a estas bebidas alcohólicas con objeto de mejorar sus características organolépticas y proporcionarles un carácter de "añejados". PUECH, J.L. y JOURET, C. (1982) cuantificaron por H.P.L.C. la vainillina y syringaldehído de unas muestras de Cognac, Armagnac y ron de origen perfectamente conocido, pero de edades diferentes. Tras analizar los resultados obtenidos, observaron como la relación syringaldehído/vainillina se encuentra se encuentra comprendida entre unos estrechos márgenes, que van de 1,4 a 2,5, lo cual indica que existe un equilibrio entre los productos de degradación de la lignina y extraídos por el alcohol durante el periodo que dura el almacenamiento.

A partir de esta constatación, se hace posible controlar la adición de vainillina a los aguardientes.

DELGADO, T. y col. (1987) piensan que el límite mínimo respecto a esta relación, debe de ser 1. Por debajo de este valor, puede ser orientativo de adición de vainillina. En este estudio constatan que aunque la mayoría de los brandies comerciales han sido criados en barricas de roble, existen otros que han sufrido, sin lugar a dudas adición de vainillina, apuntando incluso la idea de haber sido sometidos a una maceración con cáscara de almendra, que proporcionan un contenido en este aldehído superior a lo normal.

e.- Evolución de los ácidos fenólicos durante el envejecimiento.

Como ya se comentó al hablar de la composición de la madera de roble, la presencia de los ácidos benzoicos, vainílico y syringico, así como el ácido ferúlico, fue puesta en evidencia por PEARL y col. (1957) al estudiar diversas especies de robles. SEIKEL, y col. (1971) constatan que entre los compuestos extraíbles de la madera, se encuentran los ésteres correspondientes a estos ácidos.

OTSUKA, K. y col. (1964, 1965) constataron la presencia de los ácidos vainílico y syringico en aguardientes envejecidos. Después, SKOURIKHIN, J.M. (1968) y SKOURIKHIN, J.M. y EFIMOV, V.I. (1972) detectaron estos mismos ácidos en los cognac de tres años de edad, cifrando el contenido de los mismos en aproximadamente 0,16 mg/l para cada uno de ellos, cantidad que aumentaba hasta los 0,5 mg/l en los de 15 años.

HARDY, F.M. (1969) determinó mediante técnicas espectrofotométricas, el contenido en ácido syringico y vainílico mediante previa extracción y separación por cromatografía en papel. Más tarde, MISKOV, O. y col.

(1970) pusieron de manifiesto la presencia del ácido cafeico.

Además de estos ácidos, en brandies y sobre todo en vinos, se ha detectado otros como son el ferúlico, sinápico, protocatéuico, parahidroxibenzoico, paracumárico, gálico, elágico, etc (BERTARAND, A. y col 1981).

La presencia de la mayoría de estos, sobre todo de los ácido benzoicos y cinámicos, puede justificarse por los procesos de degradación que sufre la lignina durante el tratamiento de la madera (secado, cintrado y quemado). Pero la existencia de en los aguardientes y vinos puede deberse a otros fenómenos como son las reacciones de oxido-reducción que se producen durante la conservación. Efectivamente, durante el envejecimiento de los alcoholes, se produce la extracción de los aldehídos aromáticos. Estos pueden sufrir una gran cantidad de reacciones, como son la condensación y formación de precipitados; la degradación, lo que implica la formación de compuestos más simples de tipo guayacil (guayacol), pero sobre todo, suelen darse procesos oxidativos, lo que llevará a la formación de los ácidos correspondientes (PUECH, J.L. y col. 1977).

El mecanismo fundamental puede representarse según este esquema:

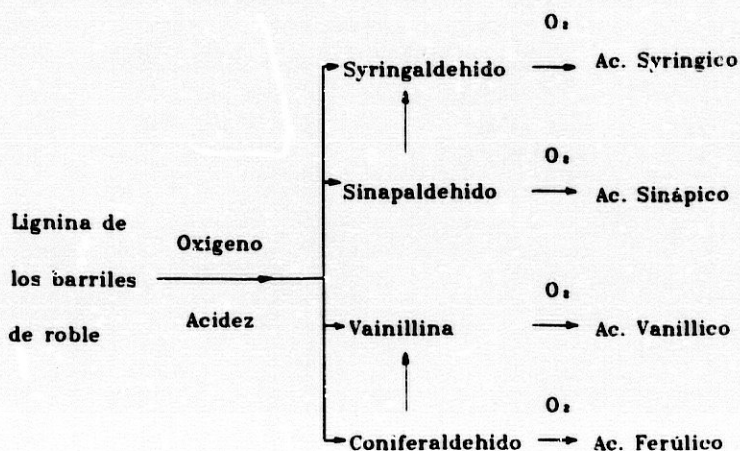


FIGURA N°28: Ruta de oxidación en la obtención de los ácidos benzoicos y cinámicos (PUECH, J.L. 1987).

En el caso de los vinos, estos ácido benzoicos y cinámicos, se encuentra formando ésteres o heterósidos con el ácido tartárico y con los azúcares, liberándose en el transcurso de la maduración al sufrir un proceso de hidrólisis. Por tanto en los vinos pueden encontrarse tanto al estado libre como combinados (RIBEREAU-GAYON, J. y col. 1972).

Por tanto, la tendencia normal tanto en el envejecimiento tanto de aguardientes como de vinos, es que aumente la concentración a medida que es mayor el número de años de envejecimiento. Así lo confirma PUECH, J.L. (1987) tras realizar el seguimiento en aguardientes de Armagnac.

Años de Envejecimiento	5 Años	6 Años	9 Años	12 Años
Acido Vanílico	0,55	1,04	1,14	1,35
Acido Síringico	0,91	1,60	1,90	2,22

(Resultados expresados en mg/l)

TABLA N°22: Evolución de los ácidos benzoicos durante el envejecimiento del Armagnac en barriles de roble (PUECH, J.L. 1987).

Al igual que en el caso de los aldehídos aromáticos, la mayor o menor concentración que puedan presentar las bebidas alcohólicas en este tipo de compuestos, se verá afectado sensiblemente por los factores medioambientales de la bodega, condiciones de trabajo en tonelería, empleo de barricas nuevas o usadas, grado alcohólico, pH, etc (PUECH, J.L. 1988; BERTRAND, A. y col. 1981).

Con respecto a otro tipo de ácidos como son el gálico y el elágico, procedentes de los taninos, estos se encuentran de manera natural en la madera de roble, si bien es cierto, que pueden verse modificadas sus concentraciones por los mismos factores anteriormente comentados (CANTAGREL, R. y col. 1992; CHATONNET, P. y col. 1989; ARTAJONA SERRANO, J. 1991; NOMDEDEU, L. y col. 1988).

C.3.3.- Evolución de las cumarinas durante el envejecimiento

Las cumarinas son un grupo de lactonas derivadas de la benzopirona. Desde el punto de vista biosintético, la molécula de partida de estos compuestos es el ácido cinámico, que tras sufrir reacciones de hidroxilación y ciclación, conduce a la formación de la cumarina o de la 7-hidroxicumarina.

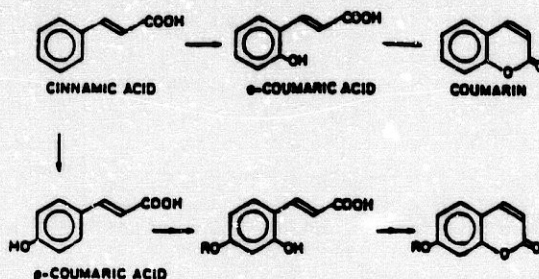


FIGURA N°28: Esquema de síntesis de las cumarinas (PUECH, J.L. 1988).

Las cumarinas de mayor interés son la escopoletina, umbeliferona, 4-metil-umbeliferona y sobre todo la escopoletina.

Esta última (la escopoletina), con estructura similar al ácido ferúlico, fue puesta en evidencia en la madera de roble por (SEIKEL, M.K. y col. 1971). Según BROWN, S.A. (1985), la escopoletina puede sintetizarse también a partir de la esculetina, por metilación de la misma.

La presencia de las cumarinas en aguardientes y vinos, no ha sido estudiada con tanta profundidad como los aldehídos aromáticos. Sin embargo, fueron puestas en evidencia en los aguardientes de Armagnac por BRICOUT, J. (1971) y en los de Cognac, por JOSEPH, E. y col. (1972), siendo TAMMA, R.V. y col. (1985) los que pusieron a punto una técnica por H.P.L.C. para su determinación en tejidos vegetales.

Debido a las bajas concentraciones en las que se encuentra en este tipo de bebidas alcohólicas, no puede utilizarse un detector normal de UV, sino que es necesario emplear el detector de fluorescencia, aprovechando la fluorescencia natural que presentan estas sustancias (PUECH, J.L. y col. 1988a; PUECH, J.L. y col. 1988b).

SALAGOITI AUGUSTE, M.H. y col. (1987) tras realizar un estudio sobre conservación de aguardientes y vinos en barriles de roble, confirman que la escopoletina, así como el resto de cumarinas, proceden de la madera de roble, ya que al comparar dos muestras de un vino tinto, una almacenada en depósito de acero inoxidable y otra en barriles de roble nuevos, pudieron observar que en esta última, se veían incrementados los niveles de dichos compuestos.

La importancia de las cumarinas y en concreto de la escopoletina, no radica tanto en sus características organolépticas, puesto que parecen no ejercer influencia alguna sobre el aroma y sabor de los vinos y aguardientes envejecidos, sino en que pueden servir para facilitar información sobre el modo de conservación de los mismos (SALAGOITI-AUGUSTE, M.H. 1987). En efecto, la escopoletina, es característica de la madera de roble, encontrándose en mucha menor proporción en las maderas de otras especies, y al estado de trazas en la uva.

Especie Botánica	Escopoletina	Umbeliferona	Metil-Umbeliferona
Roble	300	5	2
Castaño	61	4	4
Quebracho	2	55	5

(Resultados expresados en $\mu\text{g}/100\text{ g}$)

TABLA N°23: Contenido en cumarinas de distintas especies vegetales (SALAGOITI-AUGUSTE, M.H. 1987).

De hecho, la escopoletina suele encontrarse normalmente en las bebidas alcohólicas envejecidas en barriles de roble, si bien la concentración de esta puede verse modificada por muchos factores, entre los que destacan:

- El tipo de roble empleado en la construcción del barril, ya que todas las especies de roble no tienen el mismo contenido en esta. Así por ejemplo, la madera de roble americano (*Quercus alba*) es más rica en escopoletina que las maderas de origen francés. Esto explica que de las muestras analizadas por PUECH, J.L. y col. (1988b) los brandies españoles, portugueses, y los whiskies presentaran los valores más altos para esta cumarina.

- Tiempo que dura el envejecimiento, ya que cuanto mayor es el tiempo de envejecimiento, mayor será la cantidad de escopoletina que el alcohol extraiga de la madera.

- El empleo de barricas nuevas o usadas: El contenido en escopoletina será mayor en los aguardientes almacenados en barricas nuevas que en los que lo fueron en usadas, hecho que ha sido constatado por numerosos autores.

Tipo de barricas	Tiempo de envejecimiento		
	3 meses	6 meses	9 meses
Nuevas	9	27	33
Usadas 1 años	11	23	33
Usadas 2 años	7	21	27
Viejas	5	8	10

(Concentraciones expresadas en $\mu\text{g/l}$)

TABLA N°24: Evolución del contenido en escopoletina en un vino tinto conservado en barriles de diferentes edades (SALAGOITI-AUGUSTE, M.H. 1987).

Algunos autores, como es el caso de PUECH, J.L. (1988c) han intentado relacionar la presencia de grupos metoxilos, correspondientes a la lignina de la madera solubilizados por el aguardiente con el contenido en escopoletina. Las investigaciones demuestran que no existe una estrecha relación entre las cantidades de escopoletina y el contenido de lignina extraída. No obstante, según este autor, existe un cierto lazo entre estos dos tipos de compuestos.

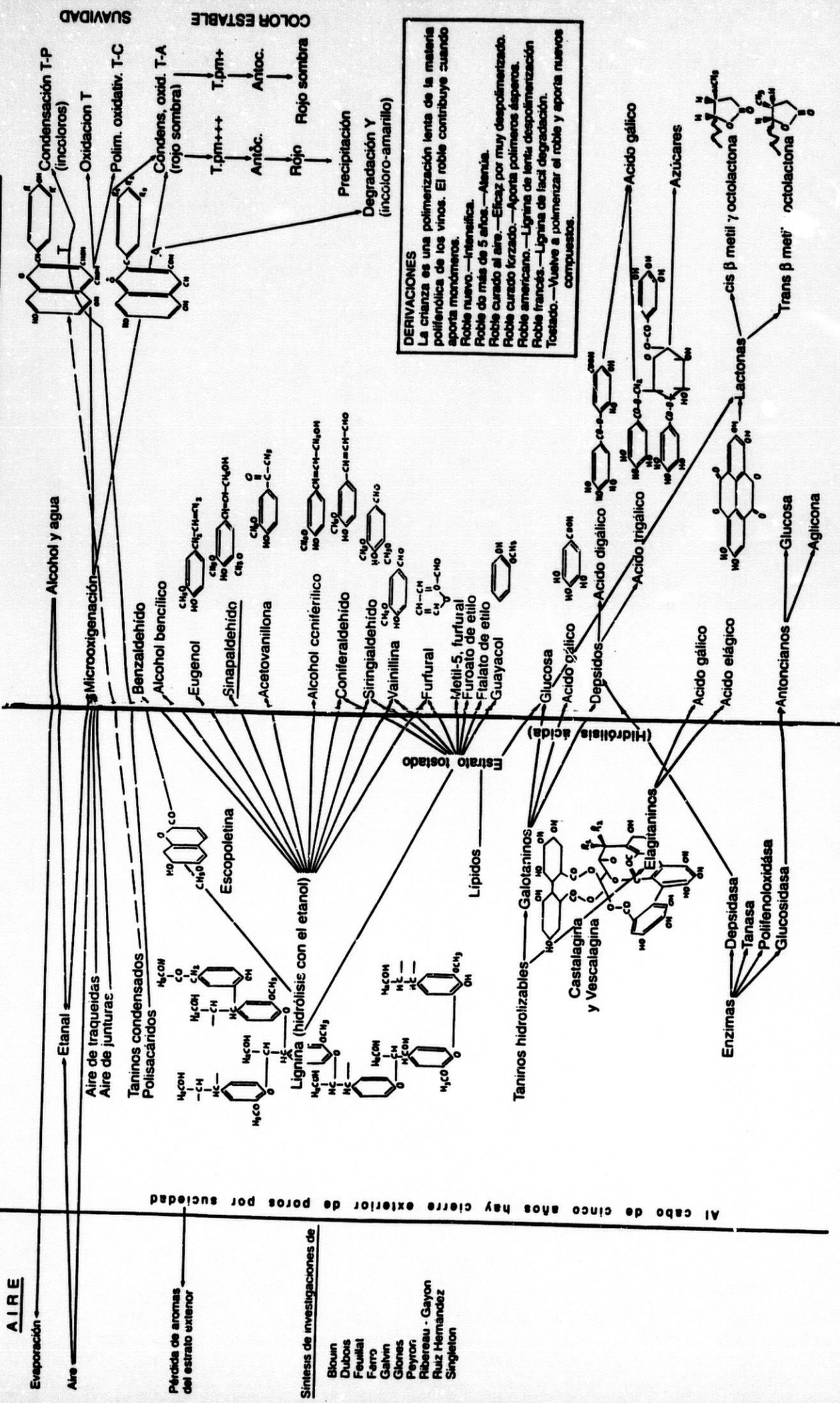
En consecuencia, la escopoletina no es un compuesto que permita determinar el tiempo que un aguardiente ha sido envejecido en el barril. Pero por contra, si se encuentra en muy pequeñas concentraciones, puede sospecharse que el aporte de la madera de roble en compuestos extraíbles, será también escaso, por lo que se obtendrá un aguardiente poco cargado y en consecuencia, con muy poco cuerpo.

Lo que si puede establecerse, es que la determinación de escopoletina en vinos y aguardientes puede ser un elemento muy interesante para determinar si estos han sido o no envejecidos en barriles de roble, y tal vez puedan orientar sobre las características en las que este se encontraba (SALAGOITY-AUGUSTE, M.H. 1987).

En la siguiente figura se muestra un esquema de los procesos que se dan en la madera y en el vino durante el proceso de crianza.

DUELA DE ROBLE

VINO CONTENIDO EN LA BARRICA



Al cabo de cinco años hay cierre exterior de poros por suavidad

- Síntesis de investigaciones de**
- Blouin
 - Dubois
 - Feuilat
 - Ferre
 - Galvin
 - Gilones
 - Payron
 - Riberau - Gayon
 - Ruiz Hernandez
 - Singleton

III.1. - CROMATOGRAFIA LIQUIDA DE ALTA EFICACIA

A. - REATIVOS, MATERIAL Y APARATOS

* REATIVOS Y PATRONES

Para la puesta a punto y realización del método cromatográfico empleado en este trabajo, se han utilizado los siguientes reactivos y patrones de pureza analítica contrastada:

Reactivos:

Agua bidestilada MilliQ para H.P.L.C.	Millipore
Alcohol etílico absoluto para H.P.L.C.	Merck
Metanol para H.P.L.C.	Merck
Acido Trifluoroacético	Merck

Patrones:

Vainillina	Merck
Syringaldehido	Merck
Acido Gálico	Merck

Materias primas

Aguardiente de vino de 83° G.L.
Madera de roble americano (Quercus alba)

Disoluciones empleadas

- Etanol de 40° G.L.
- Solución de 5000 mg/l de vainillina en alcohol de 40° G.L., a partir de la cual se han preparado disoluciones cuya concentración oscila entre los 0.5 y los 80 mg/l.
- Solución de 5000 mg/l de syringaldehido en alcohol de 40° G.L., a partir de la cual se han preparado disoluciones cuya concentración oscila entre los 0.25 y los 80 mg/l.
- Solución de 5000 mg/l de ácido gálico en alcohol de 40° G.L., a partir de la cual se han preparado disoluciones cuya concentración oscila entre los 0.25 y los 80 mg/l.
- Aguardiente de vino de 55° G.L. obtenido tras la dilución de un aguardiente de vino de 83° G.L.
- Solución Agua-Acido Trifluoroacético (1000-1,5 V/V): Fase móvil A para cromatografía.
- Solución Agua-Metanol-Acido Trifluoroacético (300-700-1,5 V/V/V): Fase móvil B para cromatografía.

* MATERIAL Y APARATOS

Para la realización y desarrollo de esta técnica de C.L.A.E., se han empleado los aparatos y el material que a continuación se detallan:

- Cromatógrafo líquido de alta eficacia (C.L.A.E.) Konik 500-A, con cuatro bombas y un inyector modelo Rheodyne 7125, cuya capacidad de carga es de 20 μ l, y con horno termostataado.
- Detector Ultravioleta/Visible tipo Konik Uvis 200.
- Integrador Hewlet Packard 3394A.
- Columna para Cromatografía Líquida de Alta Eficacia CH-18 de fase reversa Spherisorb, 20 cm de longitud y 4,6 de diámetro interno. El tamaño de la partícula interna de la columna es de 5 μ m.
- Microjeringa Hamilton[®] para H.P.L.C. de 20 μ l de capacidad.
- Kitasato y equipo de filtración Millipore[®] para solventes.
- Jeringa y equipo de filtración Nucleopore[®] para preparación de muestras.
- Micropipeta Microtransferpettor digital Brand de 20-100 μ l de capacidad.
- Balanza de precisión Mettler AE200, con apreciación de hasta 10⁻⁵ gramos.
- Granatario Mettler 3000, con apreciación de 10⁻¹ gramos.
- Agitador magnético Agimatic-N de P-Selecta.
- Frascos de vidrio de 200 ml de capacidad.
- Viales de vidrio de 6 ml de capacidad.
- Material de laboratorio.
- Termómetro contrastado: -20°C- +300°C.
- Alcohómetros (de 30° a 60° y de 60° a 90°)
- Estufa eléctrica de aire P-Selecta con termostato y selector de T^a que permite alcanzar una T^o de 250°C.
- Tamiz con mallas de 0.5, 2 y 6 mm de luz.
- Bomba de vacío de vidrio (Telstar, M. RD-S)
- Baño de ultrasonidos.

B. - MUESTRAS ANALIZADAS

Para la realización de este trabajo se han analizado 38 brandies comerciales, todos ellos adquiridos con garantía de origen en función de la calidad de los mismos según su precio en el mercado.

Estas 38 muestras de brandies comerciales sometidas a diferentes procesos de maduración, fueron clasificadas en dos grandes grupos en función de la técnica de envejecimiento o crianza a la que habían sido sometidas. Así pues, tenemos:

- 1.- Brandies comerciales envejecidos por el método **tradicional estático**.
- 2.- Brandies comerciales envejecidos por el método **dinámico de soleras**.

Esta clasificación se realizó así por entender que son los dos sistemas de envejecimiento más comúnmente extendidas.

Estas muestras han sido numeradas de la 1 a la 38 para evitar hacer referencia directa durante el desarrollo del trabajo.

Del mismo modo, se ha realizado el seguimiento de las modificaciones en aldehídos aromáticos y otros componentes presentes en los aguardientes, extraídos a partir de la madera de roble.

Para ello, hemos preparado **macerados de virutas de roble** (previamente tratadas) en aguardiente de vino cuyo grado alcohólico de partida era de 83° G.L. Las diversas series de macerados de virutas de roble obtenidos se diferenciaron entre si por:

- Las características físicas (Tamaño, y espesor) de la madera empleada.
- La duración del tratamiento (térmico) al que fue sometida la madera.
- Intensidad del tratamiento (térmico) al que se sometió la madera.
- Duración del proceso de maceración.

C. - PUESTA A PUNTO DEL METODO CROMATOGRAFICO PARA LA DETERMINACION DE VAINILLINA, SYRINGALDEHIDO Y ACIDO GALICO**C.1.- Condiciones experimentales**

Para el estudio, identificación y cuantificación de los aldehídos benzoicos, vainillina y syringaldehído, así como del ácido gálico se ha utilizado un sistema cromatográfico que consta de:

- Cromatógrafo de líquidos marca Konik modelo 500-A series descrito con anterioridad. El equipo está provisto de un horno con termostato, que nos permitió fijar la T^a de la columna a 25°C.

- Detector Ultravioleta/Visible tipo Konik Uvis 200, cuyas condiciones de detección son las siguientes:

Longitud de onda: 280 nm
Sensibilidad o Rango (AUFS): 0.1
Tiempo de salida (sec): 0.3

- Integrador Hewlet Packard 3394A, cuyos parámetros de integración son los siguientes:

Línea base (zero): 0.05
Atenuación (att²): -1, 0, 1, 2.
Velocidad del papel (cht sp): 0.5
Anchura de pico (pk wd): 0.04

- Para la separación de dichas moléculas, se recurrió a una columna Spherisorb CH-18 de fase reversa, de 20 cm de longitud, 4,6 mm de diámetro interno y un tamaño de partícula de 0,5 μm.

- Kitasato y equipo de filtración Millipore[®] para solventes.

- Jeringa y equipo de filtración Nucleopore[®], con membranas Millipore[®].

- Jeringa Hamilton para H.P.L.C. de 20 μl de capacidad.

La fase móvil estaba constituida por dos solventes:

Solvente A: Agua/Acido trifluoroacético (1000-1,5 V/V).

Solvente B: Agua/Metanol/Acido trifluoroacético (300-700-1,5 (V/V/V)).

Con este gradiente de elución, consiguen separarse diversas moléculas. El orden de salida de las más importantes es:

Acido gálico, 5-hidroximetilfurfural, furfural, vainillina, syringaldehído, coniferaldehído y sinapaldehído.

Las condiciones de presión fijadas al equipo fueron:

Presión máxima 300 bares

Presión mínima 2 bares

Presión durante el desarrollo de la cromatografía: 90-190 bares.

La elución de la muestra se consigue mediante el siguiente programa de gradientes:

t (min)	A (%)	B (%)	Flujo (ml/min)
0	100	0	1,5
5	95	5	1,5
10	75	25	1,5
18	70	30	1,5
33	60	40	1,5
53	0	100	1,5
60	100	0	1,5

Las muestras, que previamente fueron filtradas y desgasificadas en baño de ultrasonidos, se inyectaron directamente en el cromatógrafo, sin necesidad de someterlas a una extracción previa de sus componentes. El volumen de muestra inyectado, fue en todos los casos de 15 μ l.

C.2.- Validación de los métodos analíticos y estudio de la reproductibilidad del método cromatográfico.

Con objeto de realizar la validación del método y estudiar la reproductibilidad de la técnica puesta a punto, se han sometido nuestras muestras a la realización de "n" veces una prueba, se pudiéndose determinar:

Media:
$$X = \frac{\sum X_i}{n}$$

Desviación Estandar:
$$Sd \text{ ó } (\sigma_{n-1}) = (\sum (X_i - X)^2 / n - 1)^{1/2}$$

Desviación media:
$$\sigma_m = \frac{\sigma_{n-1}}{n^{1/2}}$$

Error Relativo (%):
$$E.R. = \frac{\sigma_m \times t}{X} \times 100$$

(t es el Factor Student)

Coefficiente de Variación:
$$C.V. = \frac{\sigma_{n-1}}{X} \times 100$$

% Recuperación:
$$(\%) = \frac{\text{Conc. Encontrada}}{\text{Conc. Adicionada}} \times 100$$

El estudio de la reproductibilidad de la técnica cromatográfica puesta a punto, siempre bajo las condiciones cromatográficas descritas, se ha llevado a cabo tras la inyección directa en diez ocasiones (previa filtración), de una mezcla hidroalcohólica al 40% V/V, cuya concentración en vainillina, syringaldehído y ácido gálico era de 15 mg/l, 15 mg/l y 10 mg/l, respectivamente.

La exactitud de este método para cada una de las moléculas estudiadas, se expresa por el error relativo (E.R.) calculado a partir del factor de Student $t_{0,05}$, cuyo valor para n=10 es de 2,262.

$$\text{E.R.} = \frac{\sigma_m \times t}{\text{Area Media de los picos}} \times 100$$

Los resultados obtenidos se recogen en las tablas N°26 27 y 28.

	VAINILLINA (15 mg/l) Area
	316760
	312080
	313930
	313590
	315280
	315820
	313350
	318540
	310085
	314350
Area Media	314378
Sd	2391.6289
E.R.	0.54

TABLA N°26: Estudio de la reproductibilidad en la determinación de vainillina por H.P.L.C.

	SYRINGALDEHIDO (15 mg/l) Area
	140940
	140450
	140730
	140210
	142500
	140480
	140090
	140750
	143910
	142890
Area Media	141295
Sd	1315.8880
E.R.	0.66

TABLA N°27: Estudio de la reproductibilidad en la determinación de syringaldehído por H.P.L.C.

	ACIDO GALICO (10 mg/l) Area
	139520
	139820
	139790
	139760
	138740
	138510
	138060
	138060
	137990
	139150
Area Media	138943
Sd	765.9133
E.R.	0.3943

TABLA N°28: Estudio de la reproducibilidad en la determinación de ácido gálico por H.P.L.C.

En la figura N°28 aparece un cromatograma obtenido tras su inyección en el equipo cromatográfico y en las condiciones establecidas, de la solución hidroalcohólica con los patrones comentados.

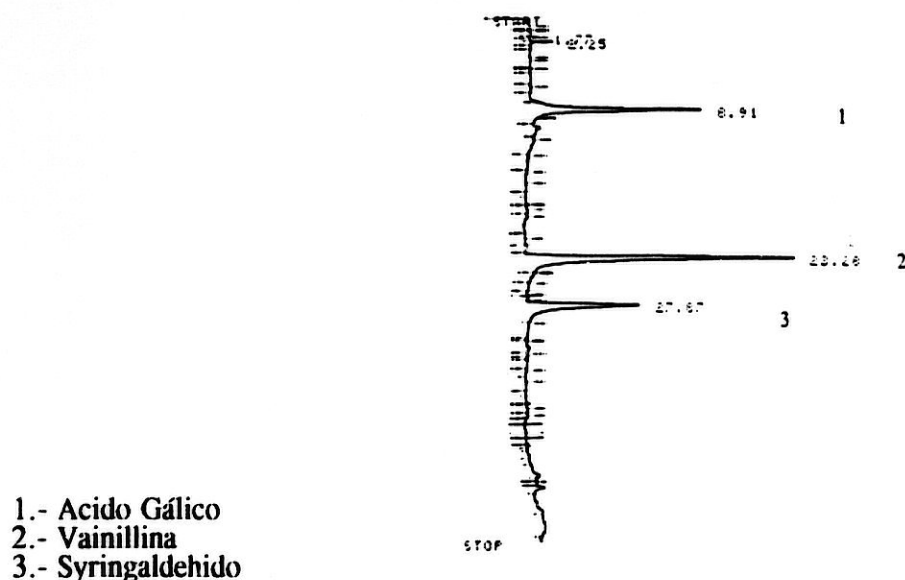


FIGURA N°28: Cromatograma de una mezcla de ácido gálico (10 mg/l), vainillina (15 mg/l) y syringaldehido (15 mg/l).

C.3.- Elaboración de las rectas de calibración

Con el objeto de delimitar los intervalos en los que el método analítico propuesto presenta proporcionalidad lineal entre la concentración de los aldehidos (vainillina, syringaldehído) y ácidos (ácido gálico) estudiados y el area de pico encontrada para los mismos, se prepararon soluciones hidroalcohólicas al 40% V/V de concentraciones crecientes de dichos compuestos.

Estas soluciones de diversas concentraciones, que se encontraban entre 0.5 mg/l y 80 mg/l para la vainillina; 0.25 mg/l y 80 mg/l para el syringaldehído, y 0.25 mg/l y 80 mg/l para el ácido gálico (Tabla N°29), se prepararon a partir de soluciones patrón de vainillina, syringaldehido y ácido gálico en alcohol etílico de 40° G.L. cuyas concentraciones eran de 5000 mg/l para cada uno de los compuestos.

Las soluciones patrón anteriormente descritas, se inyectaron directamente en el cromatógrafo en orden creciente de concentraciones, previa desgasificación en baño de ultrasonidos y filtración a través de filtros de 0.45 μm de tamaño de poro.

VAINILLINA (mg/l)	SIRINGALDEHIDO (mg/l)	ACIDO GALICO (mg/l)
0.5	0.25	0.25
0.8	0.50	0.50
1	1	1
2	2	2
5	5	5
10	10	10
15	15	15
20	20	20
25	25	25
35	35	35
45	45	45
50	50	50
60	60	60
80	80	80

TABLA N°29: Concentraciones empleadas de los distintos patrones en la preparación de las rectas de calibración por H.P.L.C.

En la tabla N°30, se recogen las áreas de pico obtenidas para cada una de las soluciones hidroalcohólicas de los diversos patrones empleados.

VAINILLINA	
Conc. Teórica (mg/l)	Area de pico $\times 10^5$
0.5	0.2402
0.8	0.1674
1	0.2079
2	0.4165
5	1.0513
10	2.1086
15	3.1815
20	4.2009
25	5.1332
35	7.1882
45	9.2223
50	9.2101
60	11.5495
80	14.9760

TABLA N°30: Areas de pico resultantes de la inyección en el cromatógrafo del patrón de vainillina a diferentes concentraciones.

En la siguiente figura, aparece la recta de calibración para la vainillina.

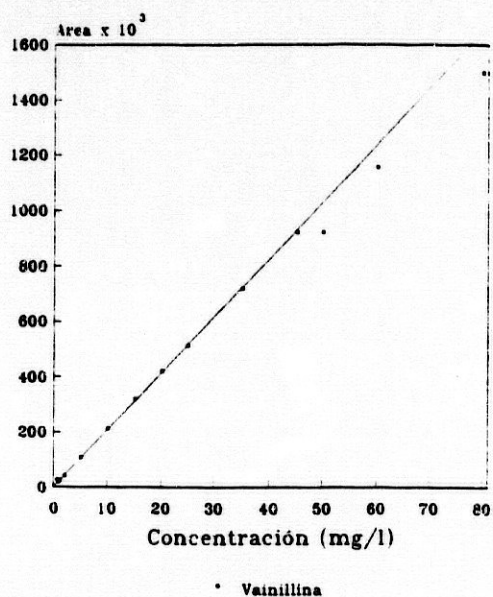


FIGURA N°29: Recta de calibración de la Vainillina

SYRINGALDEHIDO

Conc. Teórica (mg/l)	Área de pico $\times 10^4$
0.25	0.4990
0.5	0.4672
1	0.9505
2	1.8385
5	4.7429
10	9.2532
15	14.0495
20	18.5185
25	23.2145
35	31.4470
45	43.0290
50	31.7795
60	44.3942
80	65.1850

TABLA N°31: Áreas de pico resultantes de la inyección en el cromatógrafo del patrón de syringaldehído a diferentes concentraciones.

La figura N°30 reproduce la recta de calibración del syringaldehído.

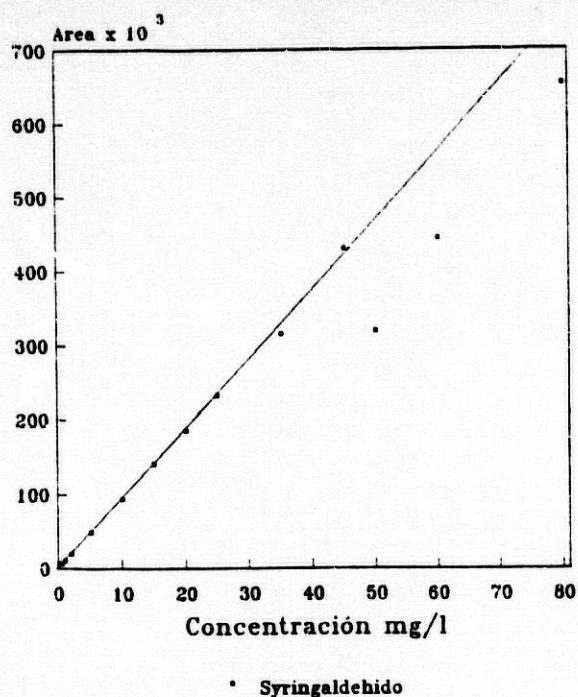


FIGURA N°30: Recta de calibración del syringaldehído.

ACIDO GALICO

Conc. Teórica (mg/l)	Area de pico $\times 10^4$
0.25	0.4960
0.5	0.6977
1	1.3991
2	2.7859
5	6.9809
10	13.9520
15	21.0320
20	27.7492
25	34.8080
35	50.8830
45	60.5215
50	68.4145
60	82.2120
80	105.9808

TABLA N°32: Areas de pico resultantes de la inyección en el cromatógrafo del patron de ácido gálico a diferentes concentraciones.

La figura N°31 recoge la recta de calibración del ácido gálico, tras representar area de pico frente a concentraciones.

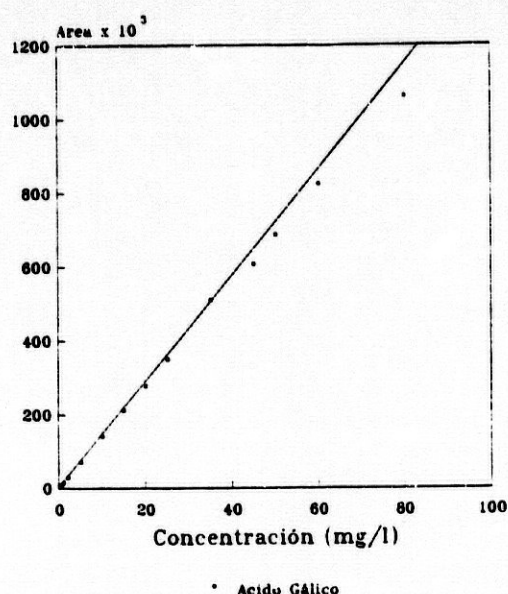


FIGURA N°32: Recta de calibración del ácido gálico.

De este modo, podemos calcular un factor de respuesta para cada uno de los compuestos estudiados en aquellos tramos de la recta donde existe linealidad, de acuerdo con los trabajos de LINDSAY, S. (1987), VILLALON MIR, M. y col. (1992) y QUESADA GRANADOS, J (1993).

Así pues, el factor de respuesta se define como la relación entre la concentración de la muestra procesada y el área de pico que registra el cromatógrafo:

$$FR_{\text{absoluto}} = \frac{\text{Concentración (mg/l)}}{\text{Área de pico}}$$

Este factor de respuesta, no se ve afectado ni por cambios en las cantidades o concentraciones de los componentes investigados, ni por la ausencia de uno de estos en la muestra tratada, siendo también independiente de la presencia o ausencia en esta de otras moléculas no estudiadas.

De la observación de las rectas de calibración, puede apreciarse que la vainillina presenta linealidad entre 0.8 mg/l y 45 mg/l; el syringaldehído entre 0.5 mg/l y 45 mg/l, mientras que el ácido gálico la presenta entre 0.5 mg/l y 25 mg/l.

Fuera de estos intervalos, no existe proporcionalidad lineal entre área de pico de cada aldehído y ácido estudiado y su correspondiente concentración.

Las tablas N°33, N°34 y N°35 muestran los factores de respuesta obtenidos para cada una de las soluciones hidroalcohólicas en los intervalos de concentración donde existe linealidad, así como el factor de respuesta medio para cada uno de los compuestos estudiados. De esta manera se ha encontrado que la vainillina presenta un factor de respuesta medio de 4.7973×10^{-5} ; el syringaldehído, de 1.0728×10^{-4} , mientras que el factor de respuesta medio del ácido gálico es de 7.1680×10^{-5} .

VAINILLINA

Concentración (mg/l)	Area de pico $\times 10^4$	Factor de respuesta $\times 10^5$
0.8	1.6736	4.7801
1	2.0790	4.8100
2	4.1650	4.8019
5	10.5125	4.7562
10	20.8768	4.7900
15	31.8150	4.7148
20	42.0088	4.7609
25	51.3315	4.8703
35	71.8820	4.8691
45	93.3609	4.8200
FACTOR DE RESPUESTA MEDIO		
4.7973×10^5		

TABLA N°33: Deteminación del factor de respuesta medio para las soluciones hidroalcohólicas de vainillina por H.P.L.C.

SYRINGALDEHIDO

Concentración (mg/l)	Area de pico $\times 10^4$	Factor de respuesta $\times 10^4$
0.5	0.4672	1.0702
1	0.9505	1.0521
2	1.8385	1.0878
5	4.7429	1.0542
10	9.2532	1.0807
15	14.0495	1.0677
20	18.5185	1.0800
25	23.2145	1.0769
35	31.4470	1.1130
45	43.0290	1.0458
FACTOR DE RESPUESTA MEDIO		
1.0728×10^4		

TABLA N°34: Deteminación del factor de respuesta medio para las soluciones hidroalcohólicas de syringaldehido por H.P.L.C.

ACIDO GALICO

Concentración (mg/l)	Area de pico x 10 ⁴	Factor de respuesta x 10 ⁵
0.5	0.6977	7.1664
1	1.3991	7.1475
2	2.7859	7.1790
5	6.9809	7.1624
10	13.9520	7.1674
15	21.0320	7.1320
20	27.7492	7.2074
25	34.8080	7.1823
FACTOR DE RESPUESTA MEDIO 7.1680 x 10 ⁵		

TABLA N°35: Determinación del factor de respuesta medio para las soluciones hidroalcohólicas de ácido gálico por H.P.L.C.

C.4.- Comprobación de la exactitud de la técnica cromatográfica puesta a punto.

Para la comprobación de la exactitud de la técnica analítica por H.P.L.C., se ha aplicado el cálculo estadístico propuesto por MARTIN, A. y col. (1990), a partir de una solución patrón hidroalcohólica al 40% V/V que contenía vainillina, syringaldehído y ácido gálico a unas concentraciones de 15 mg/l, 15mg/l y 10 mg/l respectivamente. La exactitud en el método, ha sido estudiada a partir diez determinaciones de esta solución en las mismas condiciones.

Esta exactitud ha sido expresada como porcentaje de recuperación. La concentración encontrada para cada aldehído, representa la media de los factores obtenidos en las diez determinaciones. Estas concentraciones se obtienen a partir del area de pico de cada compuesto estudiado en el cromatograma, y del factor de respuesta medio de cada uno de ellos, empleando la siguiente expresión:

$$\text{Concentración (mg/l)} = \text{Area de pico} \times \text{FR}_{\text{absoluto}}$$

Los resultados obtenidos vienen recogidos en las tablas **N°36**, **N°37** y **N°38**. De acuerdo con estos datos, podemos comprobar como el método de determinación de aldehídos benzoicos, vainillina y syringaldehído, así como el ácido gálico, por H.P.L.C., presenta una buena exactitud, con unos porcentajes de recuperación, que van del 100.54 % para la vainillina, 101.05 % para el syringaldehído hasta el 99.59 % para el ácido gálico.

Otros parámetros representativos de la precisión del método, son la desviación estándar (Sd ó σ_{n-1}), la desviación media (S_m ó σ_m), el error relativo (E.R.) y el coeficiente de variación sobre el valor medio (C.V.):

$$\text{E.R.} = \frac{S_m \times t}{X_m} \times 100$$

$$\text{C.V.} = \frac{Sd}{X_m} \times 100$$

Estas medidas de dispersión, dan idea de la distribución de los datos de un análisis. Para un intervalo del 95% de confianza, el verdadero valor medio con un 95% de probabilidad, se encontrará entre los límites:

$$X_m \pm S_m \times t$$

	VAINILLINA
Concentración real (mg/l)	15
Conc. Media encontrada (mg/l)	15.0816
Recuperación (%)	100.54
Desviación estándar (Sd)	0.1147
Coefficiente de variación (C.V. %)	0.7607
Error estándar (S _m)	0.0362
Error relativo (E.R.)	0.544
X _m ± S _{m,t}	15.0816 ± 0.08206

TABLA N°36: Comprobación de la exactitud de la técnica analítica propuesta para la determinación de vainillina por H.P.L.C.

	SYRINGALDEHIDO
Concentración real (mg/l)	15
Conc. Media encontrada (mg/l)	15.1580
Recuperación (%)	101.05
Desviación estándar (Sd)	0.1411
Coefficiente de variación (C.V. %)	0.9313
Error estándar (S _m)	0.04464
Error relativo (E.R.)	0.666
X _m ± S _{m,t}	15.1580 ± 0.10097

TABLA N°37: Comprobación de la exactitud de la técnica analítica propuesta para la determinación de syringaldehido por H.P.L.C.

	ACIDO GALICO
Concentración real (mg/l)	10
Conc. Media encontrada (mg/l)	9.9594
Recuperación (%)	99.59
Desviación estándar (Sd)	0.0548
Coefficiente de variación (C.V. %)	0.5511
Error estándar (S _m)	0.01375
Error relativo (E.R.)	0.3942
X _m ± S _{m,t}	9.9594 ± 0.03926

TABLA N°38: Comprobación de la exactitud de la técnica analítica propuesta para la determinación de ácido gálico por H.P.L.C.

D. - DETERMINACION DE VAINILLINA Y SYRINGALDEHIDO EN BRANDIES COMERCIALES POR H.P.L.C.

D.1. - Muestras analizadas

Tras la puesta a punto de la técnica cromatográfica, esta se ha aplicado a la determinación de los aldehídos benzoicos, vainillina y syringaldehído en brandies presentes en el comercio.

Para ello, se adquirieron al azar 38 muestras de brandies, producidas tanto en España como en otros países de la Comunidad Europea de alta tradición vitivinícola como es Francia. Atendiendo al tipo o modalidad de maduración o crianza, los hemos clasificado en:

- Brandies comerciales envejecidos por el sistema de AÑADAS o SISTEMA TRADICIONAL.

El número de muestras analizadas, que fueron envejecidas por este método estático o tradicional, es de 20. Este sistema de crianza, es el que se practica normalmente en países de consumada tradición vitivinícola, como es el caso de Francia, si bien es cierto que en España también se sigue este sistema de envejecimiento, sobre todo en las regiones del norte y más próximas al país vecino. De hecho, los brandies españoles madurados mediante esta técnica que han sido analizados, habían sido producidos en dichas zonas.

- Brandies comerciales envejecidos por el método DINAMICO o MÉTODO DE CRIADERAS Y SOLERAS.

El número de muestras analizadas, que fueron maduradas mediante el sistema dinámico o de criaderas y soleras, es de 18. Este sistema o método de crianza, es característico de España, pero sobre todo, de la zona que engloba la denominación de origen de Jerez, que abarca a los términos de Jerez de la Frontera, Sanlúcar de Barrameda y el puerto de Santa María. Otras zonas de Andalucía donde se practica esta modalidad de envejecimiento es en El Condado y en Montilla-Moriles.

Es necesario recalcar, que aunque en la zona de Jerez el brandy se envejece generalmente por el sistema de criaderas y soleras, hay aguardientes que se someten a envejecimiento tradicional e incluso otros que sufren una crianza mixta.

D.2. - Técnica analítica

La técnica analítica empleada para la determinación de vainillina y syringaldehído en brandies comerciales envejecidos por diversos métodos, ha sido la puesta a punto por nosotros, y anteriormente expuesta. Esta se basa en la separación que se realiza sobre una columna CH-18 de fase reversa de 20 cm de longitud, 4.6 mm de diámetro interno y 5 μm de tamaño de partícula, con ayuda de un gradiente de elución.

Las distintas muestras de brandies, han sido inyectadas en el cromatógrafo, directamente, previa desgasificación en baño de ultrasonidos y filtración a través de filtros Millipore[®] de 0,45 μm de tamaño de poro, no siendo necesario realizar un proceso de extracción.

La T^a a la que se termostató el horno para la separación de estos aldehídos benzoicos, fue de 25°C, y el volumen de muestra inyectado fue en cada caso de 15 μl .

Una vez obtenidos los cromatogramas de los brandies inyectados, podremos determinar las concentraciones en vainillina y syringaldehído en los mismos recurriendo a la fórmula mencionada en el apartado C.4., en la cual se relaciona la concentración de un compuesto con el área de pico cromatográfico y su factor de respuesta.

$$\text{Concentración (mg/l)} = \text{Área de pico} \times \text{FR}_{\text{absoluto}}$$

Es necesario recordar que cada una de las especies químicas estudiadas, tendrá un factor de respuesta característico, el cual no se ve afectado ni por cambios en las cantidades o concentraciones de los componentes investigados, ni por la ausencia o presencia de otras moléculas en la muestra analizada.

Además, el FR considerado es la media de los FR en los intervalos en los que existe proporcionalidad lineal entre área de pico y su correspondiente concentración.

D.3. - Comprobación de la exactitud de la técnica

Con objeto de comprobar la exactitud de la técnica cromatográfica para la determinación de los aldehídos benzoicos, vainillina y syringaldehído, en brandies comerciales, se ha recurrido al método de adición de patrones a muestras cuya concentración en estos aldehídos había sido previamente calculada.

Para ello, se tomaron seis muestras de brandy, de las que a su vez se prepararon dos porciones, a las que se le adicionaron 1 mg/l y 5 mg/l en el caso de la vainillina y 0.5 mg/l y 10 mg/l en el caso del syringaldehído, sometiéndolo posteriormente a estas muestras a la técnica cromatográfica anteriormente propuesta, inyectando en tres ocasiones cada una de ellas. De este modo se obtienen tres medidas, empleando para los cálculos la media aritmética de la misma.

Los resultados obtenidos se recogen en las siguientes tablas (Tabla N^o39 y N^o40).

VAINILINA

Brandy	Concent Inicial	Concent Añadida	Conc. Total Teórica	Conc. Encontrada	Recuperación %
1	0.85	1	1.85	1.80	97.30
		5	5.85	5.87	100.34
2	1.92	1	2.92	2.93	100.34
		5	6.92	6.68	96.53
3	0	1	1	0.94	94.00
		5	5	4.98	99.60
4	4.30	1	5.30	5.30	100.00
		5	9.30	8.86	95.27
5	3.19	1	4.19	4.13	98.57
		5	8.19	7.77	94.87
6	2.60	1	3.60	3.59	99.72
		5	7.60	7.77	102.23

Resultados expresados en mg/l.

TABLA N°39: Comprobación de la exactitud de la técnica por H.P.L.C. para la determinación de vainillina en brandies comerciales mediante adición de patrones.

SYRINGALDEHIDO

Brandy	Concent Inicial	Concent Añadida	Conc. Total Teórica	Conc. Encontrada	Recuperación %
1	0.80	0.5	1.30	1.24	95.38
		10	10.80	10.50	97.22
2	0	0.5	0.50	0.48	96.00
		10	10.00	9.69	96.90
3	1.41	0.5	1.91	1.88	98.43
		10	11.41	11.67	102.27
4	5.28	0.5	5.78	5.70	98.62
		10	15.28	14.13	92.47
5	0	0.5	0.50	0.47	94.00
		10	10.00	10.02	100.20
6	2.10	0.5	2.60	2.55	98.08
		10	12.10	12.33	101.90

Resultados expresados en mg/l.

TABLA N°40: Comprobación de la exactitud de la técnica por H.P.L.C. para la determinación de syringaldehido en brandies comerciales mediante adición de patrones.

Como puede comprobarse, los porcentajes de recuperación obtenidos tanto para la vainillina como para el syringaldehido, son aceptables, por lo que puede considerarse que la técnica es lo suficientemente exacta.

D.4.- Resultados y discusión

Tras el análisis por H.P.L.C. de las muestras, han podido determinarse las concentraciones en vainillina y syringaldehído en los brandies comerciales. Los resultados obtenidos para aquellos aguardientes envejecidos por el método estático tradicional o de añadas, vienen recogidos en la Tabla N°41. La Tabla N°42, representa el contenido en ambos aldehidos en los brandies madurados por el sistema dinámico de criaderas y soleras.

N° de Muestra	Concentración Vainillina (mg/l)	Concentración Syringaldehido (mg/l)
1	2.97	3.65
2	2.60	2.10
3	1.47	2.85
4	2.77	2.63
5	1.83	2.97
6	0.85	0.80
7	1.54	tr
8	4.68	5.33
9	0.80	3.21
10	3.12	7.30
11	2.84	5.56
12	2.05	2.34
13	4.30	5.28
14	4.24	6.96
15	4.41	6.22
16	4.46	3.93
17	8.17	4.27
18	2.87	4.65
19	1.92	0
20	0.91	4.43

tr: Trazas

TABLA N°41: Concentraciones en vainillina y syringaldehido en brandies comerciales envejecidos por el método tradicional, tras su análisis por H.P.L.C.

Nº de Muestra	Concentración Vainillina (mg/l)	Concentración Syringaldehído (mg/l)
1	7.02	8.11
2	3.07	1.03
3	2.21	2.62
4	3.19	0
5	0	1.41
6	4.57	0.53
7	1.19	2.48
8	1.88	0.66
9	0.94	0
10	0.81	0
11	0	0
12	0	0
13	1.15	1.65
14	tr	0
15	0	0.79
16	2.87	3.24
17	2.21	3.73
18	4.24	7.36

tr: Trazas

TABLA Nº42: Concentraciones en vainillina y syringaldehído en brandies comerciales envejecidos por el método de criaderas y soleras, tras su análisis por H.P.L.C.

Como puede observarse, en el conjunto de muestras analizadas, la concentración de vainillina varió desde 0 a 8.17 mg/l. Sin embargo, pueden apreciarse diferencias entre los brandies envejecidos por el sistema tradicional y los madurados por soleras. Con respecto a los primeros, la concentración en dicho aldehído se encuentra comprendida entre 0,80 mg/l y 8.17 mg/l.

Para los brandies que envejecieron por el sistema de criaderas y soleras el contenido de vainillina osciló entre 0 mg/l y 7.2 mg/l. En cuatro de estas muestras, no se detectó la presencia de este aldehído aromático, o bien, su concentración era tan pequeña que quedaba por debajo del límite de detección de la técnica.

Con respecto al syringaldehído, las concentraciones encontradas en el conjunto de las muestras analizadas, están comprendidas entre 0 y 8.11 mg/l. Igual que ocurre en el caso de la vainillina, aquí también pueden apreciarse diferencias entre los brandies, en función del tipo de crianza o maduración. Así pues, el contenido en syringaldehído encontrado en los aguardientes envejecidos tradicionalmente, varía entre 0 mg/l y 7.30 mg/l. En una de estas muestras, la concentración estaba por debajo de los límites de detección. Y en otra no se encontró syringaldehído.

En lo que se refiere al contenido en este aldehído de los brandies envejecidos por el método de criaderas y soleras, oscila entre 0 y 8.11 mg/l. En 6 de las 18 muestras de este tipo de brandies que se han analizado, la concentración de syringaldehído estaba por debajo de los límites de detección del método, e incluso puede apreciarse como algunas muestras carecían por completo de este aldehído. Como puede apreciarse, el contenido medio en ambos aldehídos aromáticos de la serie benzoica, es mayor en los brandies que han sufrido un envejecimiento por el sistema estático tradicional, que en los que fueron madurados según el método dinámico de criaderas y soleras. Así se representa en las figuras Nº35 y Nº36. Esto puede ser debido entre otros motivos, a que los primeros tienen un periodo de permanencia en el barril superior a los segundos. Sin embargo, existen factores que pueden propiciar la mayor o menor presencia de estos aldehídos aromáticos en bebidas alcohólicas envejecidas en madera de roble. Entre estos, puede destacarse la especie de roble empleado en la construcción de la bodega (PUECH, J.L. 1987), el modo de obtención de las duelas (NAUDIN, R. 1986), el tipo de secado de la madera (NIVAS, N. y col. 1993) y sobre todo, la forma en la que se ha realizado el cintrado de las duelas durante la construcción del barril, ya que este proceso implica el tratamiento térmico de la madera, una vez armado el casco (NOMDEDEU, L. y col. 1988). Todos estos factores, pero de una forma especial el secado, cintrado y quemado de las duelas durante la fabricación del barril, favorecerán mediante procesos físicos, químicos o bioquímicos, la degradación de la lignina, y como consecuencia la síntesis de aldehídos benzoicos y cinámicos en la madera, la cual irá cediéndolos paulatinamente a la mezcla hidroalcohólica con la que se ponga en contacto.

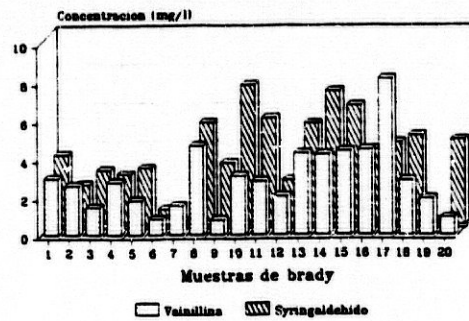


FIGURA N°33: Diagrama de barras donde aparecen representadas las concentraciones de vainillina y syringaldehído en brandies envejecidos por el método tradicional.

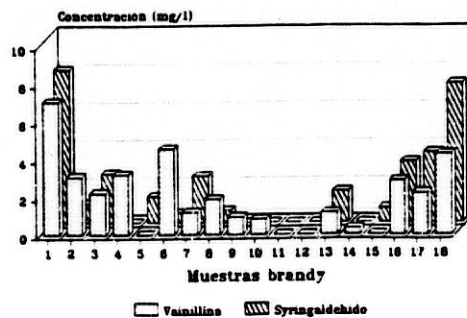


FIGURA N°34: Diagrama de barras donde aparecen representadas las concentraciones de vainillina y syringaldehído en brandies envejecidos por el método de criaderas y soleras.

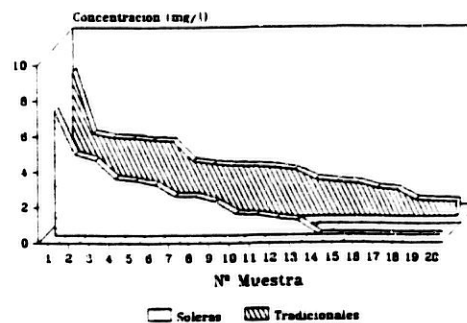


FIGURA N°35: Diagrama de áreas en el que se representa la diferencia en el contenido en vainillina entre los brandies de soleras y los tradicionales.

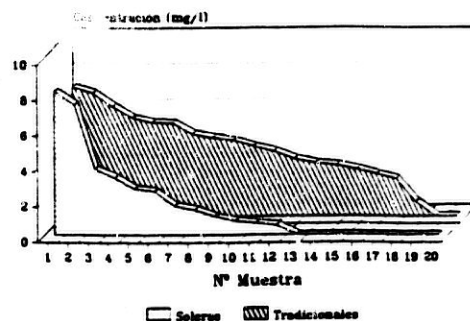


FIGURA N°36: Diagrama de áreas en el que se representa la diferencia en el contenido en syringaldehído entre los brandies de soleras y los tradicionales.

E. - ESTUDIO DE LA RELACION SYRINGALDEHIDO/VAINILLINA EN BRANDIES COMERCIALES

Como se ha comentado anteriormente, la presencia de estos aldehídos aromáticos en aguardientes y vinos envejecidos en madera de roble, se debe fundamentalmente a la degradación de la lignina que ocurre tanto en el proceso de construcción del barril como durante el periodo en el que la mezcla hidroalcohólica está en contacto con la madera (etanolisis de la lignina).

PUECH, J.L. y col. (1986), tras realizar el estudio de la evolución de aldehídos benzoicos y cinámicos en whiskies, observaron que el aldehído mayoritario era el syringaldehído, que representaba más del 50% de los aldehídos aromáticos totales, seguido de la vainillina, que supone el 24% de los mismos. Estos datos, están de acuerdo con los obtenidos anteriormente por PUECH, J.L. y col. (1982), que tras determinar las concentraciones en vainillina y syringaldehído en muestras de cognac, armagnac y ron de origen perfectamente conocido, llegaron a la conclusión de que la relación syringaldehído/vainillina debe de estar comprendida entre 1.4 y 2.5, lo cual indicaría que existe un equilibrio entre los productos de degradación de la lignina. DELGADO, T. y col. (1987) fijan el límite mínimo de esta relación en 1, mientras que no dan límite máximo.

Por otra parte, el hecho de que la vainillina sea el aldehído que más contribuye al aroma de estas bebidas, y dada su fácil obtención a nivel industrial, hace que se le adicione fraudulentamente con objeto de mejorar las características organolépticas y darles el carácter de envejecidos.

Por tanto, en el caso de que un aguardiente sometido a crianza en madera de roble sufra una adición de vainillina con tales fines, repercutirá en que la relación Sy/V disminuya por debajo de los niveles anteriormente mencionados.

Por este motivo, el estudio de esta relación en los brandies comerciales, podría ser indicativo de este tipo de manipulación, aunque nunca debe de considerarse como un parámetro definitivo.

En las tablas N°43 y N°44, se recogen los valores de esta relación tanto para los brandies envejecidos tradicionalmente como en los que lo fueron por soleras.

N° de Muestra	Syringaldehído/Vainillina
1	1.23
2	0.81
3	1.95
4	0.95
5	1.62
6	0.94
7	0
8	1.14
9	3.99
10	2.34
11	1.96
12	1.14
13	1.23
14	1.64
15	1.41
16	0.88
17	0.52
18	1.62
19	0
20	4.85

TABLA N°43: Relación syringaldehído/vainillina en brandies envejecidos por el método tradicional.

Como puede apreciarse, en el caso de los brandies envejecidos tradicionalmente, la relación Sy/V está comprendida entre 0 y 4.85. Considerando los límites más amplios para esta relación, propuestos por DELGADO, T y col (1987), 7 de las 20 muestras analizadas, presentan un valor inferior a la unidad, mientras que para el resto, esta relación es superior a uno.

Nº de Muestra	Syringaldehido/Vainillina
1	1.16
2	0.34
3	1.19
4	0
5	-
6	0.16
7	2.09
8	0.35
9	0
10	0
11	-
12	-
13	1.43
14	0
15	-
16	1.13
17	1.69
18	1.74

- : Ausencia de Vainillina.

TABLA Nº44: Relación syringaldehido/vainillina en brandies envejecidos por el método de criaderas-soleras.

En los aguardientes madurados según el sistema dinámico de soleras, los valores encontrados oscilan entre 0 y 2.09.

Puede observarse que en cuatro de las muestras no se pudo determinar dicha relación ya que la vainillina se encontraba ausente, o bien estaba por debajo de los límites de detección del método. Siete muestras (el 38,9%) presentaron un valor inferior a la unidad. En los 7 brandies restantes la relación Sy/V estaba comprendida entre 1.13 y 2.08.

En general, un porcentaje ligeramente más elevado de brandies envejecidos por el método tradicional frente al de soleras, presentan un valor de dicha relación superior a la unidad. Posiblemente esto sea consecuencia del mayor tiempo de envejecimiento a que se someten estos brandies. No obstante, el estudio de la relación syringaldehido/vainillina, no es orientativa sobre el sistema de envejecimiento seguido, al no existir diferencias notables en esta relación según el procedimiento de maduración.

Por tanto, y ateniéndonos al criterio de PUECH, J.L. y col. (1982) y DELGADO, T y col. (1987), podría pensarse que 7 de las muestras envejecidas tradicionalmente y otras 7 de las maduradas por soleras, han sufrido adición de vainillina que son las nº 2, 4, 6, 7, 16, 17 y 19 de los primeros y las nº 2, 4, 6, 8, 9, 10 y 14 de los segundos.

En la siguiente figura se muestra la relación syringaldehido/vainillina en brandies comerciales en función del tipo de crianza al que han sido sometidos.

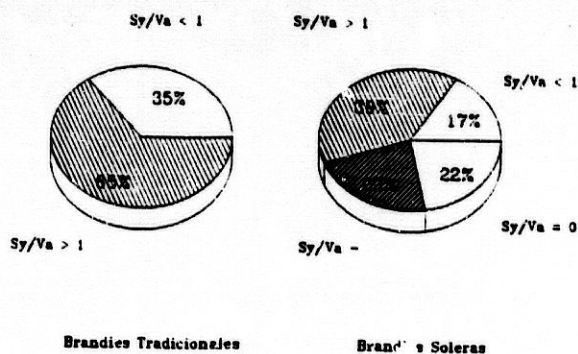


FIGURA N°37: Estudio de la relación Syringaldedo/Vainillina en brandies comerciales en función del tipo de crianza.

F.- DETERMINACION DE ACIDO GALICO EN BRANDIES COMERCIALES

F.1.- Muestras analizadas

La técnica cromatográfica puesta a punto, permite también la detección y cuantificación de otros compuestos, como es el caso del ácido gálico. Por ello, se ha aplicado la técnica de H.P.L.C. a la cuantificación de dicho ácido en brandies comerciales, ya que este es uno de los compuestos que se extraen de la madera de roble durante el envejecimiento, y que suele estar presente en este tipo de bebidas.

Para ello, se analizaron las mismas 38 muestras de brandies en las que se habían determinado previamente los niveles de vainillina y syringaldehído. Estas muestras se clasificaron igualmente en dos grupos, en función del tipo de envejecimiento:

- Brandies envejecidos por el método tradicional.
- Brandies envejecidos por el sistema de soleras.

F.2.- Técnica analítica

La técnica analítica empleada para la determinación de ácido gálico en brandies comerciales, ha sido la puesta a punto por nosotros, y anteriormente expuesta.

Como en el caso de los aldehídos aromáticos, se basa en la separación que se realiza sobre una columna CH-18 de fase reversa de 20 cm de longitud, 4.6 mm de diámetro interno y 5 μm de tamaño de partícula, con ayuda de un gradiente de elución. Se realizó la inyección directa de 15 μl de cada una de las muestras previa filtración y desgasificación.

Como muestra de la separación obtenida para el ácido gálico en los brandies comerciales tras la aplicación este método cromatográfico, se recoge en la Figura N°38 un cromatograma de una de estas muestras.

En la Figura N°38 se recoge un cromatograma de una de estas muestras.

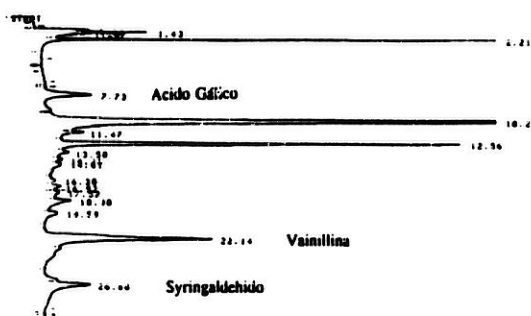


FIGURA N°38: Cromatograma de una de las muestras de brandy analizadas mediante esta técnica.

Como en el caso de los aldehidos aromáticos, una vez obtenidos los cromatogramas de los brandies inyectados, podremos determinar las concentraciones en ácido gálico recurriendo a la fórmula mencionada en el apartado C.4., en la cual se relaciona la concentración de un compuesto con el área de pico cromatográfico y su factor de respuesta.

En el caso del ácido gálico, el valor de su FR_{absorb} es de 7.1680×10^5 , que es el valor medio de los FR en los intervalos en los que existe proporcionalidad lineal entre área de pico y su correspondiente concentración (Tabla N°35).

F.3.- Comprobación de la exactitud de la técnica

La comprobación de la exactitud de la técnica, se ha realizado como en casos anteriores mediante la adición de patrones en concentraciones conocidas a muestras de brandies comerciales en las que el ácido gálico había sido determinado previamente.

Para ello, se escogieron seis muestras de brandy, tomando dos alícuotas de cada una de ellas a las que se les adicionó 0.5 mg/l y 10 mg/l. Estas disoluciones, tras su filtración y degasificación se inyectaron en el cromatógrafo.

Los resultados obtenidos, aparecen recogidos en la tabla N°45

ACIDO GALICO

Brandy	Conc. Inicial	Concent Añadida	Conc. Total Teórica	Conc. Encontrada	Recuperación %
1	0	0.5	0.5	0.48	96.00
		10	10	9.84	98.40
2	0.58	0.5	1.08	1.02	94.44
		10	10.58	10.43	98.58
3	1.09	0.5	1.59	1.52	95.60
		10	11.09	10.89	98.20
4	2.10	0.5	2.60	2.51	96.54
		10	12.10	12.11	100.08
5	7.24	0.5	7.74	7.65	98.84
		10	17.24	17.17	99.59
6	12.62	0.5	13.12	13.09	99.77
		10	22.62	22.87	101.11

Resultados expresados en mg/l.

TABLA N°45: Comprobación de la exactitud de la técnica por H.P.L.C. para la determinación de ácido gálico en brandies comerciales mediante adición de patrones.

Como puede apreciarse, los porcentajes de recuperación obtenidos para el ácido gálico así como la concordancia entre las cantidades añadidas y las encontradas son en todos los casos aceptables.

F.4.- Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en la determinación de ácido gálico en las muestras comerciales de brandies, vienen recogidos en las siguientes tablas. En la Tabla N°46, aparece el contenido en dicho ácido de los brandies envejecidos por el método tradicional, mientras que la Tabla N°47 muestra las concentraciones que presentan las distintas muestras de brandies madurados por soleras.

N° de Muestra	Area de pico	Concentración (mg/l)
1	38724	2.77
2	641	tr
3	1143	tr
4	26035	1.86
5	8103	0.58
6	0	0
7	0	0
8	45614	3.27
9	151820	10.87
10	95631	6.85
11	155860	11.16
12	36727	2.63
13	88967	6.37
14	120787	8.56
15	88837	6.36
16	176173	12.62
17	40823	2.92
18	68543	4.91
19	0	0
20	58745	4.21

tr: trazas.

TABLA N°46: Concentraciones de ácido gálico en brandies comerciales envejecidos por el método tradicional, tras su análisis por H.P.L.C.

Nº de Muestra	Area de pico	Concentración (mg/l)
1	243370	17.43
2	101030	7.24
3	30492	2.18
4	7744	0.55
5	15218	1.09
6	4331	tr
7	31607	2.26
8	806	tr
9	7549	0.54
10	3668	tr
11	0	0
12	1742	tr
13	1523	tr
14	0	0
15	19533	1.40
16	91057	6.52
17	26797	1.92
18	29301	2.10

tr: trazas.

TABLA N°47: Concentraciones de ácido gálico en brandies comerciales envejecidos por el método de criaderas y soleras, tras su análisis por H.P.L.C.

Como puede observarse en las tablas anteriormente expuestas, la concentración de ácido gálico en el conjunto de muestras analizadas, varió desde los 0 mg/l hasta los 17.43 mg/l. El que algunas muestras presenten concentraciones muy pequeñas de este ácido, puede ser debido bien a un tiempo muy pequeño de permanencia del aguardiente en el barril, o bien al empleo de barriles súmamente viejos y usados, por lo que se habrá producido un agotamiento de la madera.

Igual que ocurre en el caso de los aldehidos aromáticos, puede apreciarse una diferencia en el contenido de ácido gálico en brandies madurados por el método tradicional y el de los brandies envejecidos por soleras.

En efecto, la concentración en este ácido de los brandies tradicionales oscila entre 0 mg/l y 12.62 mg/l.

Hay que decir, que en dos de las muestras, la concentración se encontraba por debajo de los límites de detección de la técnica, mientras que en otras tres, no llegó a aparecer siquiera pico cromatográfico correspondiente al ácido gálico, lo que indica que esas muestras carecían del mismo. La casi totalidad de los brandies restantes presentaron unas concentraciones en el mencionado ácido superiores a 1.5 mg/l.

Para los brandies envejecidos por soleras, el contenido en este ácido está comprendido entre 0 mg/l y 17.43 mg/l.

Sin embargo, dos de las 18 muestras analizadas, carecían de ácido gálico; cinco tenían unas concentraciones que se encontraban por debajo del límite de detección, mientras que los nueve brandies restantes contenían ácido gálico en una cantidad superior a 1 mg/l. No obstante, estos brandies contienen por término medio unas concentraciones en ácido gálico inferiores a las encontradas en los brandies envejecidos por el método tradicional.

En la Figura **N°39** se representa la concentración de ácido gálico tanto en brandies de soleras como en tradicionales.

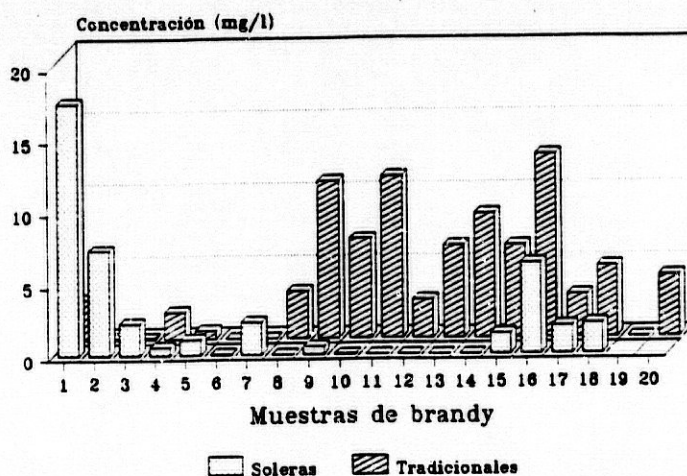


FIGURA N°39: Histograma correspondiente a las concentraciones de ácido gálico determinadas por H.P.L.C. en brandies comerciales envejecidos por soleras y en los envejecidos tradicionalmente.

G.- ESTUDIO DE LA RELACION ACIDO GALICO/VAINILLINA EN BRANDIES COMERCIALES

Según DELGADO, T. y col. (1987), la concentración tanto del ácido gálico como la de los demás compuestos extraíbles de la madera, están en función del tiempo de envejecimiento de la bebida en este tipo de recipientes. Además, opinan que la presencia de dicho ácido en estas bebidas alcohólicas es una garantía de crianza en madera de roble, puesto que en otro tipo de maderas su concentración es menor, e incluso puede estar ausente.

Por ello, y con objeto de poder determinar la calidad y las características del envejecimiento, estos autores proponen, además del estudio de la relación Syringaldehído/Vainillina, la determinación de la relación Acido Gálico/Vainillina, que la consideran lo suficientemente significativa como para poder informar sobre el tipo de maduración, clase de madera y características de los toneles empleados. Así pues, el que esta relación sea excesivamente baja (inferior a 0.1 o 0.2), podría ser indicativo de adición fraudulenta de vainillina a los aguardientes para mejorar sus características organolépticas, o bien del empleo de macerados de cáscaras de almendra con alto contenido en vainillina, con el mismo propósito.

En la tabla N°48, se muestran los valores de la relación ácido gálico/vainillina en brandies envejecidos por el sistema tradicional, mientras que la tabla N°49 recoge el valor de esta relación para los brandies madurados por soleras.

Como puede apreciarse, en el caso de los brandies envejecidos tradicionalmente, la relación Ac. Gálico/Vainillina, está comprendida entre 0 y 13.59. Según DELGADO, T. y col. (1987), esta relación debería de ser superior a la unidad, aunque valores de 0.1 y superiores no se consideran anómalos, ya que el contenido de ácido gálico en la madera de roble puede verse sensiblemente afectado por la temperatura alcanzada por la madera durante el cintrado de las duelas y posterior quemado del casco. (Esta relación debe de evaluarse siempre junto a la relación Sy/V). Por otro lado, en los brandies envejecidos en barricas construidas con madera de roble americano, esta relación (Ac.G/V) será siempre algo inferior a la unidad, debido al menor contenido que esta madera presenta en taninos y por tanto en ácido gálico.

Así pues, tenemos que de las 20 muestras analizadas envejecidas tradicionalmente, 5 presentan un valor de 0; otras 5, lo tienen mayor de 0 pero inferior a la unidad, mientras que en las 10 muestras restantes es superior a 1. Para una de estas muestras (la n°9), el valor de esta relación es anormalmente alto, de 13,39, lo que podría deberse al tipo de tratamiento de la madera durante la construcción del barril (bajas temperaturas en el tratamiento térmico empleado).

Si centramos nuestra atención en las cinco muestras que presentaron un valor de esta relación Ac.G/V de 0, y vemos cual era el valor de las mismas para la relación Sy/V, apreciamos que para cuatro de ellas este es inferior a la unidad e incluso de 0. Este es el caso de las muestra de brandy n° 2, 6, 7 y 19. El que presenten ambas relaciones inferior a la unidad, nos lleva a pensar que han podido sufrir adición de vainillina durante su elaboración. (Por tanto, esta relación es realmente esclarecedora cuando se estudia simultáneamente con la relación Sy/V).

N° Muestra	Acido Galico/Vainillina
1	0.93
2	0
3	0
4	0.67
5	0.32
6	0
7	0
8	0.70
9	13.59
10	2.20
11	3.93
12	1.28
13	1.48
14	2.02
15	1.44
16	2.83
17	0.36
18	1.71
19	0
20	4.63

TABLA N°48: Relación Acido Gálico/Vainillina en brandies envejecidos por el método estático tradicional.

Para los brandies envejecidos por el sistema de criaderas y soleras, los valores de esta relación Ac. Gálico/Vainillina oscilan entre 0 y 2.48. Hay que decir que estos brandies han madurado en barricas construidas con madera de roble americano, por lo que esta relación será algo inferior, por lo que deberá de tenerse en cuenta la relación Sy/V.

Del total de las 18 muestras analizadas envejecidas por este método de soleras, en cuatro de ellas no ha podido determinarse esta relación, ya que en dichas muestras no se ha encontrado vainillina. Por este motivo, para estas mismas muestras tampoco pudo determinarse la relación Sy/V. Esto podría deberse a que el aguardiente ha permanecido en las barricas durante un periodo de tiempo muy corto o insuficiente.

En 5 de estos brandies, el valor de esta relación fué de 0, al no haberse encontrado en estas muestras ácido gálico, pero si presentar niveles aceptables en vainillina. Estos resultados están en consonancia con los obtenidos en el estudio de la relación Sy/V. Al igual que lo comentado en los brandies tradicionales, esto nos lleva a pensar que estos aguardientes han sufrido adición de vainillina para mejorar las características organolépticas de los mismos, y darles un carácter de envejecidos al no haberse detectado en ellos ácido gálico, el cual es un componente normal de la madera.

Para 5 de los 18 brandies analizados, esta relación fue mayor de 0 pero inferior a la unidad, y en las cuatro restantes, los valores se situaron por encima de uno.

Los brandies que han podido ser adicionados de este aldehído son los n° 4, 6, 8, 9, 10 y 14, al presentar valores tanto de la relación Ac.Gal/V como el de Sy/V inferior a la unidad. En las muestras 11 y 12 no aparecen los picos cromatográficos correspondientes a las especies químicas investigadas.

Nº Muestra	Acido Galico/Vainilina
1	2.48
2	2.35
3	0.99
4	0.17
5	-
6	0
7	1.90
8	0
9	0.57
10	0
11	0
12	-
13	0
14	0
15	-
16	2.27
17	0.87
18	0.50

-: Ausencia de vainillina.

TABLA N°49: Relación Acido Gálico/Vainillina en brandies envejecidos por el método dinámico de criaderas-soleras.

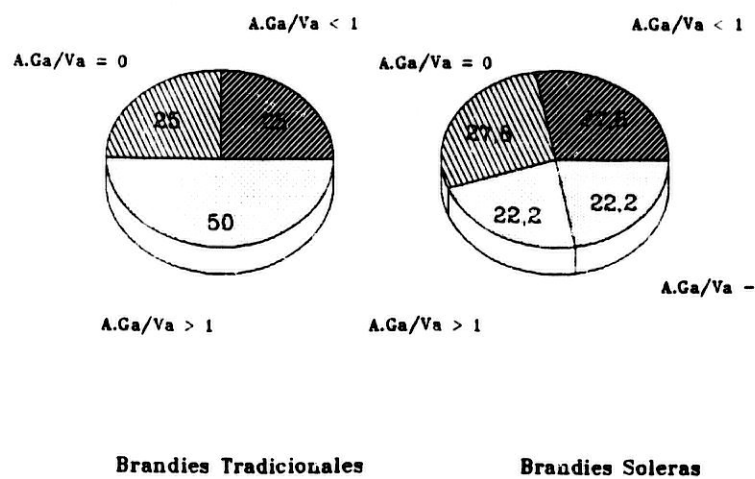


FIGURA N°40: Estudio de la relación ácido gálico/vainillina en brandies comerciales en función del tipo de envejecimiento.

H.- APLICACIÓN DEL MÉTODO DE C.L.A.E. AL ESTUDIO DE LA CONDICIONES ÓPTIMAS DE TRATAMIENTO DE LA MADERA

Como ya se comentó anteriormente en la introducción, el que un aguardiente o vino envejecido en madera de roble tuviera un mayor o menor contenido en compuestos extraíbles y en concreto de aldehídos y ácidos aromáticos, estaba en función de una gran cantidad de factores, entre los que destacan el origen de la madera (fundamentalmente roble francés o roble americano), el proceso de obtención de las duelas (serrado o hendido), características del secado (en estufas de aire o secado al aire libre) y sobre todo el modo en el que se ha realizado el cintrado y quemado de las duelas durante la construcción y armado del barril.

Este último aspecto es sin duda el que más puede repercutir en cuanto a la extracción de componentes que la mezcla hidroalcohólica efectúe sobre la madera.

Por ello, y debido a las variaciones que en este sentido se producen durante la fabricación artesanal de estos recipientes, es por lo que se ha intentado reproducir a nivel de laboratorio y de un modo controlado las condiciones que pudieran darse en tonelería durante el cintrado de las duelas, con objeto de optimizar dicho tratamiento, e incrementar de una forma natural la cesión de estos componentes aromáticos desde la madera hasta el aguardiente.

Posteriormente, se intentó emular el proceso de envejecimiento pero durante un corto período de tiempo. Para esto, se ha partido de trozos de madera de roble americano, que se sometieron a maceración dinámica en aguardiente de vino de 55° G.L., pues según diversos autores (PUECH, J.L. 1984 DINGLETON, V.L. y col. 1961), es esta graduación de la mezcla hidroalcohólica la que permite una mejor extracción de los componentes de la madera.

Las diversas series de macerados de madera de roble en aguardiente obtenidos se diferenciaron entre sí por las características de los trozos de madera, la duración del tratamiento al que fue sometida, la intensidad de dicho tratamiento, y el tiempo en el que este aguardiente estuvo "envejeciendo".

El material empleado ha sido el que corrientemente se encuentra en un laboratorio de investigación.

H.1.- Determinación del tamaño óptimo de partícula

Con objeto de establecer las características de la madera para así estandarizar la forma de trabajo, fue necesario determinar el tamaño óptimo de partícula que nos permitiera extraer adecuadamente la mayor cantidad posible de los componentes de la madera.

Para esto y tras la obtención de fragmentos de madera, estos fueron clasificados en series según su tamaño mediante la utilización de un tamiz con mallas de diversa luz. Los diámetros de partículas obtenidos para las distintas series, estaban comprendidos entre 1 mm y 7 mm.

Una vez clasificada la madera según su tamaño, fue sometida a un tratamiento térmico en estufa de aire durante un período de tiempo que oscila entre 1 y 3 horas, pasado el cual se procedió a preparar los macerados de aguardiente de vino en madera de roble. El proceso de maceración, fue dinámico y se mantuvo durante un período de tiempo de tres horas.

Terminada la maceración, se procedió al filtrado del aguardiente.

Sobre las muestras así preparadas, se realizó la determinación de los aldehídos benzoicos, vainillina y syringaldehído, así como del ácido gálico, para poder determinar de esta manera la influencia que ejerce el tamaño de la partícula empleada sobre la extracción de dichos compuestos.

El método analítico empleado ha sido la Cromatografía Líquida de Alta Eficacia, técnica puesta a punto por nosotros y anteriormente descrita y comentada.

Los resultados obtenidos, aparecen reflejados en la siguiente figura N°41.

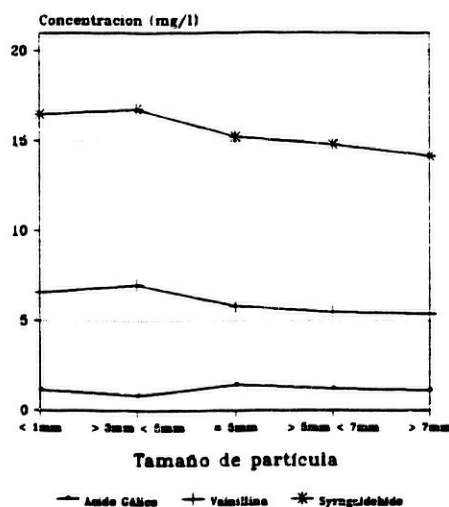


FIGURA N°41: Concentraciones de vainillina, syringaldehído y ácido gálico en macerados de aguardiente de vino en madera de roble de diferentes tamaños.

Como puede apreciarse en la gráfica anterior, la concentración de vainillina y syringaldehído en estas muestras, aumenta hasta un determinado tamaño (concretamente hasta los aguardientes macerados con partículas de entre 3 y 5 mm de diámetro, que son las que permiten un mayor grado de extracción de estos aldehídos), a partir del cual sufre una caída progresiva en los niveles de los mismos. Este fenómeno se debe, a que partículas de muy pequeño tamaño, al presentar una gran superficie de contacto, pueden permitir una mejor extracción de estos componentes. Sin embargo, este mismo hecho, puede que condicione el inicio de una destrucción excesiva de la estructura de la madera por la acción del calor. Por ello, tamaños de partícula algo superiores, permitirán además de una óptima superficie de contacto, la destrucción adecuada y no excesiva de la madera, favoreciéndose así la formación y posterior extracción de estos aldehídos aromáticos.

Cuando el tamaño de partícula empleada va aumentando, la extracción de estos compuestos va resultando cada vez más difícil.

Con respecto al ácido gálico, su tendencia, es la de aumentar a medida que aumenta el tamaño de la partícula de madera. Esto se debe a la acción de la temperatura empleada en el tratamiento de la madera. En efecto, este tratamiento térmico, implica una destrucción de los taninos hidrolizables de la madera, y consecuentemente, del ácido gálico. Por tanto, al aumentar el tamaño de la partícula de madera empleada, la T^a ya no será igual en todos los puntos de la madera, por lo que no se producirá una degradación homogénea de los taninos hidrolizables, que podrán pasar posteriormente a la mezcla hidroalcohólica con la que están en contacto.

De lo anteriormente expuesto, podemos deducir que el tamaño óptimo de partícula a emplear, no debe de ser ni demasiado pequeño ni demasiado grande puesto que ambos extremos dificultan los procesos extractivos. Estimamos que el diámetro adecuado debe de estar comprendido entre 3 y 5mm, ya que es en esta muestra en la que mayor concentración se detectó de aldehídos aromáticos, si bien es cierto que el ácido gálico estaba en bajas concentraciones. Esto último, no debe considerarse un problema, ya que en ocasiones es este ácido el responsable de la astringencia que presenten estas bebidas.

Si hacemos un estudio de la relación Sy/V con objeto de ver si la madera se ha degradado adecuadamente, podremos comprobar que los valores son superiores a la unidad, oscilando entre 2.395 y 2.696, siendo la media de 2.565.

La relación $Ac.G/V$ estuvo comprendida entre 0.123 y 0.211, siendo la media de 0.185. Hay que tener presente que la madera empleada es de roble americano.

En la figura N°42 se muestra la evolución de ambas relaciones para las muestras estudiadas.

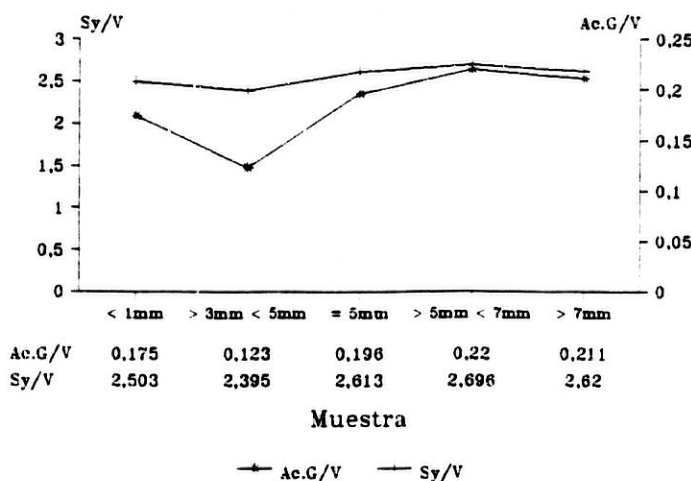


FIGURA N°42: Evolución de la relación Sy/V y $Ac.G/V$ en macerados de madera de roble de diversos tamaños.

H.2.- Determinación del tiempo idóneo de quemado

Una vez determinado el tamaño óptimo de partícula a emplear, se hace necesario el estudio la influencia que pudiera ejercer el tiempo de calefacción al que se somete la madera previamente, sobre la degradación de la lignina y consiguiente formación de aldehídos aromáticos.

Para ello, y como en el caso anterior, se prepararon varias series de macerados de madera de roble en aguardiente de vino de graduación perfectamente conocida.

Las partículas de madera, previamente tamizadas, se sometieron a la acción del calor con ayuda de una estufa de aire termostataada, durante diversos períodos de tiempo. Durante este ensayo, se trabajó a temperatura constante, que estuvo fijada en todo momento a 185 °C, modificándose única y exclusivamente el tiempo de permanencia de la madera en la estufa. Los períodos de calefacción a los que fue sometida esta, estuvieron comprendidos entre 1 hora y 24 horas (1h, 2h, 3h, 6h, 15h, 24h).

Una vez terminado el tratamiento en estufa, se procedió a la preparación de los macerados. Para ello se colocaron en un matraz erlenmeyer los trozos de madera de tamaño homogéneo y previamente tratadas térmicamente



MICROCOPY RESOLUTION TEST CHART
NATIONAL BUREAU OF STANDARDS
STANDARD REFERENCE MATERIAL 1010a
(ANSI and ISO TEST CHART No. 2)

Como puede apreciarse en la gráfica anterior, la concentración de vainillina y syringaldehído en estas muestras, aumenta hasta un determinado tamaño (concretamente hasta los aguardientes macerados con partículas de entre 3 y 5 mm de diámetro, que son las que permiten un mayor grado de extracción de estos aldehídos), a partir del cual sufre una caída progresiva en los niveles de los mismos. Este fenómeno se debe, a que partículas de muy pequeño tamaño, al presentar una gran superficie de contacto, pueden permitir una mejor extracción de estos componentes. Sin embargo, este mismo hecho, puede que condicione el inicio de una destrucción excesiva de la estructura de la madera por la acción del calor. Por ello, tamaños de partícula algo superiores, permitirán además de una óptima superficie de contacto, la destrucción adecuada y no excesiva de la madera, favoreciéndose así la formación y posterior extracción de estos aldehídos aromáticos.

Cuando el tamaño de partícula empleada va aumentando, la extracción de estos compuestos va resultando cada vez más difícil.

Con respecto al ácido gálico, su tendencia, es la de aumentar a medida que aumenta el tamaño de la partícula de madera. Esto se debe a la acción de la temperatura empleada en el tratamiento de la madera. En efecto, este tratamiento térmico, implica una destrucción de los taninos hidrolizables de la madera, y consecuentemente, del ácido gálico. Por tanto, al aumentar el tamaño de la partícula de madera empleada, la T^2 ya no será igual en todos los puntos de la madera, por lo que no se producirá una degradación homogénea de los taninos hidrolizables, que podrán pasar posteriormente a la mezcla hidroalcohólica con la que están en contacto.

De lo anteriormente expuesto, podemos deducir que el tamaño óptimo de partícula a emplear, no debe de ser ni demasiado pequeño ni demasiado grande puesto que ambos extremos dificultan los procesos extractivos. Estimamos que el diámetro adecuado debe de estar comprendido entre 3 y 5mm, ya que es en esta muestra en la que mayor concentración se detectó de aldehídos aromáticos, si bien es cierto que el ácido gálico estaba en bajas concentraciones. Esto último, no debe considerarse un problema, ya que en ocasiones es este ácido el responsable de la astringencia que presenten estas bebidas.

Si hacemos un estudio de la relación Sy/V con objeto de ver si la madera se ha degradado adecuadamente, podremos comprobar que los valores son superiores a la unidad, oscilando entre 2.395 y 2.696, siendo la media de 2.565.

La relación $Ac.G/V$ estuvo comprendida entre 0.123 y 0.211, siendo la media de 0.185. Hay que tener presente que la madera empleada es de roble americano.

En la figura N°42 se muestra la evolución de ambas relaciones para las muestras estudiadas.

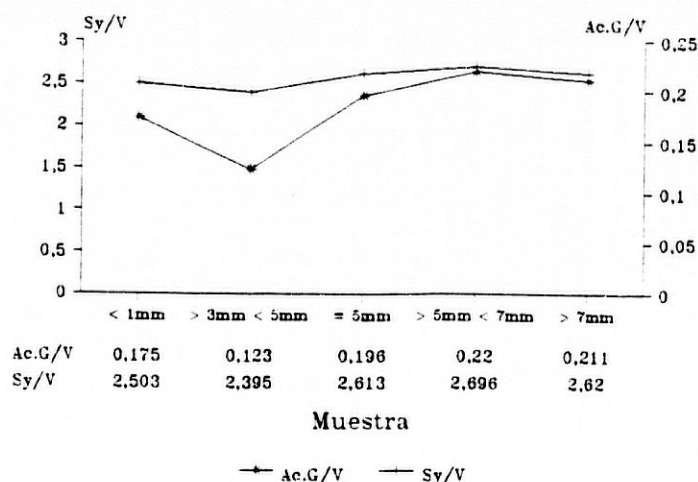


FIGURA N°42: Evolución de la relación Sy/V y $Ac.G/V$ en macerados de madera de roble de diversos tamaños.

H.2.- Determinación del tiempo idóneo de quemado

Una vez determinado el tamaño óptimo de partícula a emplear, se hace necesario el estudio la influencia que pudiera ejercer el tiempo de calefacción al que se somete la madera previamente, sobre la degradación de la lignina y consiguiente formación de aldehídos aromáticos.

Para ello, y como en el caso anterior, se prepararon varias series de macerados de madera de roble en aguardiente de vino de graduación perfectamente conocida.

Las partículas de madera, previamente tamizadas, se sometieron a la acción del calor con ayuda de una estufa de aire termostataada, durante diversos períodos de tiempo. Durante este ensayo, se trabajó a temperatura constante, que estuvo fijada en todo momento a 185 °C, modificándose única y exclusivamente el tiempo de permanencia de la madera en la estufa. Los períodos de calefacción a los que fue sometida esta, estuvieron comprendidos entre 1 hora y 24 horas (1h, 2h, 3h, 6h, 15h, 24h).

Una vez terminado el tratamiento en estufa, se procedió a la preparación de los macerados. Para ello se colocaron en un matraz erlenmeyer los trozos de madera de tamaño homogéneo y previamente tratadas térmicamente

durante un determinado período de tiempo con el aguardiente de vino. El proceso de maceración fue dinámico y el tiempo de maceración se mantuvo durante 3 horas, pasadas las cuales, se procedió al filtrado del aguardiente y almacenamiento en recipientes de vidrio adecuados hasta el momento en que se analizó mediante el empleo de la técnica cromatográfica puesta a punto por nosotros. De esta manera, se han determinado las concentraciones en vainillina, syringaldehído y ácido gálico, pudiendo observar las modificaciones que se producen en la composición de los aguardientes en función del tiempo de tratamiento de la madera.

Los resultados obtenidos aparecen representados en la **Tabla N°50**

Concentración (mg/l)	TIEMPO DE QUEMADO (Horas)					
	1	2	3	6	15	24
Vainillina	1.167	2.926	5.301	14.097	46.999	49.778
Syringaldehído	3.963	6.434	12.500	26.073	29.241	21.402
Acido Gálico	1.922	1.914	1.006	0.728	0.575	trazas

TABLA N°50: Concentración de vainillina, syringaldehído y ácido gálico en macerados de madera de roble tratada térmicamente durante diversos períodos de tiempo.

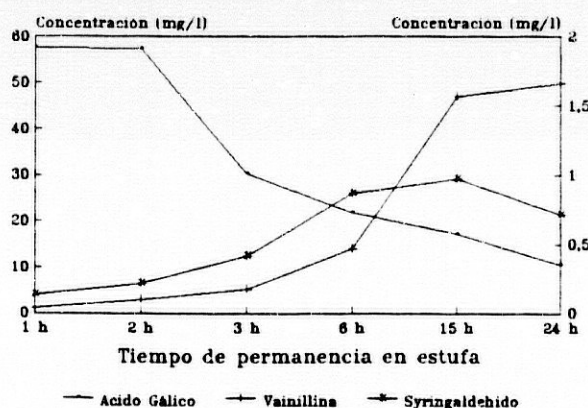


FIGURA N°43: Evolución de vainillina, syringaldehído y ácido gálico en macerados de madera de roble tratada a T^a constante durante diversos períodos de tiempo.

Como puede apreciarse en esta figura, es evidente que la madera de roble sufre profundas modificaciones en cuanto a su composición química, en función del tiempo que dure el tratamiento al que se someta. Las concentraciones de vainillina encontradas, para las muestras de mayor y menor permanencia en estufa, estuvieron comprendidas entre los 49.778 mg/l y los 1.167 mg/l, respectivamente. Para el syringaldehído fueron de 3.963 mg/l y 21.402 mg/l respectivamente.

Al ir aumentando el tiempo de calentamiento, puede observarse que tanto las concentraciones de vainillina como las de syringaldehído, van sufriendo un paulatino incremento. Esto se debe a que el calor provocará una degradación de la madera y por tanto de la estructura molecular de la lignina, originando la aparición de los mencionados aldehídos aromáticos, que normalmente no se encuentran en la madera no tratada, o están al estado de trazas.

Sin embargo, si el tiempo que dura este tratamiento térmico es excesivo, la lignina parece sufrir una degradación masiva y anómala. Esto se pone de manifiesto por una inversión en las concentraciones y proporciones normales de los aldehídos benzoicos. Es decir, la lignina, en un proceso degradativo normal -que es el que habitualmente se produce en tonelería o durante la alcoholisis que efectúa el aguardiente durante su crianza-, produce como aldehído aromático mayoritario, el syringaldehído seguido de la vainillina. Ahora bien, si la termodegradación es muy intensa, el aldehído que aparecerá en mayor cantidad, es la vainillina.

Esto es lo que ha ocurrido cuando la madera se ha mantenido en la estufa por encima de las seis horas. Hasta ese momento, la proporción entre syringaldehído y vainillina era la adecuada. Sin embargo, a partir de este punto, la formación de vainillina ha sido muy superior, llegando casi a alcanzar los 50 mg/l. Puede verse que a las 15 horas de quemado, se produce una inflexión en la tendencia de formación de vainillina, que si bien aumenta hasta las 24 h, no lo hace de la misma manera.

El syringaldehído por su parte, tiene este punto de inflexión a las seis horas, a partir de las cuales sufre un ligero aumento hasta las 15 horas y una posterior disminución a las 24.

Con respecto a la concentración en ácido gálico de estos macerados, estas oscilan entre los 1.922 mg/l para las de menor tiempo de tostado y trazas para las de mayor tiempo de permanencia en estufa. Se aprecia una

disminución progresiva a medida que aumenta el tiempo de quemado. A partir de las dos horas, esta caída es mucho más pronunciada, y por encima de las 24 horas las concentraciones serán sumamente pequeñas.

Al estudiar la relación Sy/V para estas muestras, se aprecia una disminución a medida que aumenta el tiempo de quemado, situándose por debajo de la unidad en aquellas muestras cuya madera permaneció en estufa por encima de las seis horas. Los valores de esta relación estuvieron comprendidos entre los 0.430 para las de mayor permanencia en estufa y los 3.396 para los de menor tiempo de calefacción.

La relación $Ac.G/V$ también sufre una disminución a medida que aumenta el tiempo de calefacción. Esta relación se hace menor de 0.1 a partir de las 3 horas de quemado de la madera. Los valores encontrados oscilaron entre 0 y 1.647, para las de mayor y menor permanencia en estufa, respectivamente.

Tiempo de Quemado (Horas)	1 h	2 h	3 h	6 h	15 h	24 h
Ac.G/V	1.647	0.654	0.190	0.052	0.012	0
Sy/V	3.396	2.199	2.358	1.849	0.622	0.430

TABLA N°51: Valores de la relación $Ac.G/V$ y Sy/V en macerados de madera de roble tratados térmicamente durante diversos períodos de tiempo.

En la siguiente figura se representa la evolución de la relación Sy/V y $Ac.G/V$ para los macerados de madera de roble anteriormente comentados.

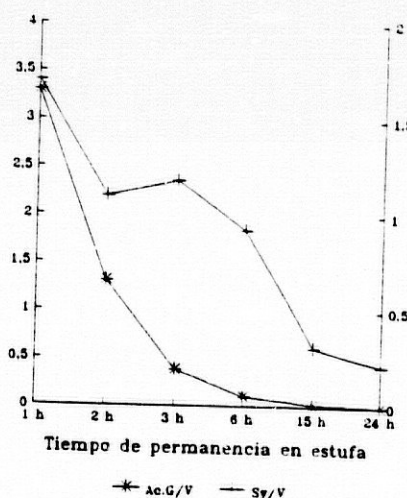


FIGURA N°44: Evolución de la relación $Ac.G/V$ y Sy/V en macerados de madera de roble en aguardiente de vino, en función del tiempo de tratamiento térmico de la madera.

De lo visto hasta ahora, podría deducirse que el tiempo óptimo de quemado de la madera está entre las tres y las seis horas ya que de esta manera se consigue una mejor extracción de componentes aromáticos de la madera sin que se alteren las proporciones normales de los mismos.

H.3.- Evolución del ácido gálico y de los aldehidos aromáticos Vainillina y Syringaldehido en función de la T^a de quemado de la madera

Como ya se comentó en la introducción, es habitual en tonelería que el cintrado de las duelas se realice por acción del calor. Este quemado al que se somete el casco, se lleva a cabo de una forma empírica, por lo que el grado de tostado suele ser característico de cada tonelero. Según NOMDEDEU, L. y col. (1988) este proceso es el que proporciona en gran medida de la aparición de compuestos responsables del aroma y sabor en este tipo de bebidas.

Así pues, pueden distinguirse tres tipos de quemado: El *ligero*, que parece inducir escasas modificaciones en la madera; el *medio*, que produce cambios no solo en la estructura de la madera sino en la composición química de la misma; y el *fuerte* que provoca una profunda modificación en la estructura de la madera y da lugar a la aparición de condensados con escasa reactividad química.

Por todo esto, parece adecuado el llevar a cabo un estudio de la temperatura óptima a la que debe de someterse la madera que va a ser empleada para el envejecimiento de bebidas alcohólicas.

Por eso, una vez fijadas las condiciones de tamaño de partícula a emplear y el tiempo que debe de durar el tratamiento térmico, procedemos a someter a la madera a la acción de diversas temperaturas. Para ello, tomamos

trozos de madera previamente tamizados para obtener partículas de tamaño homogéneo, introduciéndolas en estufa de aire termostataada durante un período de tiempo de 3 horas. Las temperaturas escogidas para este ensayo, se encontraban comprendidas entre los 0 °C y los 250 °C (0, 120, 140, 155, 165, 185, 195, 215 y 250 °C).

Transcurrido el tiempo adecuado de permanencia en estufa, se prepararon diversas series de macerados de madera de roble en aguardiente de vino de graduación conocida. Se sometieron a un proceso de maceración con agitación durante un determinado período de tiempo (3 horas), pasado el cual se procedió al filtrado a vacío.

A continuación, se introdujeron en recipientes de vidrio adecuados perfectamente tapados hasta el momento en el que se analizaron.

La técnica empleada en el análisis de estas muestras, fue como anteriormente, la cromatografía líquida de alta eficacia (C.L.A.E. o H.P.L.C.).

Los resultados obtenidos aparecen reflejados en la siguiente tabla:

Temperatura (°C)	Ácido Gálico	Vainillina	Syringaldehído
0 °C	1.1186	0	0
120 °C	1.2239	0	0
140 °C	1.4624	0.8545	0.7843
155 °C	1.7512	1.3900	1.3638
165 °C	1.7681	1.6761	1.9685
185 °C	0.5046	6.2445	6.5485
195 °C	0.6377	12.1295	14.6863
215 °C	0	20.3604	17.0889
250 °C	0	3.4723	0

Resultados expresados en mg/l.

TABLA N°52: Concentraciones de ácido gálico, vainillina y syringaldehído en macerados de madera de roble en función de la Temperatura de tratamiento de la madera.

Las concentraciones encontradas estuvieron comprendidas entre los 0 mg/l y los 1.7681 mg/l para el ácido gálico; entre 0 mg/l y 20.3604 mg/l para la vainillina y entre 0 mg/l y 17.0889 mg/l para el syringaldehído.

En el caso de la madera no sometida a la acción del calor, se observa cómo el compuesto que destaca es el ácido gálico, mientras que vainillina y syringaldehído no aparecen en el cromatograma. Esto es lógico, ya que en la madera de roble se encuentra el ácido gálico de forma natural (bien al estado libre o bien formando parte de los taninos hidrolizables). Al someter la madera a un proceso extractivo, este ácido pasará al medio líquido, que en este caso es el aguardiente.

Al aumentar la Tª de quemado de la madera, vemos que si esta es moderada, se produce un pequeño incremento en la extracción de dicho ácido. Esto está motivado posiblemente por su liberación en el seno de la madera o tal vez por modificaciones en la estructura de la misma que permiten una cesión más fácil. De hecho, la temperatura que ha permitido una mayor extracción de ácido gálico es la de 165 °C. Pero cuando la temperatura empleada es excesiva, se aprecia una disminución de su concentración en los aguardientes, llegando incluso a desaparecer si la temperatura es extrema. Este fenómeno se aprecia a partir de los 185 °C. A los 215 °C ya no se detecta este compuesto en el cromatograma. Estos resultados coinciden básicamente con los obtenidos por SARNI, F. y col. (1990) y por PUECH, J.L. y col. (1992). Esto es lo que se muestra en la figura N°45.

Por otro lado, al estudiar la evolución que sufren los aldehídos aromáticos en las series de macerados así preparados, se aprecia que la tendencia de estos es inversa a la del ácido gálico. Es decir, cuando la madera no se quema la formación de estos y por tanto su extracción, puede observarse que es prácticamente nula. Sin embargo, se produce un aumento progresivo en la concentración de los mismos a medida que la Tª de quemado es mayor. Este comportamiento era de esperar, ya que estos aldehídos se forman tras la degradación de la lignina, fenómeno que se produce fundamentalmente por acción del calor. Además, hay un cambio en la estructura de la madera que permitirá la cesión de estos aldehídos aromáticos desde la madera al aguardiente.

Pero si la Tª de tratamiento es demasiado elevada, la degradación de la madera y por tanto de la lignina que la compone será excesiva, dando lugar a la aparición de compuestos químicos mucho menos reactivos, y a la destrucción masiva de los mencionados aldehídos. Este fenómeno suele ocurrir a partir de los 215 °C.

La evolución de estos aldehídos en función de la Tª de tratamiento de la madera puede observarse en la figura N°46.

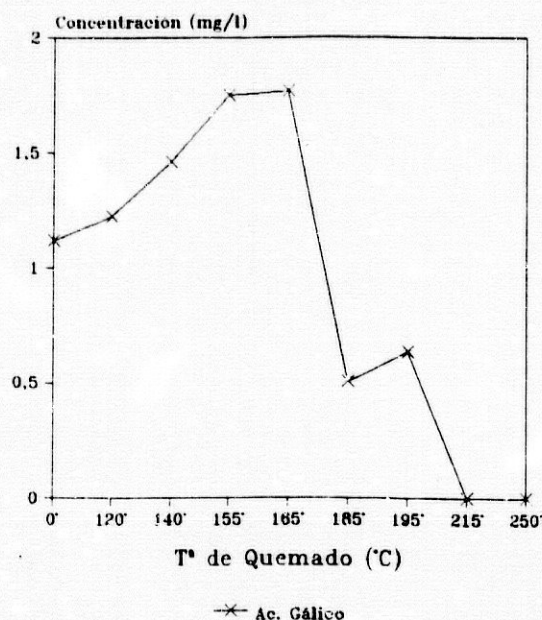


FIGURA N°45: Evolución del ácido gálico en macerados de madera de roble en función de la Temperatura de tratamiento de esta.

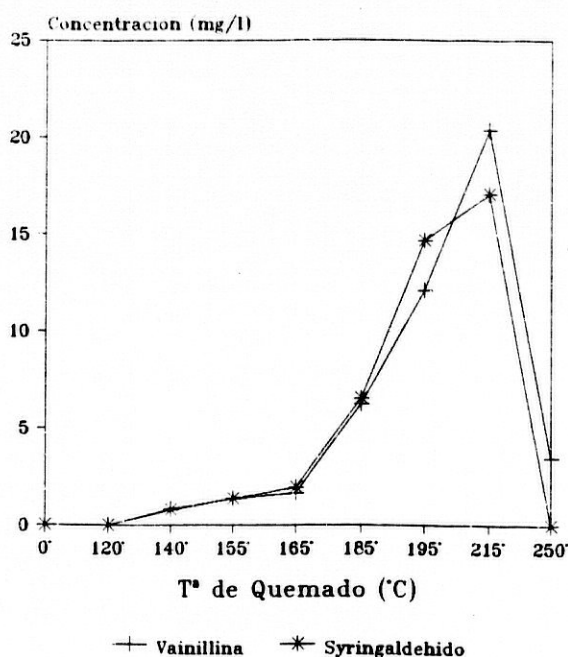


FIGURA N°46: Evolución de la vainillina y syringaldehido en macerados de madera de roble, en función de la Temperatura de tratamiento de la madera.

En lo que respecta a las proporciones relativas entre los componentes de estas muestras (relación Sy/V y Ac.G/V), ha podido evaluarse las modificaciones que sufre en función de la temperatura de quemado. Los resultados se recogen en la tabla N°53.

Tª Quemado (°C)	Ac.G/V	Sy/V
0°C	-	0
120°C	-	0
140°C	1.7114	0.9178
155°C	1.2599	0.9812
165°C	1.0549	1.1745
185°C	0.0811	1.0487
195°C	0.0526	1.2108
215°C	0	0.8393
250°C	0	0

-: Ausencia de vainillina.

TABLA N°53: Modificaciones de las relaciones Sy/V y Ac.G/V, en función de la temperatura de quemado de la madera.

Como puede observarse, la relación Ac.G/V está comprendida entre 0 y 1.7114. Hay dos muestras en las que esta relación no ha podido determinarse, ya que contenían ácido gálico pero carecían de vainillina. Estas muestras se corresponden con aquellas preparadas con madera no quemada o con la que fue sometida a una calefacción muy suave.

A medida que el tratamiento térmico se intensifica, esta relación decrece, hasta llegar a 0 cuando las temperaturas empleadas son muy altas.

Por su parte, la relación Sy/V evoluciona a la inversa que la Ac.G/V. En efecto, cuando la madera no se somete a la acción del calor, o este es suave, no se produce una adecuada termodegradación de la lignina, por lo que estos aldehídos no aparecen en dichos macerados, o si lo hacen, es en una cantidad que no es cuantificable. El aumento progresivo en la temperatura de tratamiento de la madera, llevará a un incremento en la síntesis de aldehídos benzoicos y cinámicos. Como en el caso anterior, temperaturas extremas (a partir de los 195°C) hacen que la formación de vainillina sea superior a la de syringaldehído, por lo que la proporción relativa entre ambos será inferior a la unidad e incluso llegando a un valor de 0 por destrucción del syringaldehído. Esto será el reflejo de una degradación excesiva y anómala de la madera y sus constituyentes.

De todo esto, deducimos que la temperatura óptima para el tratamiento de la madera, debe de estar comprendida entre los 165°C y los 195°C, pues si bien es cierto que hay otras temperaturas superiores a las que se da una mayor extracción de componentes aromáticos, estos no se encuentran en las proporciones que se consideran normales.

En la figura N°47 se representa la evolución de las relaciones Ac.G/V y Sy/V en función de la temperatura de tratamiento de la madera.

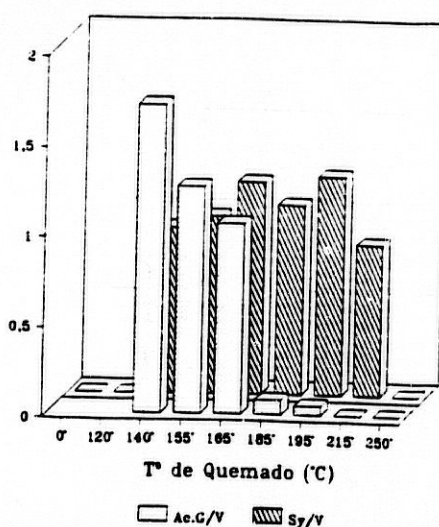


FIGURA N°47: Evolución de las relaciones Ac.G/V y Sy/V en macerados de madera de roble en aguardiente de vino, en función de la temperatura de tratamiento de la madera.

Dentro de este margen dado (entre 165° y 195° C), tal vez la Tª que presente una proporción más adecuada entre ácido gálico y los aldehidos benzoicos, es la de 165° C, pues tanto la relación Ac.G/V como Sy/V tienen un valor superior a la unidad. Sin embargo, la "baja" concentración relativa en vainillina y syringaldehido, unida a el mayor contenido en ácido gálico, puede condicionar una astringencia excesiva de las muestras tratadas en estas condiciones y unas características organolépticas no del todo adecuadas. Por este motivo tal vez sea aconsejable escoger como temperatura óptima para el tratamiento de la madera, alguna de las otras dos (185° y 195° C), pues el contenido de ácido gálico disminuye hasta niveles aceptables (y por tanto su astringencia) a la vez que aumenta adecuadamente la concentración de los aldehidos aromáticos.

H.4.- Evolución del ácido gálico y aldehidos aromáticos vainillina y syringaldehido en función del tiempo de maceración

En los apartados anteriores se han estudiado diversos aspectos relacionados con la madera y su tratamiento como son el tamaño de partícula, tiempo que debe durar el tratamiento térmico y efecto que sobre ésta ejerce la temperatura alcanzada durante el mismo.

Pero existe otro aspecto determinante del contenido en vainillina, syringaldehido, ácido gálico, y demás compuestos extraíbles en los aguardientes y vinos sometidos a envejecimiento en recipientes de madera de roble. Se trata del tiempo que esté en contacto la madera con el aguardiente o mezcla hidroalcohólica. Cuanto mayor sea éste, mayor será la penetración del alcohol en la madera y por tanto su impregnación, lo cual favorecerá el proceso de extracción. Además, esto permitirá que se produzca el fenómeno de hidroalcoholisis de la lignina, viéndose incrementado de este modo la concentración en ácidos y aldehidos benzoicos y cinámicos en éste tipo de bebidas.

Por este motivo, hemos realizado el seguimiento de las modificaciones que sufren los aguardientes en función del tiempo de contacto con la madera.

Para ello, y de acuerdo con las condiciones óptimas fijadas en los capítulos anteriores, se ha tomado madera de roble americano previamente troceada y tamizada con objeto de obtener partículas de tamaño homogéneo. Una vez obtenidas éstas, fueron sometidas a un tratamiento térmico durante un período de tiempo de tres horas. Considerando que en toneles las temperaturas empleadas en el cintrado de las duelas dependen de cada industrial tonelero y que por tanto no existe una Tª estándar de trabajo, las series de temperaturas que se escogieron para desarrollar este estudio, fueron las mismas que en el apartado anterior (0° C, 120° C, 140° C, 155° C, 165° C, 185° C, 195° C, 215° C y 250° C).

Después del tratamiento térmico de la madera, de cada una de las series, se procedió a preparar macerados de madera de roble en aguardiente de vino de graduación perfectamente conocida. Una vez puestos en contacto aguardiente y madera en un matraz erlenmeyer perfectamente tapado, se efectuó la maceración dinámica durante periodos de tiempo que oscilaron entre 1 y 24 horas (1, 3, 7, 15 y 24 horas respectivamente). Transcurridas las cuales se filtró el aguardiente a vacío y se guardaron en recipientes de vidrio adecuados y perfectamente tapados hasta el momento en el que fueron analizados.

La técnica analítica empleada para el análisis de estas muestras es la Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (C.L.A.E.), método puesto a punto por nosotros para este tipo de bebidas.

Los resultados obtenidos en este ensayo se recogen a continuación en las tablas N°54, N°55 y N°56.

Tª Quemado (°C)	TIEMPO DE MACERACION DINAMICA (Horas)				
	1 h	3 h	7 h	15 h	24 h
0°	1.0886	1.1186	1.2170	1.2178	1.3764
120°	1.1817	1.2239	1.4102	1.4525	1.7310
140°	1.2763	1.4624	1.5044	1.7007	1.7805
155°	1.3150	1.7512	1.8171	1.8651	1.8835
165°	1.7643	1.7681	1.9032	2.0036	2.0470
185°	0	0.506	1.2683	1.5139	1.9178
195°	0	0.6377	0.6436	0.8621	0.9111
215°	0	0	0	tr	0.5799
250°	0	0	0	0	tr

Concentración expresada en mg/l
tr = Trazas

TABLA N°54: Concentraciones de ácido gálico en macerados de madera de roble en aguardiente en función de la Temperatura de tratamiento de la madera y del tiempo de maceración.

Las concentraciones de ácido gálico encontradas, están comprendidas entre 0 mg/l y 2.0470 mg/l.

Como puede apreciarse en la tabla anterior y en la figura siguiente, en todas las series de macerados y para todas las temperaturas, se produce un incremento en la concentración de ácido gálico a medida que aumenta el tiempo de maceración.

En la figura N°48 puede observarse la evolución de cada una de estas series de macerados en función del tiempo de maceración.

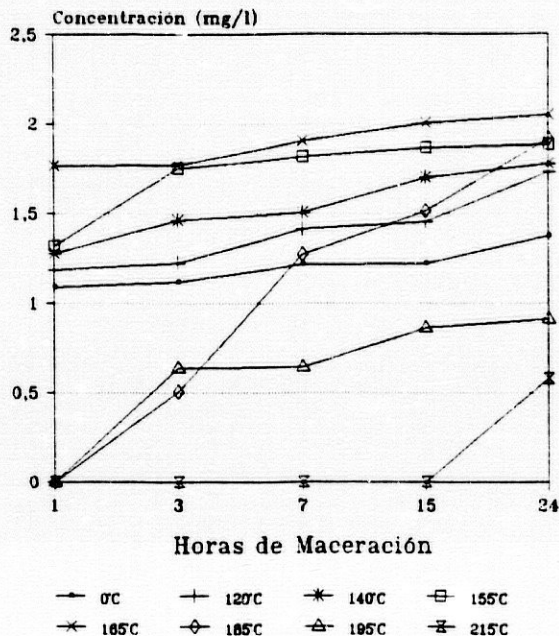


FIGURA N°48: Evolución del contenido de ácido gálico en macerados de madera de roble tratada a diferentes temperaturas, en función del tiempo de maceración empleado.

Independientemente de la temperatura de tratamiento de la madera, la diferencia de concentraciones entre las muestras sometidas a mayor tiempo de maceración y las maceradas durante un período de tiempo más corto, es relativamente pequeña, no superando para la mayoría de las series los 0.5 mg/l. Sin embargo, los macerados preparados con madera tratada a 185 C, este incremento es de 1.9178 y 0.9111 respectivamente. Es precisamente la serie de la madera sometida a 185 C la que muestra un mayor aumento a lo largo del tiempo de maceración, ya que pasa de no detectarse en la madera sometida a 1 hora de maceración, a tener más de 1.9 mg/l en la muestra macerada durante 24 horas.

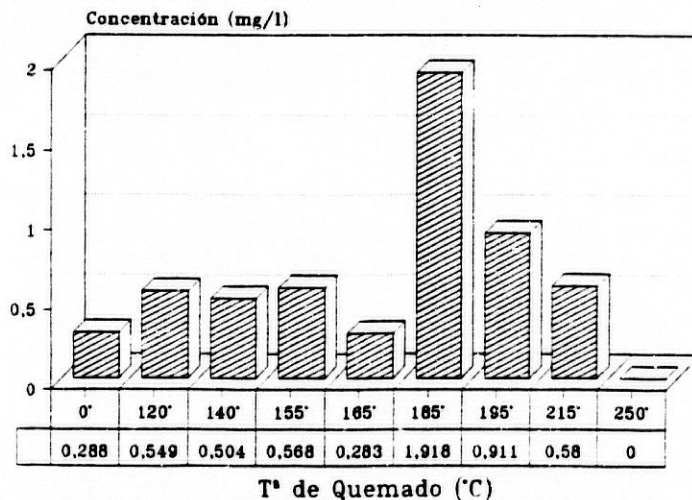


FIGURA N°49: Evolución de las diferencias de concentraciones de ácido gálico entre los macerados de largo y corto período de maceración en función de la temperatura de tratamiento de la madera.

Esto puede deberse a que el ácido gálico sufre una destrucción superficial intensa debido a la acción del calor. Pero este mismo efecto de la temperatura puede que permita aumentar la disponibilidad del ácido gálico presente en el seno de la madera, por lo que a medida que aumenta el tiempo de maceración, este se irá liberando con mayor facilidad.

En la serie de madera tratada a 195 °C, este aumento es muy pronunciado al principio, pero a partir de las 3 horas de maceración esta tendencia se suaviza, observándose el mismo tipo de comportamiento que para el resto de muestras preparadas con madera tratada a diferentes temperaturas.

La serie de madera tratada a 250 °C, ha proporcionado macerados que carecían de ácido gálico, debido a una destrucción excesiva de la estructura de la madera y a la formación de especies mucho menos reactivas.

Por otra parte, y al estudiar la evolución del ácido gálico para los distintos tiempos de maceración en función de la temperatura de quemado, puede comprobarse que para un mismo tiempo de maceración la concentración aumenta a medida que asciende la temperatura de tratamiento de la madera. Sin embargo, y como puede verse en la tabla N°54 para un mismo tiempo de maceración, la Tª a la que se produce una mayor extracción de ácido gálico es a los 165 °C. A partir de esta temperatura, comienza a decaer la concentración de este ácido hasta desaparecer cuando la Tª de tratamiento es demasiado elevada. De hecho, en las muestras maceradas durante una hora, el ácido gálico deja de detectarse a partir de los 165 °C; en las maceradas durante tres y siete horas, no se detecta a partir de los 195 °C, y en las maceradas durante 15 y 24 horas su detección y/o cuantificación no se puede realizar por encima de los 215 °C.

Hay que decir que al contrario de lo que podía esperarse en función de los resultados obtenidos en los apartados anteriores, la serie de macerados preparados con madera tratada a 185 °C presentan una cantidad de ácido gálico que es tanto mayor cuanto mayor es la duración de la maceración, ya que esta temperatura debe de permitir una modificación estructural de la madera que favorezca esta cesión al aguardiente a medida que aumenta el tiempo de contacto entre este y la madera.

En la figura N°50 puede apreciarse la evolución del ácido gálico en muestras de aguardiente maceradas durante diversos períodos de tiempo con madera de roble tratada a diferentes temperaturas.

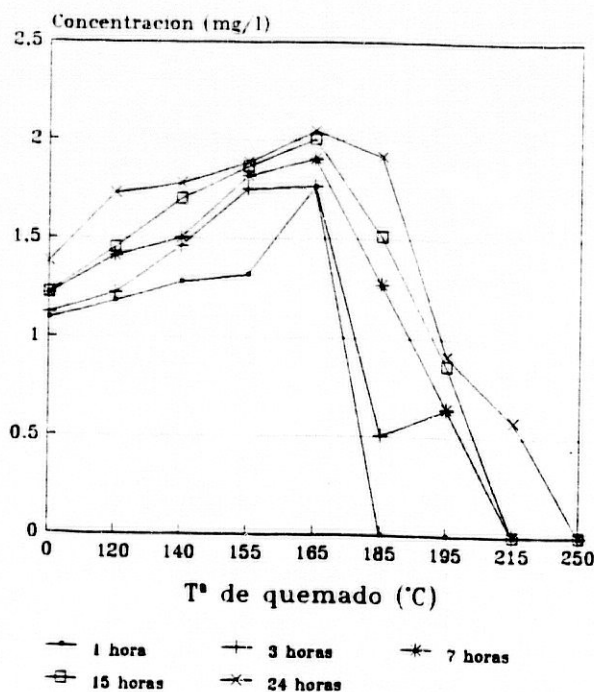


FIGURA N°50: Evolución del ácido gálico en muestras de aguardiente maceradas en madera de roble durante diversos períodos de tiempo con madera de roble tratada a diferentes temperaturas.

En la tabla N°55 se recoge las concentraciones de vainillina obtenidas para este tipo de macerados.

Tª Quemado (°C)	TIEMPO DE MACERACIÓN DINÁMICA (Horas)				
	1 h	3 h	7 h	15 h	24 h
0°	0	0	0	0	0
120°	0	0	0.8514	1.3887	1.6592
140°	0	0.8545	1.2551	1.7346	1.8298
155°	1.2294	1.3900	1.5332	1.5796	2.2978
165°	1.4913	1.6761	2.2062	2.3644	2.6613
185°	6.0215	6.2445	7.3421	7.3493	8.8543
195°	11.6488	12.1295	13.0858	19.6484	21.7176
215°	17.5443	20.3604	21.7581	23.4863	28.3127
250°	3.0703	3.4723	5.0314	5.9887	7.8091

Concentración expresada en mg/l

TABLA N°55: Concentraciones de vainillina en macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la Temperatura de tratamiento de la madera y del tiempo de maceración.

Las concentraciones de vainillina encontradas en estos macerados, han estado comprendidas entre los 0 mg/l y los 28.3127 mg/l.

Al igual que en el caso del ácido gálico, puede observarse que para todos los macerados, sea cual sea la temperatura de tratamiento de la madera, se produce un aumento en la concentración de vainillina a medida que el tiempo de maceración es mayor. Solo en aquellas muestras en las que la madera no se sometió a tratamiento térmico, no fue detectado este aldehído aromático, ni siquiera en las que se mantuvo la maceración durante 24 horas. Esto se debe, como ya se comentó, a que uno de los factores que más favorecen la formación de estos aldehídos, es precisamente la temperatura. Por tanto, en estas muestras, al no efectuarse tratamiento térmico sobre la madera, no se ha producido la degradación de la lignina, y como consecuencia de esto no se ha formado el mencionado aldehído benzoico.

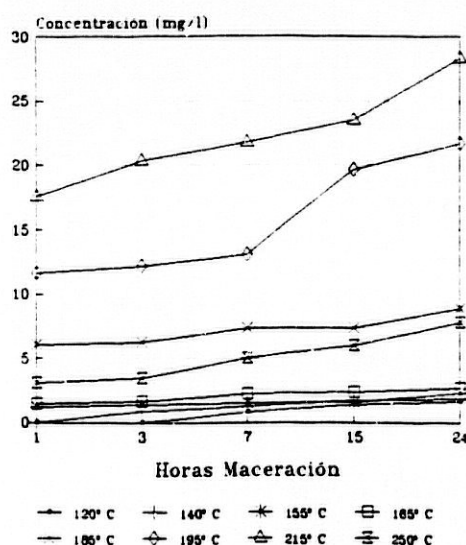


FIGURA N°51: Evolución del contenido de vainillina en macerados de madera de roble tratada a diferentes temperaturas, en función del tiempo de maceración empleado.

En las muestras sometidas a un largo periodo de maceración, y a temperaturas de 165°C e inferiores, podemos observar ligeras diferencias entre sus concentraciones (1.0684 mg/l y 1.8298 mg/l). En las maceradas

durante un corto espacio de tiempo, pero a temperaturas superiores (185°C), esta diferencia aumenta sensiblemente, situándose entre los 2.8328 mg/l y los 10.7684 mg/l . Este fenómeno puede explicarse porque a temperaturas de 185°C y superiores, la lignina sufre una importante degradación, que unida a los cambios estructurales que se producen en la madera, permitirán una mayor cesión de este compuesto a medida que la mezcla hidroalcohólica la impregna.

Las series que muestran un mayor aumento de vainillina a lo largo del tiempo de maceración son las preparadas con madera tratada a 195°C y 215°C , pues la diferencia entre los macerados de largo y corto período de maceración fue superior a los 10 mg/l en ambas series. Esto puede apreciarse en la figura N°52.

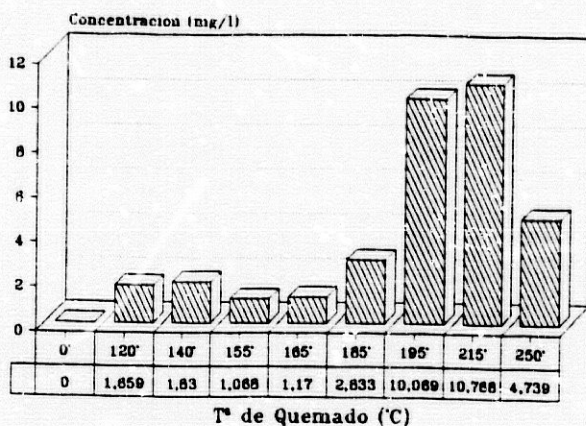


FIGURA N°52: Evolución de las diferencias de concentraciones de vainillina entre los macerados de largo y corto período de maceración en función de la temperatura de tratamiento de la madera.

Por lo que respecta al estudio de la vainillina y su evolución según los distintos tiempos de maceración y en función de la temperatura de quemado, se observa que para un mismo tiempo de maceración la concentración de este aldehído aumenta a medida que asciende la temperatura de tratamiento de la madera. Este ascenso es relativamente moderado en los macerados preparados con madera tratada a temperaturas de hasta 165°C . Sin embargo a partir de esta se aprecia un marcado ascenso, que comienza a los 185°C y alcanza su máximo a los 215°C . A partir de esta temperatura, se produce una brusca caída en las concentraciones de vainillina, motivado como anteriormente se comentó, por una destrucción masiva de la estructura de la madera, que conlleva la formación de compuestos menos reactivos.

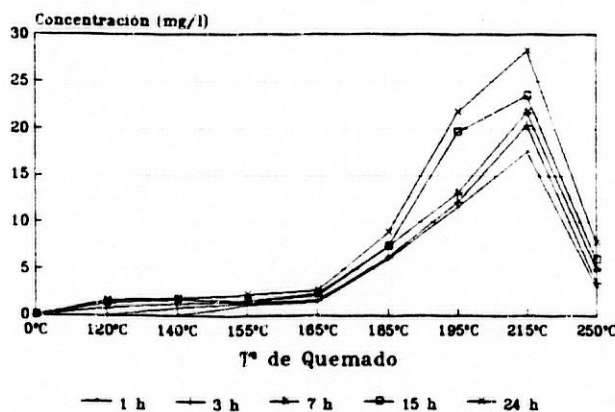


FIGURA N°53: Evolución de la vainillina en muestras de aguardiente maceradas durante diversos períodos de tiempo con madera de roble tratada a diferentes temperaturas.

En la tabla N°56 se recoge las concentraciones de syringaldehidos obtenidas para este tipo de macerados.

Tª Quemado (°C)	TIEMPO DE MACERACIÓN DINÁMICA (Horas)				
	1 h	3 h	7 h	15 h	24 h
0°	0	0	0	0	0
120°	0	0	1.0382	1.0387	1.7421
140°	0.7599	0.7843	1.3634	1.5572	1.7721
155°	0.7915	1.3638	1.8216	1.8366	2.4684
165°	1.5495	1.9685	2.3423	2.5241	2.8692
185°	5.4473	6.5485	7.8915	8.0199	10.4604
195°	13.5938	14.6863	15.5728	25.1507	27.2641
215°	10.8402	17.0889	21.6087	22.0046	22.8619
250°	0	0	0	2.0974	3.5334

Concentración expresada en mg/l

TABLA N°56: Concentraciones de syringaldehido en macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la Temperatura de tratamiento de la madera y del tiempo de maceración.

Las concentraciones de syringaldehído encontradas para estas muestras oscilan entre 0 mg/l y 27.2641 mg/l.

Para casi todos los aguardientes macerados con madera de roble, e independientemente de la temperatura de tratamiento de la misma, se aprecia un ascenso en la concentración de este aldehído a medida que aumenta el tiempo de maceración. De hecho, las muestras que presentan un mayor contenido en syringaldehído, son las que han permanecido 24 horas en maceración. Como en el caso de la vainillina, solo en aquellos macerados preparados con madera de roble no sometida a calentamiento, este aldehído no fue detectado para ninguno de los tiempos de maceración. Como ya se comentó, esto se debe a que no se ha producido una suficiente degradación de la lignina.

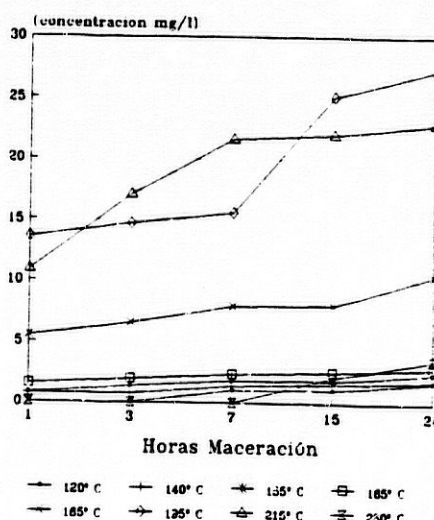


FIGURA N°54: Evolución del contenido de syringaldehído en macerados de madera de roble tratada a diferentes temperaturas, en función del tiempo de maceración empleado.

Al estudiar las diferencias en cuanto a la concentración de syringaldehído entre los macerados de corto y largo período de maceración podrá distinguirse como en el caso de la vainillina, entre las muestras preparadas con madera tratada a 165°C e inferiores y aquellas cuya madera fue calentada a 185°C y superiores. En las primeras, la diferencia entre las maceradas durante 1 y 24 horas es pequeña, situándose entre 1.012 mg/l y 1.742 mg/l, no sobrepasando en ningún caso los 1,75 mg/l. Sin embargo a partir de los 185°C, estas diferencias se hacen más patentes, alcanzando valores que oscilan entre 3.533 mg/l y 13.67 mg/l. Como ya se comentó anteriormente, esto se debe a los cambios que ocurren en la madera durante su tratamiento térmico.

La serie que muestra un mayor aumento de syringaldehído a lo largo del tiempo de maceración, ha sido la que se preparó con madera de roble tratada a 195°C.

En la figura N°55 se recogen las diferencias entre los macerados de corto y largo tiempo de maceración en función de la T^a de tratamiento de la madera.

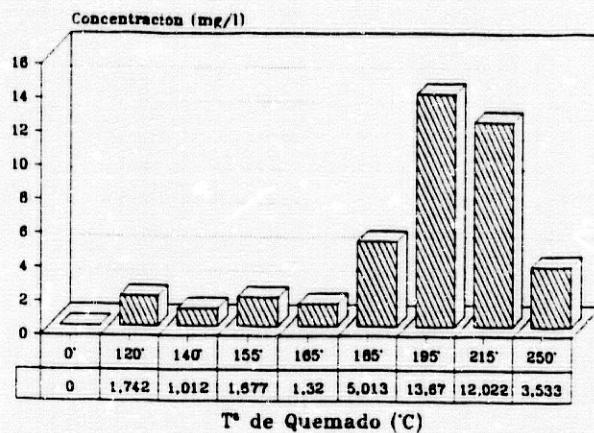


FIGURA N°55: Evolución de las diferencias de concentraciones de syringaldehído entre los macerados de largo y corto período de maceración en función de la temperatura de tratamiento de la madera.

En cuanto al estudio del syringaldehído y su evolución según los distintos tiempos de maceración y en función de la temperatura de quemado de la madera empleada, puede apreciarse que este aldehído tiene un comportamiento similar al de la vainillina. Así pues, para un mismo tiempo de maceración la concentración aumenta a medida que asciende la temperatura de tratamiento de la madera, ascenso que es relativamente pequeño en aquellos preparados con madera tratada a T^a de 165 C e inferiores, produciéndose un fuerte incremento a partir de los 185 C que alcanza su máximo a los 195 C. A partir de esta T^a se inicia una caída que es especialmente intensa a partir de los 215 C. Hay que decir también, que solo las muestras maceradas durante 3 y 7 horas presentaron su máximo de extracción de este aldehído a los 215 C (T^a de tratamiento de la madera) mientras que el resto lo presentaron a los 195 C anteriormente comentados.

En la figura N°56 puede apreciarse la evolución que sufre el syringaldehído en función del tiempo de maceración y para diversas T^a de tratamiento de la madera.

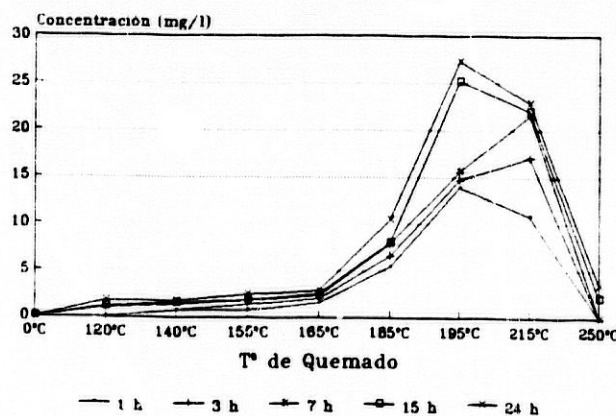


FIGURA N°56: Evolución del syringaldehído en muestras de aguardiente maceradas durante diversos períodos de tiempo con madera de roble tratada a diferentes temperaturas.

Considerando que a las 24 horas de maceración es cuando se produce una mayor extracción de componentes extraíbles de la madera, sea cual sea la temperatura de tratamiento de la misma, se ha representado en la figura N°56 la evolución de estas especies químicas estudiadas (ácido gálico, vainillina y syringaldehído) en los macerados de 24 horas en función de la temperatura a la que se ha sometido la madera.

Como puede observarse, el ácido gálico, que es en parte el responsable del carácter astringente que puedan

tener este tipo de bebidas alcohólicas, presenta su máximo de extracción a los 165 °C, si bien es cierto que a los 185 °C su concentración es también bastante apreciable y sufre un brusco descenso por encima de esta Tª.

Por su parte, la vainillina y el syringaldehído, tienen una evolución paralela hasta los 165 °C. Por encima esta temperatura, se aprecia claramente una mayor concentración en syringaldehído, tendencia que se mantiene hasta los 195 °C en los que el syringaldehído presenta su máximo de extracción. A partir de este punto, se produce una disminución en dicho compuesto. Sin embargo, la concentración de vainillina sigue ascendiendo, alcanzando su máximo a los 215 °C, Tª a partir de la cual se produce una brusca caída en las concentraciones del mencionado aldehído.

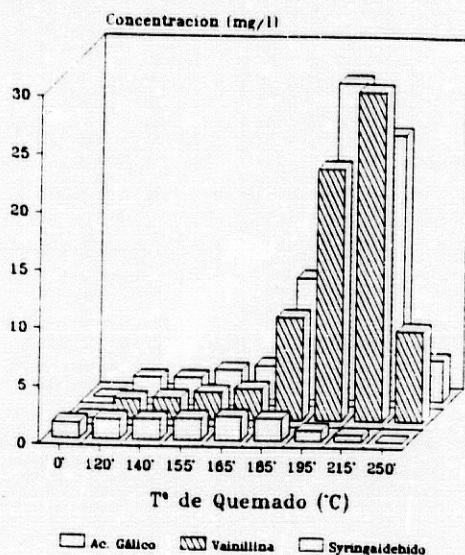


FIGURA N°57: Evolución del ácido gálico, vainillina y syringaldehído en macerados de aguardiente de vino en madera de roble en función de la Tª de tratamiento de la madera.

Por lo que respecta a las proporciones relativas entre los componentes de estas muestras (relación Sy/V y Ac.G/V), ha podido evaluarse las modificaciones que producen en función de la temperatura de quemado y del tiempo de maceración. Los resultados se recogen en las tablas N°57 y N°58.

Tª Quemado (°C)	TIEMPO DE MACERACIÓN DINÁMICA (Horas)				
	1 h	3 h	7 h	15 h	24 h
0°	-	-	-	-	-
120°	-	-	1.6563	1.0459	1.0433
140°	-	1.7114	1.1986	0.9805	0.9731
155°	1.0696	1.2599	1.1852	1.1807	0.8197
165°	1.1831	1.0549	0.8627	0.8474	0.7692
185°	0	0.0808	0.1727	0.2050	0.2166
195°	0	0.0526	0.0492	0.0439	0.0420
215°	0	0	0	0.01	0.0205
250°	0	0	0	0	0.03

-: Ausencia de vainillina

TABLA N°57: Valores de la relación ácido gálico/vainillina en macerados de madera de roble en aguardiente de vino, en función del tiempo de maceración y de la temperatura de tratamiento de la madera.

Como puede observarse, la relación Ac.G/V está comprendida entre 0 y 1.7114. En siete de las muestras analizadas, esta relación no ha podido determinarse, ya que contenían ácido gálico pero carecían de vainillina. Estas muestras se corresponden con aquellas preparadas con madera no quemada y con las que habiendo sido sometidas a una calefacción muy suave, no permanecieron en contacto con la madera el tiempo suficiente (macerados de 1

y 3 horas) como para llegar a extraer la vainillina.

También puede observarse como se produce una disminución en los valores de esta relación a medida que aumenta el tiempo de maceración. Esto se aprecia sobre todo en las muestras preparadas con madera tratada a temperaturas de 165 C e inferiores, puesto que a temperaturas superiores este fenómeno no es tan patente. Excepción a esto, son las muestras tratadas a 185 C, en las que en lugar de disminuir la relación Ac.Gálico/Vainillina a lo largo del tiempo, se produce un aumento. Esto puede deberse, como ya se comentó, a los cambios estructurales que se producen en la madera tratada a esta T^a.

En la figura N^o58 puede observarse la evolución que sufre la relación ácido gálico/vainillina en muestras preparadas con madera tratada a distintas temperaturas en función del tiempo de maceración.

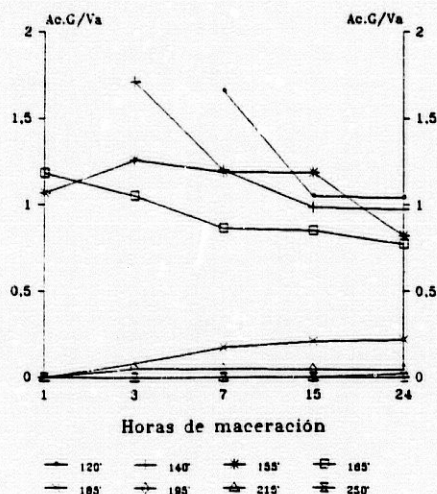


FIGURA N^o58: Evolución de la relación ácido gálico/vainillina para los macerados de aguardiente de vino en madera de roble tratada a distintas temperaturas, en función del tiempo de maceración.

Por otro lado, y a medida que el tratamiento térmico se intensifica, esta relación decrece, hasta llegar a 0 cuando las temperaturas empleadas son muy altas. Esto, que como ya se comentó se debe a una destrucción casi total del ácido gálico y la formación simultánea de aldehídos benzoicos procedentes de la lignina, sucede a partir de los 195°C, haciéndose muy más patente a los 215° y a los 250 C. La T^a que propició un valor más alto para esta relación es la de 140°C.

En la figura N^o59 puede verse la evolución que sigue esta relación en las muestras maceradas durante diversos períodos de tiempo y en función de la T^a de quemado de la madera.

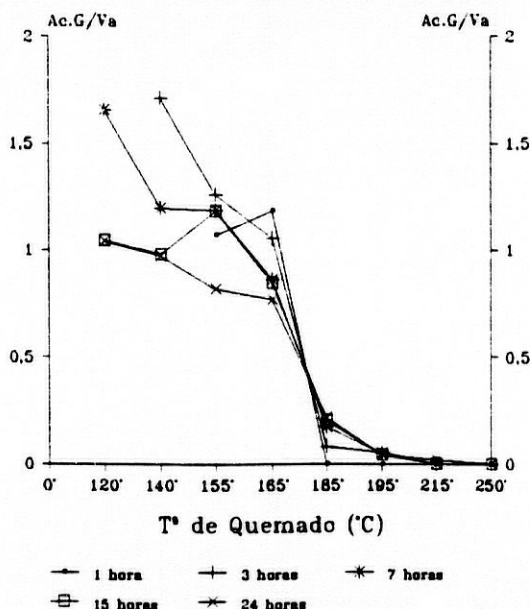


FIGURA N^o59: Evolución de la relación ácido gálico/vainillina en aguardientes macerados durante diversos períodos de tiempo en madera de roble, en función de la T^a de tratamiento de la misma.

En la tabla N°58 vienen recogidos los resultados de la relación Sy/V en este tipo de muestras.

Tª Quemado (°C)	TIEMPO DE MACERACIÓN DINÁMICA (Horas)				
	1 h	3 h	7 h	15 h	24 h
0°	∞	∞	∞	∞	∞
120°	∞	∞	1.2194	0.7840	1.0500
140°	-	0.9178	1.0863	0.8977	0.9685
155°	0.6181	0.9812	1.1881	1.1627	1.0742
165°	1.0390	1.1745	1.0617	1.0675	1.0781
185°	0.9046	1.0487	1.0748	1.0912	1.1814
195°	1.1670	1.2108	1.1901	1.2800	1.2554
215°	0.6179	0.8393	0.9931	0.9369	0.8075
250°	0	0	0	0.3502	0.4525

∞: Ausencia de syringaldehído y vainillina.

-: Ausencia de Vainillina

TABLA N°58: Valores de la relación syringaldehído/Vainillina en macerados de madera de roble en aguardiente de vino, en función del tiempo de maceración y de la temperatura de tratamiento de la madera.

Los valores de la relación syringaldehído/vainillina están comprendida entre 0 y 1.2800. En siete de estas muestras, el valor de esta relación es de 0, al no detectarse

la presencia de ninguno de los dos aldehídos benzoicos. Estas muestras fueron las preparadas con madera sin tratar, o que siendo sometidas a tratamiento térmico muy suave, no estuvieron en maceración el tiempo suficiente.

La tendencia de la relación Sy/V en estos macerados en función del tiempo de maceración, no es uniforme, ya que según sea la Tª a la que se ha tratado la madera el máximo valor de esta relación aparece a las 7, 15 o 24 horas. Así por ejemplo, las muestras preparadas con madera tratada a 185 °C y 250 °C dan un valor máximo a las 24 horas; las preparadas con madera tratada a 195 °C lo presentan a las 15 horas y en las que se empezó madera calentada a 215 °, 155 °, 140 ° y 120 °C el máximo valor se dio a las 7 horas de maceración. Estos datos se pueden apreciar en la siguiente figura.

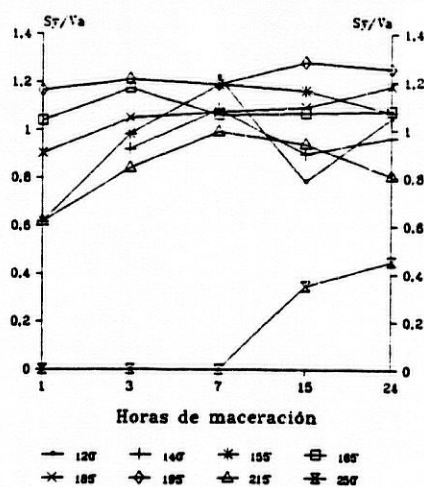


FIGURA N°60: Evolución de la relación syringaldehído/vainillina para los macerados de aguardiente de vino en madera de roble tratada a distintas temperaturas, en función del tiempo de maceración.

Por lo que respecta a la evolución de esta relación para tiempos fijos de maceración y con modificaciones de la temperatura de tratamiento de la madera, se aprecia como las temperaturas extremas (0 ° y 250 °C) dan un valor de esta relación de 0 o próximo a 0. Temperaturas superiores a los 195 °C (215 ° y superiores) proporcionan valores inferiores a la unidad, lo que implica una destrucción anómala de la lignina y la formación de especies poco

reactivas, que no favorecerán en nada las cualidades organolépticas de dichos aguardientes. Aquellas temperaturas de tratamiento de la madera en las que se mantiene un equilibrio adecuado entre una mayor extracción de aldehídos benzoicos y relación syringaldehído/vainillina superior a la unidad, son las de 195 °C y 185 °C. En ésta última, como ya se vio, la relación ácido gálico/vainillina tiene también unos valores adecuados. En la figura N°61 puede verse la evolución que sigue esta relación en las muestras maceradas durante diversos períodos de tiempo y en función de la T^a de quemado de la madera.

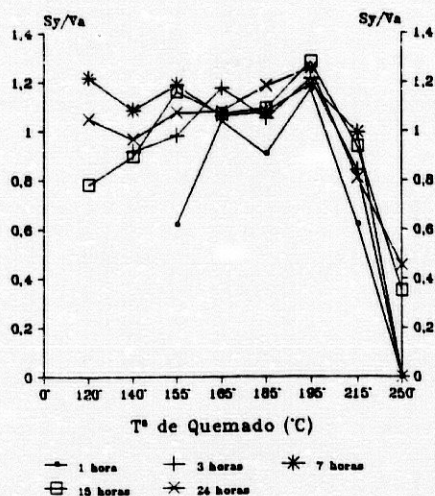


FIGURA N°61: Evolución de la relación syringaldehído/vainillina en aguardientes macerados durante diversos períodos de tiempo en madera de roble, en función de la T^a de tratamiento de la misma.

Por último, es necesario señalar que tras el estudio de todas las muestras de aguardientes de vino macerados en madera de roble tratada en diferentes condiciones, se ha podido observar que si bien el estudio de las relaciones entre los compuestos extraíbles (Ac. Gálico/Vainillina y Syringaldehído/Vainillina) puede ser interesante con objeto de determinar las condiciones para el tratamiento adecuado de la madera, nunca debería considerarse como una prueba definitiva de adición fraudulenta de vainillina a los brandies, sino más bien como orientativa. De hecho, ha podido comprobarse como a partir de una determinada T^a de quemado la relación Ac.G/V tiende a 0 y la relación Sy/V es menor a la unidad, lo cual no implica que al aguardiente se le haya adicionado vainillina.

III-2. ESTUDIO DE LOS PRINCIPALES PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EN BRANDIES COMERCIALES

A.- MUESTRAS ANALIZADAS

La determinación de estos parámetros físico-químicos, se ha realizado sobre las mismas muestras de brandies comerciales empleadas en el análisis de aldehídos y ácidos fenólicos por cromatografía líquida de alta eficacia. Al igual que se hizo en esa ocasión, estas muestras se clasificaron en función del método de envejecimiento o crianza al que fueron sometidos. De esta forma tenemos los brandies envejecidos por el sistema de criaderas y soleras y los madurados por el sistema estático tradicional.

B.- GRADO ALCOHÓLICO

B.1.- Técnica analítica

La determinación del grado alcohólico puede realizarse por distintos métodos. De hecho, autores como RIBEREAU-GAYON, J. y col (1972) y AMERINE, M.A. y col. (1976), indican que existen numerosos métodos para evaluar el grado alcohólico. Casi todos se basan en métodos físicos y muchos tienen interés como mera curiosidad.

a) Físicos .- Basados en la densidad, temperatura de ebullición, tensión superficial, índice de refracción de la luz, viscosidad, tensión de vapor, dilatación, insolubilidad en soluciones acuosas saturadas de determinadas sales, etc.

b) Químicos .- Están los que utilizan la oxidación crómica y los que operan por oxidación mangánica.

De uso limitado, son otras reacciones químicas, procedimientos enzimáticos (con utilización de alcoholdehidrogenasa y formación de acetaldehído) y los métodos basados en la separación de fases con utilización de un tubo de Etienne o el de la valoración de una fase mediante un disolvente de valoración insoluble en agua, la cual es uno de los componentes.

WINTON, A.L. y col. (1958), proponen una destilación midiendo en el destilado la densidad o la refracción; oxidación a acético con dicromato y titulación del exceso con sulfato ferroso amoniacal o por una volumetría con anilina.

La Oficina Internacional del Vino y de la Vid (OIVV) en 1965 utiliza frente al método químico, un método de referencia de doble destilación, midiendo la densidad por picnometría, y un método usual de destilación simple del líquido alcalinizado utilizando en el destilado, ya sea la picnometría, la aerometría, la balanza de Mohr-Westphal o la refractometría.

VOGT, E. (1971), determina el etanol, mediante el uso del picnómetro, de la balanza de Mohr-Westphal, con aerómetro o bien con un ebulloscopio.

GODED, A. (1964), para la determinación expone una doble destilación, la segunda alcalinizada y medida de la densidad del destilado con picnómetro. Como método rápido, propone, la destilación de la muestra tratándola con lechada de cal y posterior determinación en el destilado por aerometría, refractometría o balanza hidrostática. Además, describe un método químico de valoración del destilado de oxidación con dicromato, el del descenso crioscópico y una técnica fotocolorimétrica.

AMERINE, M.A. y col. (1976), indican que se obtienen buenos resultados utilizando equipos y columnas estándar de cromatografía de gases. Entre estas columnas se encuentran la Porapak Q. También puede usarse la Carbowax 1500 sobre Carbopack (80-100 mallas).

También puede realizarse la determinación del grado alcohólico mediante la utilización de un sistema automatizado como es el denominado INFRAALYSER 20, basado en la emisión de una radiación del infrarrojo cercano, que incide sobre la muestra a analizar. El aparato mide la "transflectancia difusa" producida después de que la luz interacciona con la muestra, calculando automáticamente la concentración del parámetro a medir que en este caso es el alcohol.

El método empleado por nosotros es el recomendado por el Centro de Investigación de Control de la Calidad del Ministerio de Sanidad y Consumo (1985, que toma como referencia el método de la Association of Official Analytical Chemists Ed. 1980) y consiste en la determinación, previa destilación del producto y medida de la densidad del destilado por una técnica aerométrica, del grado alcohólico.

MATERIAL

- Equipo de destilación:

- Matraz de destilación de fondo redondo.
- Alargadera Kjeldahl.
- Refrigerante tipo Dimroth de 30 cm de longitud.
- Matraz aforado de 200 ml.
- Perlas de vidrio.
- Manta eléctrica o mechero de gas.
- Baño de hielo.

- Baño de agua termostataado a 20° C.
- Pipetas de 5 y 10 ml graduadas en décimas de ml.
- Alcohómetro con graduación de 0,1° de d_{20}^{20} debidamente contrastado.
- Termómetro con graduación de 0,1° C.
- Probeta transparente de 36 mm de diámetro interior y 320 cm de altura.

REACTIVOS

- Agua destilada.

B.2.- Resultados y discusión

Los resultados obtenidos para las muestras analizadas, tanto los envejecidos por soleras como los envejecidos tradicionalmente, vienen recogidos en la siguiente tabla.

Muestra N°	Brandies Tradicionales Alcohólico (G.L.)	Brandies Soleras Alcohólico (G.L.)
1	39.2°	39.2°
2	37°	39.2°
3	38°	38°
4	38°	36°
5	37°	36.5°
6	36.5°	36.5°
7	35°	37°
8	40°	34°
9	40°	37°
10	40°	36°
11	40°	36°
12	40°	34°
13	40°	35°
14	40°	36.5°
15	40°	37°
16	40°	34°
17	40°	38°
18	40°	38°
19	40°	-
20	40°	-

TABLA N°59: Grado alcohólico de los brandies comerciales analizados envejecidos por soleras y envejecidos por el método tradicional.

Según la Reglamentación Especial sobre el Brandy (B.O.E. 1974), y dentro de las características que deben de presentar, se establece que el grado alcohólico de estas bebidas, debe de estar comprendido entre los 34 y los 45 grados centesimales, expresados en volumen.

El grado alcohólico encontrado para los 38 brandies comerciales analizados por nosotros, se sitúa entre los 34° G.L. y los 40° G.L. El valor medio en este parámetro para las 38 muestras analizadas, es de 37.85° G.L., encontrándose por tanto la totalidad de las muestras dentro del margen establecido por la Reglamentación Especial para el Brandy.

Las muestras que presentaron unos valores más bajos de grado alcohólico, fueron las n°8, n°12 y n°16, con 34° G.L. La mayor graduación la presentaron las muestras de brandies tradicionales que van desde la n°8 a la n°20 ambas incluidas, con 40° G.L.

En la figura N°62 se muestran los valores de grado alcohólico para los brandies analizados, tanto los envejecidos por el método tradicional como los que lo fueron por el de soleras.

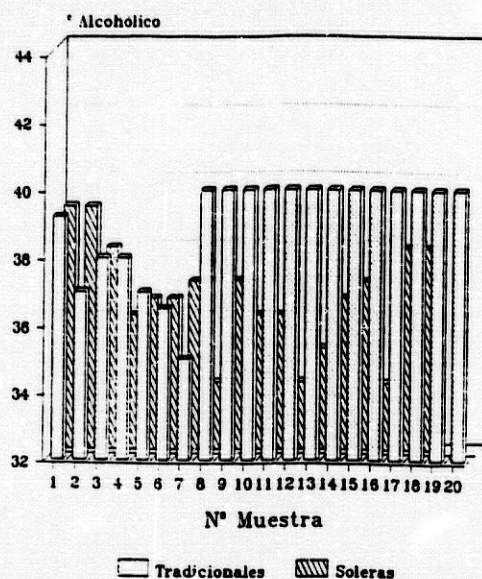


FIGURA N°62: Grado alcohólico de los brandies analizados, tanto los envejecidos por el método tradicional como los que lo fueron por el de soleras.

En cuanto a las diferencias que se aprecian entre los brandies en función del tipo de crianza, puede observarse que los valores de graduación alcohólica que presentan los brandies envejecidos por el método tradicional, están comprendidos entre 35 G.L. y 40 G.L. Hay que decir que 4 de las muestras, presentaron un grado alcohólico inferior a 38 G.L.; 3 de ellas, entre 38 y 40 G.L., y para las 13 restantes, la graduación fue de 40 G.L.

Por su parte, los brandies sometidos a envejecimiento por el método de criaderas y soleras presentaron una graduación alcohólica comprendida entre los 34 G.L. y los 39.2 G.L., siendo el valor medio de 36.55 G.L. De todos estos aguardientes, 13 de ellos tenían un grado alcohólico inferior a 38 G.L., mientras que para los 5 restantes, esta graduación fue mayor de 38 G.L. Ninguna de las muestras de brandies envejecidas por soleras llegó a alcanzar un grado alcohólico de 40 G.L.

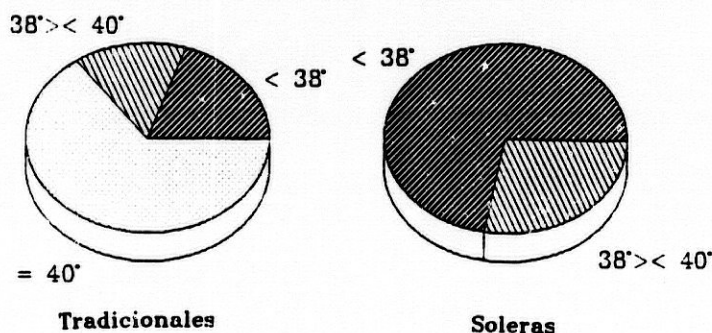


FIGURA N°: Diagrama de sectores donde se representa el grado alcohólico predominante en los brandies, según el sistema de envejecimiento.

C.- SUSTANCIAS DE CARÁCTER ÁCIDO: pH, ACIDEZ TOTAL, FIJA, Y VOLÁTIL

C.1.- pH

C.1.1.- *Técnica analítica*

La determinación del pH, así como la teoría de los iones sobre la que se basa, es solamente aproximada. El alcohol ejerce importantes influencias, por una parte, sobre la disociación de los ácidos y, en consecuencia, sobre el pH, y por otra sobre el procedimiento de determinación. Una consecuencia de este efecto del alcohol es que el pH medio disminuye, es decir, que la concentración de H^+ parece aumentar cuando este tipo de bebidas se diluyen (RIBEREAU GAYON, J. 1938).

En el mundo de la enología, el pH tiene a menudo, un mayor valor significativo que la acidez total, siendo particularmente importante el efecto que ejerce sobre el color (tono, vivacidad), sabor (el gusto de las sustancias ácidas al oponerse a las dulces, dominándolo o compensándolo) y potencial redox (así como sobre los microorganismos y sobre la proporción entre el dióxido de azufre libre y el combinado), está estrechamente unido a la acidez de titulación, es decir, a la concentración de ácidos libres y a la acidez real, o sea, a las concentraciones de iones H^+ que imponen a estas bebidas alcohólicas (AMERINE, M.A. y col. 1976; RIBEREAU-GAYON, y col. 1972).

Se sabe que la determinación del pH se puede hacer por medio de métodos colorimétricos (empleo de soluciones buffer patrón y de indicadores coloreados), por medio de métodos químicos (rapidez de inversión de la sacarosa, de descomposición del diazoacetato de etilo o del acetal) o por métodos electrométricos (electrodo de hidrógeno, de quinhidronas, de antimonio o de vidrio).

En el presente trabajo se ha utilizado el método propuesto por la C.E.E. (Reglamento 2676 de 1990) consistente en la medida de la diferencia de potencial entre dos electrodos de un pH-metro con electrodo de vidrio y electrodos de referencia de calomelanos o electrodo combinado.

MATERIAL Y MÉTODO:

Para la determinación del pH se ha seguido el Reglamento 2676 C.E.E. (1990).

Para ello se ha utilizado:

- pH-METER Type PHM 26 (Radiometer Copenhagen).
- Electrodo combinado de vidrio CRISON.

Para el análisis, se introduce el electrodo en la muestra y se lee directamente el valor del pH, a una temperatura de 20 grados centígrados.

C.1.2.- *Resultados y discusión*

Tras el análisis de las muestras, se ha determinado el pH en los brandies comerciales. Los resultados obtenidos tanto para los aguardientes envejecidos por el sistema tradicional como para los madurados por el método de criaderas y soleras, vienen recogidos en la tabla N°60.

Muestra N°	Brandies Tradicionales pH	Brandies Soleras pH
1	2.67	3.03
2	4.11	3.43
3	3.10	3.52
4	3.71	3.48
5	3.96	3.16
6	4.63	3.65
7	4.01	3.32
8	3.74	3.27
9	3.61	3.91
10	3.58	3.95
11	3.84	3.49
12	4.12	5.49
13	3.74	4.59
14	3.72	3.82
15	3.83	3.39
16	3.66	3.93
17	3.71	3.31
18	3.48	3.84
19	3.67	-
20	3.62	-

TABLA N°60: pH de los brandies comerciales analizados, tanto de los envejecidos por soleras como de los madurados por el método tradicional.

Los valores normales que dan los distintos autores (LAFONT, J. 1971; PUECH, J.L. y col. 1984; BRAVO ABAD, F. y col. 1985), son de pH 5 aproximadamente al principio del envejecimiento y de 3.2 o incluso menos (2.75) al finalizar el mismo, no siendo frecuente que se excedan estos márgenes.

Para las 38 muestra de brandies comerciales analizados por nosotros, los valores de pH se encuentran comprendidos entre 2.67 y 5.49, si bien es cierto que en el conjunto de las muestras analizadas, el valor medio de pH está dentro del margen anteriormente comentado. Como se puede observar, el límite superior se encuentra por encima de 5 (5.49) (para la muestra nº 12 de los brandies envejecidos por soleras), lo cual puede estar motivado por un tiempo de permanencia en la barrica demasiado corto. En cuanto al inferior, está por debajo de 3 (2.67).

Es necesario aclarar que este parámetro se puede modificar por una gran cantidad de factores entre los que destacan el tipo de madera empleada en la construcción del barril (especie de roble, condiciones de crecimiento y características estructurales de esta), y condiciones a las que ésta se someta en la práctica tonelera (MOUSNIER, C. 1988).

En la figura N°64 se muestran los valores de pH para los brandies analizados, tanto los envejecidos por el método tradicional como los que lo fueron por el de soleras.

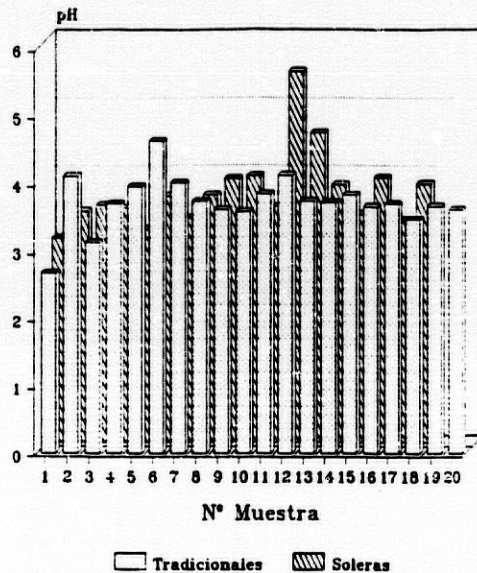


FIGURA N°64: pH de los brandies analizados, tanto los envejecidos por el método tradicional como los que lo fueron por el de soleras.

Al estudiar las diferencias de este parámetro en función del tipo de crianza, puede observarse que para los brandies envejecidos por el sistema estático tradicional, los valores de pH oscilaron entre 2.67 y 4.63, siendo el valor medio de este parámetro de 3.73. Solo una muestra, presenta un pH inferior a 3; 4, superior a 4, mientras que para las 15 restantes, su valor es mayor de 3 y menor de 4.

Por su parte, los brandies madurados por soleras presentan unos valores de pH comprendidos entre 3.03 y 5.49, siendo el valor medio de 3.70. Dos muestras de este tipo de aguardientes, presentaron un pH superior a 4, mientras que para las 16 restantes, fue mayor de 3 y menor de 4.

De esta manera puede verse que de forma general, el pH de los brandies obtenidos por el método de soleras es más ácido que el de los brandies tradicionales.

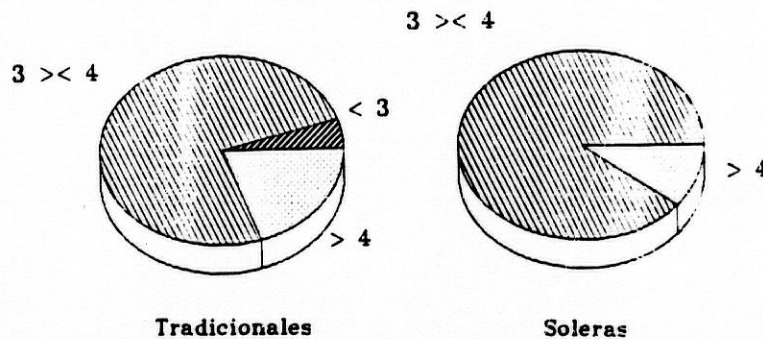


FIGURA N°65: Diagrama de sectores donde se representa el pH predominante en los brandies, según el sistema de envejecimiento.

C.2.- Acidez Total o Valorable

C.2.1.- *Técnica analítica*

La acidez total constituye un importante elemento de las características gustativas de las bebidas alcohólicas, ya que influirá directamente en la "suavidad", "cuerpo", "aspereza", "sequedad", etc de las mismas (RIBEREAU-GAYON, J. y col. 1972).

Para su determinación, se ha usado durante mucho tiempo, y de forma casi exclusiva, el método ideado por Pasteur, que se fue el método oficial de Francia entre 1907 y 1932, junto con el método de tornasol y el de la fenolftaleína. Se usaba como indicador agua de cal. El punto final de la titulación está señalado por la aparición de un enturbiamiento floculoso resultante de la combinación insoluble del calcio y de las sustancias fenólicas (RIBEREAU-GAYON, J. y col. 1972).

A estos métodos les siguieron otros con utilización de indicadores externos como el tornasol, fenolsulfoneftaleína o rojo fenol y el del azul de bromotimol (GILLES, R. 1932) (LAURENT, L. 1933) (MELCHER, B. 1947), que dan buenos resultados si se prepara una solución reguladora.

Otro método usado es el electrométrico, usando un peachímetro de lectura directa con un electrodo combinado de vidrio y calomelanos, y añadiendo lentamente la solución alcalina hasta que la aguja marque el pH 7. Se utiliza un agitador magnético. Este método tienen grandes ventajas en cuanto a sensibilidad y precisión. Cuando se utilizan indicadores, hay un cierto coeficiente de apreciación, que varía según la persona que realice el ensayo; en forma general, la colorimetría solo permite evaluar el pH con una aproximación de 0,2 y a menudo, en medios demasiado coloreados, con una aproximación de apenas 0,5. La sensibilidad de los procedimientos eléctricos, es de 10 a 20 veces mayor y permite incluso evaluar hasta medio miliequivalente de acidez total (RIBEREAU-GAYON, J. y col. 1972).

Para AMERINE, M.A. y col. (1974) los ácidos presentes, son ácidos orgánicos relativamente débiles. Por eso cuando se valoran con bases fuertes, el punto final verdadero de la valoración será mayor de 7,0; normalmente entre 7,8 y 8,3. Por tanto, resulta incorrecta la definición de la OIVV basada en la valoración hasta pH 7,0.

El determinar el punto final de la valoración a pH 8,2, ha sido aceptado por la American Society of Enologist y por la AOAC (Association of Official Analytical Chemists, 1990).

El método seguido por nosotros consiste en una valoración de la acidez total con una disolución alcalina empleando un pH-metro con un electrodo combinado de vidrio y calomelanos, hasta llevar la muestra a un pH de 8,2. Este es el propuesto por el Centro de Investigación del Control de la Calidad del Ministerio de Sanidad y Consumo (1985, cuyas referencias son: Métodos Internacionales de Análisis de Vinos de la O.I.V. -1969- ; JAUMES, P. 1955). De esta manera se incluyen los ácidos débiles (acético, etc.).

MATERIAL Y MÉTODO:

- pH-METER Type PHM 26 (Radiometer Copenhagen).
- Electrodo combinado de vidrio CRISON.
- Kitasato de un litro.
- Equipo de vacío.
- Agitador magnético SELECTA.
- Microbureta.
- Material de laboratorio.

REACTIVOS:

- Solución de NaOH 0'1 N.

CÁLCULOS

Acidez total (en mg/l de acético) = $240 \times V$

Siendo V el volumen en ml de NaOH 0.1 N empleados en la valoración.

El gas carbónico se elimina previamente de la muestra por agitación en frío y con vacío parcial. La valoración se realiza poniendo en marcha el agitador magnético, procurando que no se formen burbujas. Se introduce el electrodo y se añade NaOH desde la bureta hasta que la aguja del peachímetro marque pH = 8,2.

C.2.2.- *Resultados y discusión*

Tras el análisis de las muestras, se ha determinado la acidez total o valorable en los brandies comerciales. En la tabla siguiente (Nº61), vienen recogidos los resultados obtenidos, tanto para los aguardientes envejecidos por el sistema tradicional como para los madurados por el método de criaderas y soleras.

Muestra N°	Brandies Tradicionales	Brandies Soleras
1	852.0	652.8
2	252.0	405.6
3	324.0	487.2
4	316.8	206.2
5	525.6	254.4
6	120.0	307.2
7	249.6	271.2
8	408.0	249.6
9	204.0	180.0
10	501.6	141.6
11	686.4	163.2
12	348.0	45.6
13	460.8	292.8
14	506.4	213.6
15	398.4	388.8
16	614.4	878.4
17	427.2	561.6
18	388.8	333.6
19	158.4	-
20	309.6	-

Resultados expresados en mg/l de ácido acético.

TABLA N°61: Acidez total o valorable de los brandies comerciales analizados, tanto de los envejecidos por soleras como de los madurados por el método tradicional.

Según diversos autores (LÓPEZ GONZÁLEZ, A. 1964.; BERTRAND, A. 1989; CANTAGREL, R. y col. 1991; BRAVO ABAD, F. y col. 1985; PUECH, J.L. y col. 1984), los valores de acidez total en brandies, suele estar comprendida entre 98 mg/l (expresados en ácido acético) y 1700 mg/l aproximadamente. Como en el caso del pH, el que la acidez total sea mayor o menor, depende de factores como el tipo de madera y su tratamiento tecnológico, así como el tiempo que dure el proceso de crianza, ya que al aumentar este, aumenta la acidez total.

Los valores de acidez total encontrados en los brandies comerciales objeto de nuestro estudio, están comprendidos entre 45.6 mg/l y 878.4 mg/l, encontrándose por tanto dentro del margen anteriormente comentado. Sin embargo, y como puede comprobarse en la tabla N°61 en una de las muestras (la n° 12 de los brandies de soleras), el valor de acidez total es de 45.6 mg/l, valor que se encuentra no solo muy por debajo de la media, sino que cae fuera del margen anteriormente dado. Esto puede estar motivado por un corto período de envejecimiento, lo cual concuerda con el valor de pH obtenido para la misma muestra (que es anormalmente alto).

En la figura N°66 se muestran los valores de acidez total para los brandies analizados, tanto los envejecidos por el método tradicional como los que lo fueron por el de soleras.

Los valores de acidez total que presentan los brandies envejecidos por el método tradicional, están comprendidos entre 120 mg/l y 852 mg/l. Hay que decir que 2 de las muestras presentaron unos valores comprendidos entre 100 y 200 mg/l; 9, entre 200 y 400 mg/l, y las 9 restantes, mayores de 400 mg/l.

Por su parte, los brandies sometidos a envejecimiento por el método de criaderas y soleras los valores de acidez total que presentan oscilan entre 45.6 mg/l y 878.4 mg/l. De estas, solo la muestra n° 12, presentó una acidez total por debajo de los valores encontrados en la bibliografía consultada. De todos estos aguardientes, 3 de ellos, tenían un valor de acidez total comprendido entre 100 y 200 mg/l; 9, entre 200 y 400 mg/l y 5 mayor de 400 mg/l. Esto puede verse representado en la figura N°67.

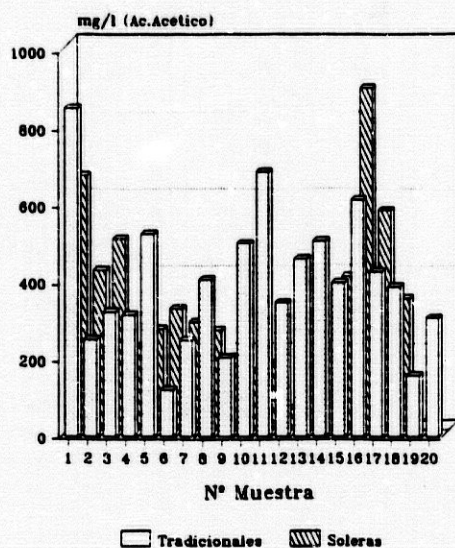


FIGURA N°66: Acidez total de los brandies analizados, tanto los envejecidos por el método tradicional como los que lo fueron por el de soleras.

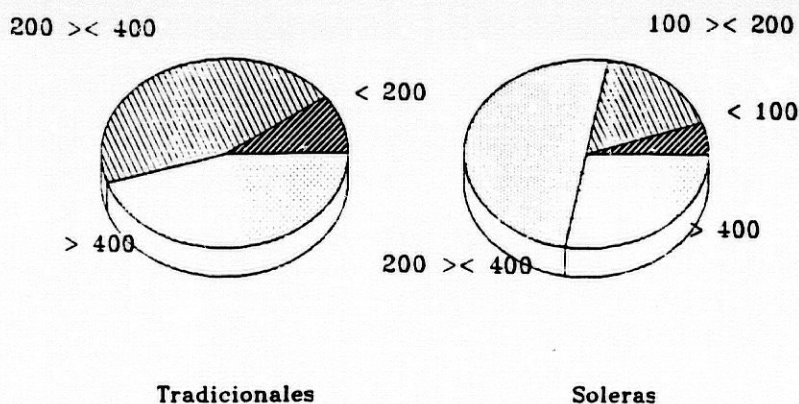


FIGURA N°67: Diagrama de sectores donde se representa la acidez total predominante en los brandies, según el sistema de envejecimiento.

Por tanto, se puede observar como de forma general, la acidez total de los brandies tradicionales es algo superior a la que presentan los de soleras.

C.3.- Acidez Fija

C.3.1.- Técnica analítica

El conocimiento de la acidez fija se requiere en ciertas fórmulas enológicas con el fin de detectar el aguado. Para determinar la acidez fija puede hacerse directamente por diferencia entre la acidez total y la acidez volátil, calculadas previamente por separado, y con los cálculos oportunos al expresarse en distintos ácidos (CASARES, R. 1953; BARREIRO, E. 1954). Sin embargo, AMERINE, M.A. y col. (1974) discuten este procedimiento, que en la destilación no se valora el 100% de los ácidos volátiles. De hecho, propone la evaporación del vino y adiciones sucesivas de agua que se eliminan, valorando por último la acidez residual.

El método seguido por nosotros para la determinación de la acidez fija consiste en la evaporación de la muestra a baño maría en una cápsula y posterior desecación a 100° C en estufa durante 30 minutos. A continuación se disuelve el residuo con alcohol de 40° llevado previamente a pH = 8,2, usando 25 ml de alcohol en total. Se valorará con solución de hidróxido sódico hasta que la aguja del peachímetro marque un pH de 8,2. Este es el

método recomendado por la C.I.C.C. (1985, que toma como referencia el propuesto por la Association of Official Analytical Chemists Ed. 1980).

MATERIAL Y MÉTODOS:

- pH METER Type PHM 26 (Radiometer Copenhagen).
- Electrodo combinado de vidrio CRISON.
- Estufa de aire regulable de 95° a 105° C.
- Crisoles de platino o porcelana de fondo plano de 8 cm de diámetro.
- Baño de agua SELECTA.
- Microbureta.

REACTIVOS:

- Disolución de hidróxido sódico 0'1 N.
- Etanol de 40°.

CÁLCULOS

Acidez fija (en mg/l de acético) = 240 x V

Siendo V el volúmen en ml de NaOH 0.1 N empleados en la valoración.

C.3.2.- Resultados y discusión

Los valores de la acidez fija en los brandies analizados, tanto de los que fueron madurados por el sistema tradicional como de los envejecidos por soleras, vienen recogidos en la siguiente tabla (tabla N°62).

Muestra N°	Brandies Tradicionales	Brandies Soleras
1	283.2	376.8
2	69.6	211.2
3	139.2	232.8
4	88.8	79.2
5	255.6	120.0
6	50.4	182.4
7	100.8	76.8
8	115.2	40.8
9	112.8	57.6
10	141.6	40.8
11	300.0	50.4
12	60.0	14.4
13	93.6	139.2
14	158.4	96.0
15	79.2	163.2
16	235.2	391.2
17	165.6	199.2
18	120.0	122.4
19	31.2	-
20	129.6	-

Resultados expresados en mg/l de ácido acético.

TABLA N°62: Acidez fija de los brandies comerciales analizados, tanto de los envejecidos por soleras como de los madurados por el método tradicional.

Según LAFONT, J. (1971) y LAFONT, J. y col. (1973) la acidez fija es uno de los parámetros que aumentan a lo largo del envejecimiento, debido posiblemente a la extracción de materias tanoides que se produce durante este período de tiempo. Los valores normales de acidez fija encontrados por algunos autores (BELLANATO, J. y col. 1988; LOPEZ GONZALEZ, A. 1964; CANTAGREL, R. y col. 1991; BRAVO ABAD, F. y col. 1985; PUECH, J.L. y col. 1984) en brandies de diversos orígenes, oscilan entre los 12 mg/l y los 504 mg/l, según el tiempo de permanencia en barril de roble (1 y 50 años respectivamente). Este parámetro también está sujeto a modificaciones en función de las características de la madera.

Los valores de acidez fija para los brandies comerciales analizados por nosotros, se encuentran entre los 14.4 mg/l y los 391.2 mg/l, situándose pues dentro de los márgenes hallados por los autores citados con anterioridad.

El valor más bajo de todas las muestras lo presenta la n° 12 de los brandies envejecidos por soleras, que con 14.4 mg/l se sitúa rozando el límite inferior anteriormente comentado. Esto está de acuerdo con los resultados anteriormente obtenidos de pH y acidez total.

En la figura N°68 se muestran los valores de acidez fija para los brandies analizados, tanto los envejecidos por el método tradicional como los que lo fueron por el de soleras.

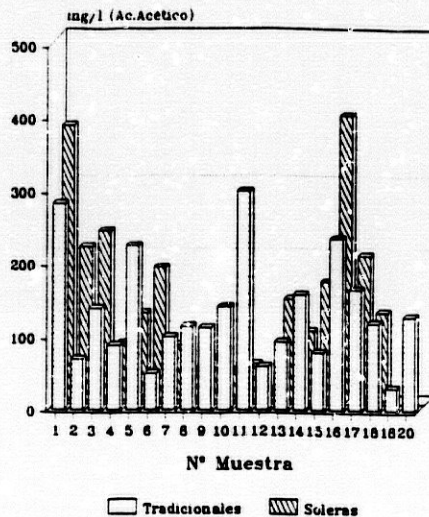


FIGURA N°68: Acidez fija de los brandies analizados, tanto los envejecidos por el método tradicional como los que lo fueron por el de soleras.

La acidez fija para los brandies envejecidos por el método tradicional, se sitúa entre los 31.2 mg/l y los 283.2 mg/l. De todos los aguardientes envejecidos por esta técnica, 7 de ellos, presentan un valor inferior a 100 mg/l; 9, entre 100 y 200 mg/l, y los 4 restantes, mayor de 200 mg/l.

Por lo que respecta a los brandies sometidos a envejecimiento por el método de criaderas y soleras los valores de acidez fija que presentan, oscilan entre 14.4 mg/l y 391.2 mg/l. De estas, solo la muestra n° 12, presentó una acidez fija en el límite de los valores encontrados en la bibliografía consultada. De todos estos aguardientes, 8 de ellos tenían un valor de acidez fija inferior a 100 mg/l; 6 entre 100 y 200 mg/l y 4 mayor de 200 mg/l.

Esto puede verse representado en la figura N°69.

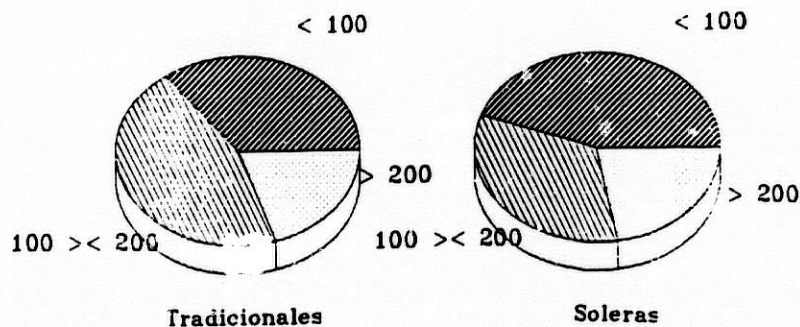


FIGURA N°69: Diagrama de sectores donde se representa la acidez fija predominante en los brandies, según el sistema de envejecimiento.

C.4.- Acidez Volátil

C.4.1.- Técnica analítica

La acidez volátil representa el conjunto de ácidos grasos de la serie del acético que se encuentran en el vino o en los aguardientes, tanto en estado libre como salificados. Durante la fermentación alcohólica del azúcar, se produce la formación de una pequeña cantidad de ácido acético.

Este, aparece a principios de la fermentación; pasa por un máximo, generalmente cuando la mitad del azúcar ha fermentado, y el valor disminuye hacia el final de la fermentación. Las cantidades formadas dependerán de las condiciones de fermentación, composición del mosto, especie de cepas de las levaduras, e.t.c. Pero lo normal, es que en la práctica, no suelen exceder de 0,2 a 0,3 g/l (expresada en ácido sulfúrico) (RIBEREAU-GAYON, J. y col. 1972).

Estos ácidos volátiles del vino formados durante los procesos fermentativos, pasan al destilado que constituye el aguardiente durante el proceso de destilación (CANTABGREL, R. y col. 1991).

En el transcurso de la conservación y envejecimiento de los aguardientes en la madera de roble, se aprecia un aumento de la acidez volátil a lo largo del tiempo (PUECH, J.L. y col. 1984).

Los métodos habituales para la determinación de la acidez volátil estarán en función del tipo de bebida con la que estemos trabajando y se fundamentan en dos principios diferentes de separación:

- Destilación directa de un determinado volumen. Se pretende obtener solamente la fracción que contenga al ácido acético; en efecto, este ácido es menos volátil que el agua, y no es posible obtenerlo íntegramente en una sola destilación, por lo que es necesario recurrir a una doble destilación.

- Destilación por arrastre en corriente de vapor de agua. Para llevar a cabo este tipo de proceso, Cazenave creó un volatímetro que posteriormente fue modificado ligeramente por Ferré, creando el método conocido con el nombre de Cazenave-Ferré (RIBEREAU-GAYON, J. y col. 1972).

Una vez obtenido el destilado, se valorará la acidez con una solución alcalina de normalidad perfectamente conocida y utilizando como indicador la fenolftaleína.

Si en embargo en el caso de aguardientes compuestos como es el caso del brandy el método empleado por nosotros para su determinación, consiste en calcular la diferencia entre la acidez total y la acidez fija, que han sido determinadas previamente por separado. Este es el método recomendado por el Centro de Investigación del Control de la Calidad del Ministerio de Sanidad y Consumo (1985, que toma como referencia el propuesto por la Association of Official Analytical Chemists, Ed. 1980).

$$\text{Acidez Volátil} = \text{Acidez Total} - \text{Acidez Fija}$$

C.4.2.- Resultados y discusión

Los valores de la acidez volátil en los brandies analizados, tanto de los que fueron madurados por el sistema tradicional como de los envejecidos por soleras, vienen recogidos en la siguiente tabla (Nº63).

Diversos autores (BELLANATO, J. y col. 1988; LÓPEZ GONZÁLEZ, A. 1964; CANTAGREL, R. y col. 1991; BRAVO ABAD, F. y col. 1985; PUECH, J.L. y col. 1984) han estudiado la acidez volátil en muestras de aguardientes de vino envejecidos en barriles de roble durante diversos periodos de tiempo. Según los datos de ellos, los valores extremos encontrados para estas bebidas alcohólicas, fueron de 98 mg/l para el límite inferior y de 1390 mg/l para el superior. Como en los casos anteriores, la acidez volátil puede variar en función de una gran cantidad de factores como son las características de la madera y la barrica, el tiempo de envejecimiento, condiciones de la bodega, etc.

Los valores de acidez volátil encontrados en los brandies comerciales, se sitúan entre 31.1 mg/l y 568.8 mg/l, encontrándose por tanto la mayoría de las muestras dentro del margen anteriormente comentado.

En tres de las muestras analizadas, la acidez volátil se situó por debajo de los valores mínimos encontrados en bibliografía. Estas son la nº 12 de los brandies envejecidos por soleras, cuya acidez volátil fue de 31.1 mg/l, y las nº 6 y nº 9 de los madurados tradicionalmente, cuyos valores fueron de 69.6 mg/l y 91.2 mg/l respectivamente.

En la figura Nº70 se muestran los valores de acidez volátil para los brandies analizados, tanto los envejecidos por el método tradicional como los que lo fueron por el de soleras.

Muestra N°	Brandies Tradicionales	Brandies Soleras
1	568.8	276.0
2	182.4	194.4
3	184.8	252.4
4	228.0	127.0
5	300.0	134.4
6	69.6	124.8
7	148.8	194.4
8	292.8	208.8
9	91.2	122.4
10	360.0	100.8
11	386.4	112.8
12	288.0	31.1
13	367.2	153.6
14	348.0	177.6
15	319.2	225.6
16	379.2	487.2
17	261.6	362.4
18	268.8	211.2
19	127.2	-
20	180.0	-

Resultados expresados en mg/l de ácido acético.

TABLA N°63: Acidez volátil de los brandies comerciales analizados, tanto de los envejecidos por soleras como de los madurados por el método tradicional.

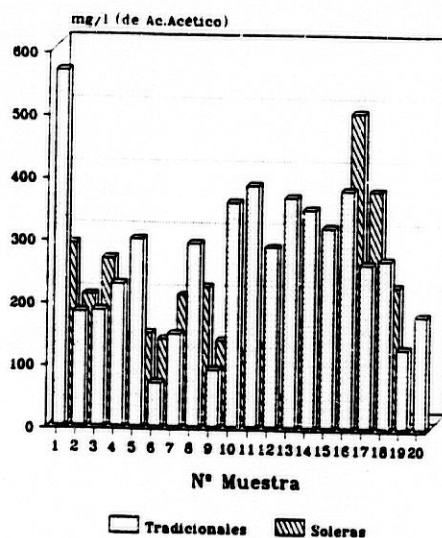


FIGURA N°70: Acidez volátil de los brandies analizados, tanto los envejecidos por el método tradicional como los que lo fueron por el de soleras.

Con respecto a las diferencias entre los brandies analizados, en función del método de maduración al que han sido sometidos, los valores de acidez volátil que presentan los brandies envejecidos por el método tradicional y analizados por nosotros, están comprendidos entre 69.6 mg/l y 568.8 mg/l. De estas, las muestras n° 6 y n° 9, están por debajo de los valores determinados por otros autores. Hay que decir que 2 de las muestras presentaron unos valores inferiores a 100 mg/l; 10, entre 100 y 300 mg/l, y las 8 restantes, mayores de 300 mg/l.

Por su parte, los brandies sometidos a envejecimiento por el método de criaderas y soleras los valores de acidez total que presentan oscilan entre 31.1 mg/l y 487.2 mg/l. De estas, solo la muestra n° 12, presentó una acidez volátil por debajo de los valores encontrados en la bibliografía consultada. De todos estos aguardientes, 1 de ellos dio un valor de acidez volátil inferior a 100 mg/l; 15 entre 100 y 300 mg/l y 2 mayor de 300 mg/l. Esto puede verse representado en la figura N°71.

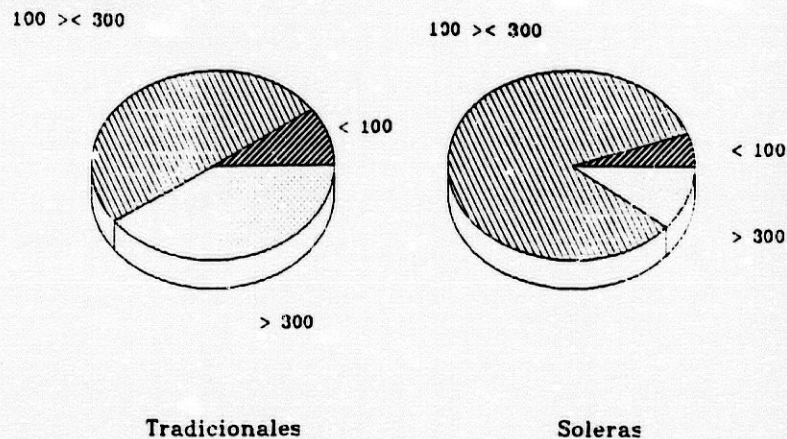


FIGURA N°71: Diagrama de sectores donde se representa la acidez volátil predominante en los brandies, según el sistema de envejecimiento.

Por tanto, parece que de forma general, la acidez volátil de los brandies tradicionales es algo superior a la que presentan los de soleras. Como se puede observar, existe una concordancia entre estos resultados y los valores obtenidos para la acidez total.

D.- SOLIDOS SOLUBLES: EXTRACTO SECO, AZUCARES REDUCTORES, SACAROSA

D.1.- Extracto o Residuo Seco

D.1.1.- Técnica Analítica

Se denomina extracto seco al residuo que se obtiene después de la evaporación conveniente de las sustancias volátiles que están presentes en la muestra de vino, brandy, etc. (RIBEREAU-GAYON y col. 1972; LOPEZ GONZALEZ, A. 1964). La Legislación Española (Orden de la Presidencia del Gobierno 31-7-77, BOE 27-7-1977), así como la CEE en su reglamento 2676 (1990), define el extracto seco total o materias secas totales, como el conjunto de todas las sustancias que, en condiciones físicas determinadas, no se volatilizan.

En la práctica enológica, el extracto seco es un dato importante que, junto con los demás análisis que se efectúen, contribuye ampliamente a ofrecer una apreciación de la naturaleza y el valor de la muestra examinada. Puede ser un índice interesante en el caso de productos genuinos, pero tiene la particularidad de que es fácilmente modificable con medios tan simples como la adición de caramelo. De hecho, todos aquellos procesos que cambien la composición de la bebida alcohólica, modificarán el valor del extracto. Por eso ciertas fórmulas enológicas utilizadas para descubrir fraudes y falsificaciones, incluyen el contenido en extracto seco.

Este extracto está constituido fundamentalmente en el caso de los brandies y aguardientes compuestos por las sustancias disueltas de la madera de las cubas y barricas en donde tuvo lugar el envejecimiento, aunque suele incrementarse por la adición de colorantes y edulcorantes como el caramelo, glucosa, etc.

Los métodos de determinación del extracto, podemos clasificarlos en dos grandes grupos:

- Métodos indirectos. Están basados en la medida de densidades y de los pesos específicos. Es lo que algunos autores (RIBEREAU-GAYON, J. y col. 1972) llaman el Extracto Densimétrico. Pero esta forma de medir por densimetría la cantidad de sustancias disueltas en una bebida alcohólica, es más complicada de lo que parece, ya que las sustancias que posee varían en naturaleza y cantidad. En el caso de los vinos, pueden eliminarse con bastante facilidad los inconvenientes que se presentan utilizando la fórmula de Tabarié (1830), que permite obtener la densidad relativa del residuo sin alcohol. Buscando en las tablas, podrá obtenerse el valor del extracto seco correspondiente.

- Métodos directos. Están basados en procesos de evaporación y posterior pesada del residuo. Esta evaporación puede realizarse tanto a presión reducida, lo cual nos permitirá disminuir la T^a de evaporación a 70°C, como a presión normal.

La técnica seguida por nosotros es un método directo consistente en la evaporación de la muestra a 105°C en cápsulas previamente desecadas y taradas, con ayuda de un baño de agua hirviente. Una vez evaporada la muestra completamente, se mantiene en estufa de aire a 105°C durante 30 minutos, pasados los cuales se introduce la cápsula en un desecador con silicagel hasta que se enfríe. Una vez frías se pesan en la balanza analítica (Método recomendado por la C.I.C.C. 1985, que toma como referencia la Norma U.N.E. 33-106-74).

MATERIAL

- Estufa de aire regulable de 95 a 105°C SELECTA.
- Cápsula de platino o de cuarzo de fondo plano, de 77 mm de diámetro interno y 18 mm de altura.
- Desecador de vidrio con gel de sílice como sustancia desecadora.
- Baño de agua SELECTA.
- Balanza analítica monoplato METTLER AE200.

D.1.2.- Resultados y discusión

La determinación del residuo seco en los brandies comerciales, objeto de nuestro estudio, han aportado los siguientes datos que a continuación se recogen en la tabla N°64.

Muestra N°	Brandies Tradicionales	Brandies Soleras
1	9.232	16.332
2	5.512	14.164
3	16.976	14.896
4	0.884	30.156
5	21.640	13.956
6	17.420	12.228
7	16.044	14.436
8	9.100	9.352
9	9.312	11.656
10	10.248	11.848
11	8.476	17.692
12	1.376	7.096
13	2.648	17.500
14	8.896	9.580
15	7.360	12.916
16	8.004	11.788
17	26.252	16.896
18	7.572	21.664
19	8.448	-
20	12.944	

Resultados expresados en g/l.

TABLA N°64: Residuo seco de los brandies comerciales analizados, tanto de los envejecidos por soleras como de los madurados por el método tradicional.

Según LAFONT, J. (1971), el extracto seco aumenta a medida que el tiempo de envejecimiento es mayor, debido a la extracción que el aguardiente realiza de los diversos constituyentes de la madera. Sin embargo, este es uno de los parámetros que con más facilidad se pueden modificar, ya que en la práctica enológica, suelen emplearse colorantes naturales como el caramelo y edulcorantes como la sacarosa (DEBNIER, L. 1976), con objeto de mejorar las cualidades organolépticas de éstas bebidas, y que aumentan sensiblemente los valores de éste parámetro.

Los valores encontrados por BELLANATO, J. y col. 1988; LÓPEZ GONZÁLEZ, A. 1964; CANTAGREL, R. y col. 1991; BRAVO ABAD, F. y col. 1985; PUECH, J.L. y col. 1984, entre otros, oscilan entre 1.8 g/l para el límite inferior y los 37.4 g/l para el margen superior, en los brandies comerciales. Sin embargo, al estudiar la evolución a lo largo del tiempo del extracto seco en aquellos brandies que aun permanecían en la barrica de roble, estos márgenes se situaron entre 0.345 g/l y 5.040 g/l.

Los valores de residuo seco para los brandies comerciales analizados por nosotros, se encuentran entre los 0.884 g/l y los 30.156 g/l.

El valor más bajo de todas las muestras lo presenta la n° 4 de los brandies envejecidos por método tradicional, que con 0.884 g/l se sitúa en por debajo del límite inferior anteriormente comentado para los brandies comerciales, y en las proximidades del límite inferior de las muestras estudiadas en el barril (antes de ser embotellado para su comercialización). La muestra que presentó un mayor residuo seco fue la n° 4 de los brandies envejecidos por soleras, con 30.156 g/l.

En la figura N°72 se muestran los valores de residuo seco para los brandies analizados, tanto los envejecidos por el método tradicional como los que lo fueron por el de soleras.

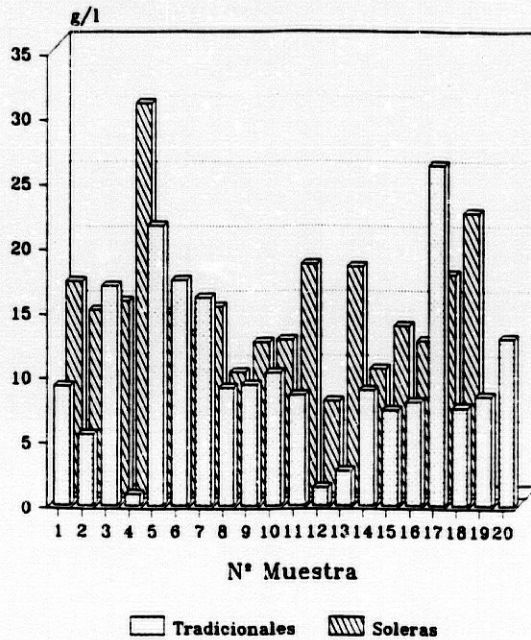


FIGURA N°72: Residuo seco de los brandies analizados, tanto los envejecidos por el método tradicional como los que lo fueron por el de soleras.

Al estudiar las diferencias existentes respecto al residuo seco en función del tipo de crianza, puede observarse que para los brandies envejecidos por el método tradicional, se sitúa entre los 0.884 g/l y los 26.252 g/l. De todos los aguardientes envejecidos por esta técnica, 13 de ellos, presentan un valor inferior a 10 g/l; 5, entre 10 y 20 g/l, y los 2 restantes, mayor de 20 g/l.

Por lo que respecta a los brandies sometidos a envejecimiento por el método de criaderas y soleras los valores de residuo seco que presentan, oscilan entre 7.096 g/l y 30.156 g/l. De todos estos aguardientes, 3 de ellos presentaron un valor de residuo seco inferior a 10 g/l; 13 entre 10 y 20 g/l y los 2 restantes mayor de 20 g/l. Esto puede verse representado en la figura N°73.

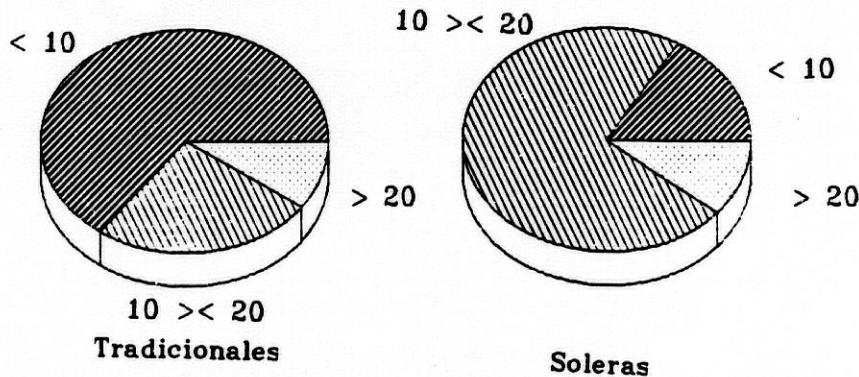


FIGURA N°73: Diagrama de sectores donde se representa el residuo seco predominante en los brandies, según el sistema de envejecimiento.

Como se puede observar, los brandies envejecidos por el sistema de criaderas y soleras presentan unos valores de residuo seco sensiblemente superiores a los brandies envejecidos por el método tradicional o estático.

D.2.- Azúcares Reductores

D.2.1.- Técnica analítica

En el mundo de la enología y en la industria vinatera, se efectúa la determinación de azúcar para conocer la terminación de la fermentación (AMERINE y col. 1974).

Sin embargo, en el caso de aguardientes compuestos como es el brandy su presencia no es natural sino que es fruto de la adición de colorantes tipo caramelo o edulcorantes como glucosa y fructosa o la adición de soluciones de azúcar invertido.

Los métodos de determinación de los azúcares pueden clasificarse en :

a.- Métodos físicos. Entre estos destacan:

- Densimetría y Aerometría.
- Refractometría.
- Polarimetría.

b.- Métodos químicos. Es la determinación de los azúcares reductores.

La glucosa y en general los hidratos de carbono, son estables en medio neutro. Al aumentar el pH, se producen derivados etilénicos y cuando el álcali es concentrado y caliente, se originan restos no saturados; pero si se opera en presencia de un oxidante como las sales cúpricas, el ferrocianuro o el ácido pícrico, los fragmentos se oxidan formando aldehídos, ácidos y cetonas (CARBALLIDO, A. y col., 1974).

VOGT, E. (1971) y CASARES, R. (1974), describen el procedimiento con licor de Fehling, utilizando azul de metileno para observar mejor el punto final de la valoración (CERNUDA, E. 1968). RIBEREAU, J. y col. (1972), describe los basados en las sales de cobre, como los de Fehling, Bertrand o el de Poterat y Eschmann en el que a cantidad de cobre reducido se determina por complexometría. Junto con otros basados en una valoración yodométrica del cobre no reducido o del exceso de una disolución de ferrocianuro, o la oxidación peryódica o los basados en la reacción de las antronas.

GODED, A. y col. (1964) indica que previa defecación de la muestra, se determinan con licor cupropotásico, bien por gravimetría o volumetría.

CARBALLIDO, A. y col. (1974), consideran que estas técnicas presentan como principales inconvenientes, su poca sensibilidad, la necesidad de preparar soluciones standard para cada valoración, dificultad en el uso de indicadores, inestabilidad de muchas disoluciones y utilización de tablas específicas para cada muestra.

AMERINE, M.A. y col. (1974) utiliza el método de Lane y Eynon, mediante la utilización del reactivo de Soxhlet.

Para las determinaciones descritas, es necesario que la muestra esté exenta de sustancias extrañas, especialmente polifenoles, perfectamente limpia y decolorada. Entre los numerosos métodos que hay, RIBEREAU, J. y col (1972) cita el uso de resinas cambiadoras de aniones y óxido de mercurio. Además, cita el de defecación por el ferrocianuro de cinc.

Según el Reglamento 2676 de la CEE (1990), para la defecación, indica como de referencia la utilización de una columna intercambiadora, previa neutralización y desalcoholización de la muestra, para posteriormente defecarlo con acetato neutro de plomo, aunque también puede usarse el ferrocianuro de cinc. Para la determinación de azúcares reductores, indica como método único, el de reaccionar la bebida alcohólica defecada con una cantidad determinada de solución cupro-alcalina, determinando el exceso de iones cúpricos por yodometría.

Las técnicas españolas (Método recomendado por la C.I.C.C., 1985, que toma como referencia el propuesto por la O.I.V. en su Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins, A4e) incluyen la defecación plúmbica o mercúrica y la determinación del poder reductor frente a una solución cuproalcalina y posterior valoración del exceso de iones cúpricos por yodometría. Los cálculos se efectúan mediante tablas.

Basándose en la oxidabilidad desigual de los azúcares o en reacciones coloreadas diferentes, se pueden separar los diferentes azúcares. Así la glucosa se oxida fácilmente con los halógenos, mientras que a fructosa permanece intacta. Por el contrario, esta reduce más fácilmente al ferrocianuro. Colorimétricamente, la fructosa se puede determinar con difenilamina en caliente en medio clorhídrico.

c.- Métodos Enzimáticos.

Son oxidaciones enzimáticas en las que se mide la formación de NADPH mediante la absorbancia correspondiente en el ultravioleta.

La glucosa puede determinarse midiendo a 340 nm el NADPH formado por la acción de la Hexoquinasa o de la Glucosa-6-fosfato-deshidrogenasa. La fructosa se determina con ayuda de la Fosfoglucosa isomerasa, para convertirla en glucosa y utilizar la Hexoquinasa.

d.- Métodos Cromatográficos.

Se analizan por separado azúcares en trabajos especiales. Puede usarse la cromatografía en papel o en capa fina (MARECA, I. 1983).

Pueden determinarse también por separado todos los azúcares por Cromatografía de Gases. Para ello, previamente a la inyección en el aparato se preparará la muestra para obtener los derivados volátiles termoestables.

También puede utilizarse la Cromatografía Líquida de Alta Eficacia, utilizando un detector de índice de refracción y una columna de extrusión molecular (CODONY, R. 1985). Existen métodos en fase reversa, con columnas intercambiadoras de iones o sobre gel de sílice (DEYMIE, B. y col. 1981).

El empleo por nosotros está basado en el recomendado por la C.I.C.C. (1985, que toma como referencia el propuesto por la O.I.V. en su Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins, A4e). Para ello es necesario la eliminación previa de todas las materias con carácter reductor que son distintas de los azúcares, como es el caso de taninos, mediante un proceso de defecación con acetato neutro de plomo. Una vez obtenido el defecado, y basándonos en la acción reductora de los azúcares sobre una solución cupro-alcalina, se valorará el exceso de iones cúpricos por yodometría. Los cálculos se efectúan con la ayuda de tablas.

MATERIAL

- Erlenmeyer de 300 ml con boca esmerilada.
- Refrigerante de reflujo.
- Material necesario para volumetría.
- Manta eléctrica o mechero de gas.
- Material de laboratorio.

REACTIVOS

- Solución de Acetato Neutro de Plomo (aproximadamente saturada).
- Carbonato de Calcio.
- Solución cupro-alcalina (25 g de $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 50 g de ácido Cítrico y 388 g de Carbonato Sódico cristalizado en 1000 cc de disolución).
- Solución de Yoduro Potásico al 30 %.
- Solución de Acido Sulfúrico al 25 % v/v.
- Engrudo de Almidón 5 g/l, que contendrá 200 g/l de Cloruro Sódico para asegurar su conservación.
- Tiosulfato Sódico N/10.

D.2.2.- Resultados y discusión

Los resultados obtenidos tras la determinación de los azúcares reductores a las 38 muestras de brandies comerciales estudiadas, vienen recogidos en la siguiente tabla.

Muestra N°	Brandies Tradicionales	Brandies Soleras
1	8.736	13.120
2	3.936	12.128
3	15.712	11.680
4	0.512	18.560
5	17.984	11.008
6	8.192	10.464
7	12.576	10.368
8	1.824	8.416
9	5.792	6.240
10	4.256	4.160
11	4.064	15.360
12	0.512	5.024
13	1.344	14.240
14	5.472	6.432
15	4.064	12.800
16	3.936	8.960
17	19.904	12.448
18	6.112	17.600
19	3.520	-
20	7.424	-

Resultados expresados en g/l de glucosa.

TABLA N°65: Contenido en azúcares reductores de los brandies comerciales analizados, tanto de los envejecidos por soleras como de los madurados por el método tradicional.

BELLANATO, J. y col. (1988) determinaron el contenido en azúcares reductores que presentaban algunas muestras comerciales de brandies y cognacs, encontrando valores comprendidos entre 1.6 g/l y 21.4 g/l de glucosa.

En las 38 muestras de los brandies comerciales objeto de nuestro estudio, el contenido en azúcares reductores estuvo comprendido entre 0.512 g/l y 19.094 g/l. En tres de las muestras analizadas, el valor de este parámetro estuvo por debajo de los valores encontrados en la bibliografía, mientras que para el resto (35), se mantuvo dentro del margen anteriormente citado.

El valor más bajo de todas las muestras lo presentan la n°4, n°12 y n°13 de los brandies envejecidos por método tradicional, con unos con 0.512 g/l para las dos primeras y 1.344 g/l para la tercera. La muestra n°17 de los brandies madurados por el sistema tradicional, fue la que presentó un mayor contenido en azúcares reductores, con un valor de 19.904 g/l.

En la figura N°74 se muestran los valores de azúcares reductores en los brandies analizados, tanto los envejecidos por el método tradicional como los que lo fueron por el de soleras.

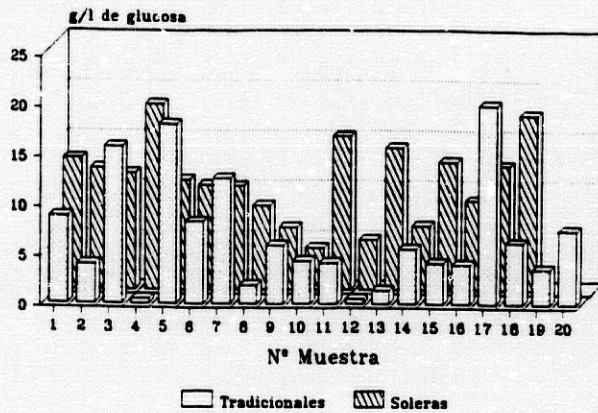


FIGURA N°74: Contenido en azúcares reductores de los brandies analizados, tanto los envejecidos por el método tradicional como los que lo fueron por el de soleras.

El contenido en azúcares reductores que presentan los brandies envejecidos por el método tradicional y analizados por nosotros, oscilan entre 0.512 g/l y 19.904 g/l. Como ya se comentó anteriormente, las muestras n° 4 y n° 12, son las que tienen un menor contenido en azúcares reductores, no llegando a 1 g/l. Hay que decir que 2 de las muestras presentaron unos valores inferiores a 1 g/l; 14, entre 1 y 10 g/l, y las 4 restantes, mayores de 10 g/l.

Por su parte, los brandies sometidos a envejecimiento por el método de criaderas y soleras los valores de azúcares reductores que presentan oscilan entre 4.16 g/l y 18.560 g/l. De todos estos aguardientes, ninguno de ellos presentó un valor para este parámetro inferior a 1 g/l; 6 tenían un contenido comprendido entre 1 y 10 g/l y los 12 restantes la cantidad de azúcares reductores fue mayor de 10 g/l. Esto es lo que se puede ver representado en la figura N°75.

Todo ello concuerda perfectamente con los valores de residuo seco. De hecho, puede comprobarse que las muestras con un elevado contenido en azúcares reductores, presentan también un residuo seco elevado, y que aquellas con un bajo residuo seco, tienen un escaso contenido en azúcares reductores.

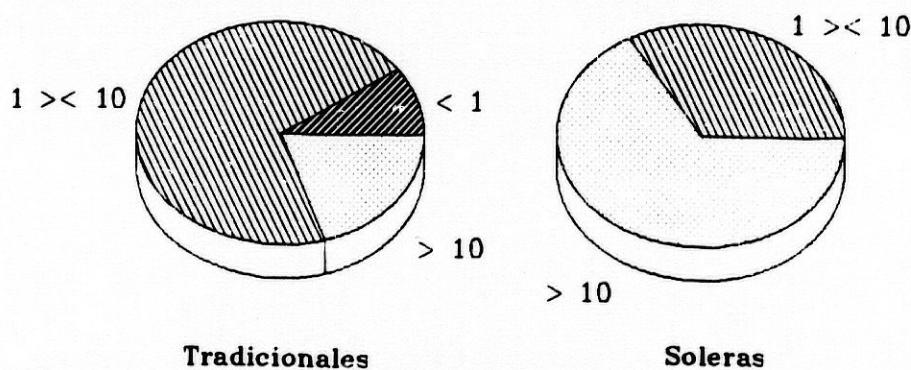


FIGURA N°75: Diagrama de sectores donde se representa el contenido en azúcares reductores predominante en los brandies, según el sistema de envejecimiento.

D.3.- Sacarosa**D.3.1.- Técnica analítica**

La sacarosa es un azúcar que no suele aparecer en los aguardientes envejecidos como fruto de su proceso de maduración. Su presencia es debida a que ha sido añadida con objeto de endulzarlos y suavizar su sabor. De hecho, el azucaramiento en la cuba (chaptalización), es una práctica permitida en determinadas regiones y en ciertos años (RIBEREAU J. y col. 1972). Si un vino o aguardiente envejecido contiene sacarosa aunque sea en pequeña cantidad, será la prueba de que esta se introdujo después de la fermentación en el caso de los vinos y durante el envejecimiento en el caso de los aguardientes.

Las técnicas empleadas en su determinación, son muy variadas, y como en el caso anterior pueden clasificarse en:

a.- Físicos.

a-1.-Refractometría: Es un método simple, rápido y fácil de aplicar. Sin embargo, algunos autores estiman que no es aconsejable su uso para la cuantificación de los azúcares de bebidas de alta graduación debido al efecto que puede ejercer el alcohol (RIBEREAU-GAYON, J. y col 1972).

a-2.- Polarimetría: Es una técnica física utilizada normalmente en las industrias en las que se trabaja con sacarosa y que consiste en el estudio de la desviación polarimétrica que presenta una solución azucarada.

b.- Enzimáticos

Igual que en el caso de los azúcares tratados anteriormente, se trata de oxidaciones enzimáticas en las que se mide la formación de NADPH mediante la absorbancia correspondiente en la región del UV. La determinación de sacarosa se efectúa previa hidrólisis de la misma por acción de una invertasa y posterior determinación de la glucosa y fructosa (AMERINE, M.A. y col. 1974).

c.- Cromatográficos.

Pueden utilizarse los métodos citados anteriormente para el resto de azúcares.

d.- Químicos.

Son aplicables los métodos descritos para los azúcares reductores, siendo necesaria una hidrólisis previa de la sacarosa.

La técnica empleada por nosotros se basa en la diferencia de los poderes reductores que presenta la muestra de brandy previamente defecada, antes y después de su hidrólisis ácida. Por tanto, en primer lugar se somete la muestra a una defecación plúmbica con acetato neutro de plomo. A continuación se ponen en dos matraces erlenmeyer el mismo volumen de la muestra defecada. Se añade a cada matraz 0,3 ml de clorhídrico concentrado por cada 10 ml de muestra defecada. En uno de ellos añadimos inmediatamente 0,3 ml de NaOH 12N por cada 10 ml de líquido defecado. Basándonos en la acción reductora de los azúcares sobre la solución cupro-alcalina, se procederá a la valoración por yodometría de los iones cúpricos en exceso con tiosulfato. El otro matraz se lleva con el contenido sin neutralizar a un baño de agua hirviendo durante dos minutos, pasados los cuales se le añade el mismo volumen de NaOH 12N que pusimos al otro matraz y se procede a la valoración de los azúcares reductores como en el caso anterior. Los cálculos se realizan mediante tablas. La diferencia entre los azúcares reductores encontrados en las dos valoraciones multiplicada por 0,95, dará la riqueza en sacarosa de la muestra en estudio (Método recomendado por la C.I.C.C., 1985, que toma como referencia el propuesto por la O.I.V. en el Recueil des Méthodes Internationales d'Analysis A5,4 y aprobado por la Comisión Interministerial de los Métodos de Análisis en la sesión del día 12-1-84).

MATERIAL

- Erlenmeyer de 300 cc.
- Refrigerante de reflujo.
- Material para volumetría.
- Manta eléctrica o mechero de gas.
- Baño de agua SELECTA.
- Material de laboratorio.

REACTIVOS

- Solución de Acetato Neutro de Plomo (aproximadamente saturada).
- Carbonato cálcico.
- Solución cupro-alcalina (25 g de $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 50 g de ácido cítrico y 388 g de Carbonato Sódico en 1000 cc de disolución).
- Ácido Clorhídrico $d = 1,19$.
- Hidróxido Sódico 12N.
- Yoduro Potásico al 30 %.
- Ácido Sulfúrico 25 % (v/v).
- Engrudo de Almidón 5 g/l.
- Tiosulfato Sódico N/10.

D.3.2.- *Resultados y discusión*

La determinación de sacarosa en los brandies comerciales objeto de nuestro estudio, ha aportado los siguientes datos que a continuación se recogen en la tabla N°66.

Muestra N°	Brandies Tradicionales	Brandies Soleras
1	0.1216	0
2	0.0912	0.3040
3	0.2128	0.1216
4	0	7.1136
5	0.8512	1.4592
6	4.8032	0.4256
7	1.9152	2.3104
8	0.3040	0.3040
9	2.8880	4.2256
10	0.9120	6.4144
11	0.4256	0.9728
12	0	0
13	0.1824	0
14	1.1552	1.9760
15	1.3376	0
16	0	0
17	2.9488	0
18	0	0
19	3.4960	-
20	0	-

Resultados expresados en g/l.

TABLA N°66: Contenido en sacarosa de los brandies comerciales analizados, tanto de los envejecidos por soleras como de los madurados por el método tradicional.

El contenido en sacarosa de las muestras de brandies comerciales analizadas por nosotros, oscilan entre los 0 g/l y 7.1136 g/l. Este compuesto, no se adiciona siempre a este tipo de aguardientes, por lo que en doce de las 38 muestras analizadas, no se detectó su presencia.

En la siguiente figura (N°76) se muestran los valores de sacarosa de los brandies analizados, tanto los envejecidos por el método tradicional como los que lo fueron por el de soleras.

Las concentraciones de sacarosa que presentan los brandies envejecidos por el método tradicional y analizados por nosotros, oscilan entre 0 g/l y 4.8032 g/l. De todas estas muestras, 5 de ellas, que son las n°4, n°12, n°16, n°18 y n°20, no contenían sacarosa; en otras 8, el contenido en este azúcar fue inferior a 1 g/l, y para las 7 restantes, superior a 1 g/l. El valor de sacarosa más alto lo dieron las muestras n°6 y n°19. Se da además la circunstancia, de que aquellas muestras que presentan un menor contenido en sacarosa, son las que dieron unos valores de azúcares reductores y residuo seco más bajos.

Por lo que respecta a los brandies madurados por soleras, el contenido en sacarosa ha estado comprendido entre 0 g/l y 7.1136 g/l. Para 7 de estas muestras, que son las n°1, n°12, n°13, n°15, n°16, n°17 y n°18, la cantidad de sacarosa encontrada fue de 0 g/l; en otras 5, la concentración detectada fue inferior a 1 g/l, y en las 6 restantes, mayor de 1 g/l.

Esto es lo que se puede ver representado en la figura N°77.

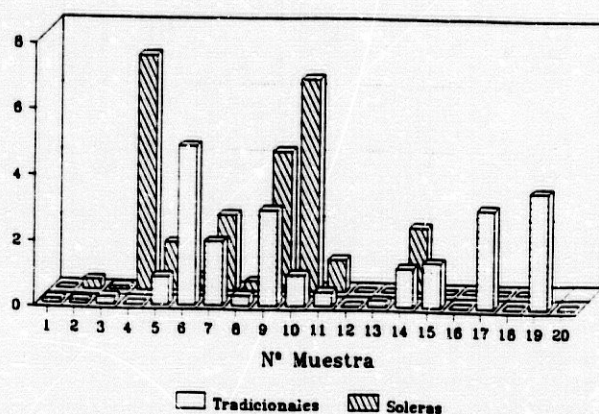


FIGURA N°76: Contenido sacarosa de los brandies analizados, tanto los envejecidos por el método tradicional como los que lo fueron por el de soleras.

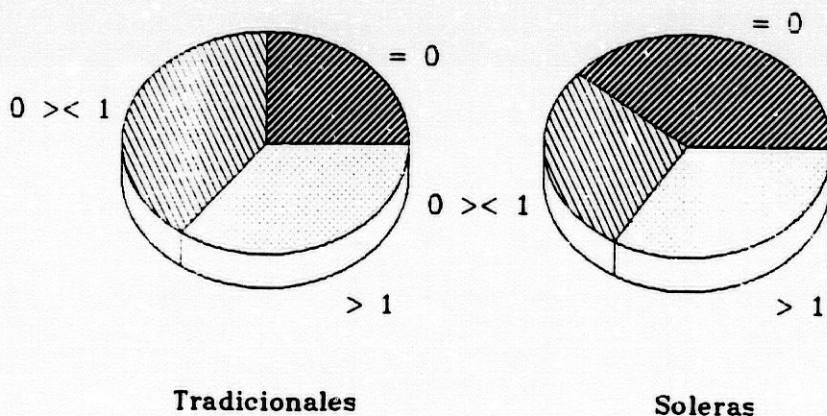


FIGURA N°77: Diagrama de sectores donde se representa el contenido en sacarosa predominante en los brandies, según el sistema de envejecimiento.

E.- COMPONENTES VOLÁTILES: ALDEHIDOS Y ESTERES

E.1.- Aldehidos

E.1.1.- Técnica analítica

En la literatura referente a bebidas alcohólicas, se indica la existencia de un gran número de aldehídos, pero solo son unos pocos los que tienen interés. Entre ellos destacan el acetaldehído y el hidroximetilfurfural, que suelen estar presentes en cantidades importantes.

El acetaldehído, debido a su gran facilidad de reacción, derivados que origina y, propiedades organolépticas que presenta, hace que sea frecuentemente objeto de estudio.

Normalmente suele aparecer en los vinos como consecuencia de las reacciones metabólicas que se dan durante la fermentación, y pasan al aguardiente durante el proceso de destilación. Según LAFONT, J. (1971) también suele formarse en los aguardientes durante su crianza como consecuencia de las reacciones de oxidación que sufre el etanol. De hecho, PUECH, J.L. y col. (1984), observan un incremento de acetaldehído y aldehidos en general a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento en barriles de roble.

Para la cuantificación de los aldehídos, se han propuesto numerosos métodos, basados en reacciones características del grupo -CHO. Uno de los mejores métodos está basado en la combinación del aldehído con el sulfito y posterior titulación del sulfito combinado.

AMERINE, M.A. y col (1976) indican que hay métodos químicos de determinación del acetaldehído, directamente por valoración yodométrica (método de Jaulmes y Espezel) o por formación de derivados coloreados (utilizando la hidrazona de la 3-metilbenzotiol-2-ona, o piperidina y nitroprusiato) y posterior medida espectrofotométrica.

Puede determinarse además el acetaldehído por cromatografía de gases. Se separa fácilmente utilizando columnas semipolares o polares, empleándose como fases líquidas típicas el succinato de dietilen glicol (DEGS) o Carbowax 20M.

GODED, A. (1964), describe también un método colorimétrico por adición del reactivo de Schiff.

La AOAC (1990), describe una técnica (para vinos) basada en el método de Jaulmes y Espezel, consistente en destilar la muestra a un pH aproximadamente de 8 (tras adicionar disolución saturada de borax) y recoger el destilado sobre una disolución de metabisulfito y fosfato-EDTA. Dicho destilado se valora con disolución de yodo tras acidificarlo con HCl y añadirle almidón. Se añade borato sódico y se valora el bisulfito liberado con disolución de yodo.

BALLESTA, L. y col. (1980), desarrollan un método espectrofotométrico basado en la formación de acetaldehído semicarbazona y considera que es aconsejable para pequeñas cantidades de muestra y más rápido, determinando además tanto el acetaldehído libre como el combinado.

RODRIGUEZ PROCOPIO, J. y col. (1986) ponen en práctica un método de determinación por voltametría cíclica en electrodo rotativo de oro, previa separación por arrastre con gas inerte. Los resultados encontrados son muy similares a los encontrados por el método del metabisulfito.

El método de determinación de aldehídos empleado por nosotros, es el recomendado por la C.I.C.C. (1985, que toma como referencia el propuesto por la A.O.A.C., 1980 y por el Instituto de Racionalización del Trabajo: U.N.E. 33-107-74) y está basado en la reacción de los aldehídos con el bisulfito sódico y posterior oxidación del ácido sulfuroso con yodo, titulándose el exceso de yodo con tiosulfato sódico.

MATERIAL

- Equipo de destilación.
- Erlenmeyer de 500 ml.
- Bureta de 25 ml graduada en décimas de mililitro.
- Pipetas aforadas de 100, 50, 25 ml.

REACTIVOS

- Agua destilada.
- Disolución de bisulfito sódico 0,05N.
- Disolución de yodo 0,05N.
- Disolución de Tiosulfato sódico 0,05N.

CÁLCULOS

El contenido en aldehídos, expresado como acetaldehído, vendrá dado por la siguiente fórmula:

$$\text{Aldehídos(mg/100 ml de alcohol absoluto)} = (V_1 - V_2) \times \frac{1,1 \times 100}{A}$$

Siendo:

V_1 = Volumen, en ml, de tiosulfato sódico gastado en la valoración de la muestra.

V_2 = Volumen, en ml, de tiosulfato sódico gastado en la valoración del blanco.

A = Grado alcohólico.

E.1.2.- *Resultados y discusión*

Los resultados obtenidos tras la determinación de los aldehídos en las 38 muestras de brandies comerciales estudiadas, vienen recogidos en la siguiente tabla (Nº67).

Los valores encontrados por diversos autores (LOPEZ GONZÁLEZ, A. 1964; CANTAGREL, R. y col. 1991; BRAVO ABAD, F. y col. 1985) para bebidas alcohólicas de estas características, oscilan entre los 5.78 y los 52.55 mg/100 ml de etanol puro, aunque otros encuentran niveles muy superiores (PROFUMO, A. y col. 1988; PUECH, J.L. y col. 1984).

En las 38 muestras de los brandies comerciales objeto de nuestro estudio, el contenido en aldehídos (expresado como mg de acetaldehído por 100 ml de alcohol puro) estuvo comprendido entre 3.5675 mg/100 ml y 25.2551 mg/100 ml. Por tanto, la mayoría de las muestras presentaron un contenido en aldehídos, dentro de los límites encontrados en bibliografía. Solamente una de ellas, la nº2 de los brandies envejecidos por el método tradicional, presenta una concentración algo inferior a los datos anteriormente comentados. Los valores más altos los presentan las muestras nº1 de los brandies tradicionales (con 25.2551 mg/100 ml) y la nº8 de los criados por soleras (con 24.5882 mg/100 ml).

Muestra N°	Brandies Tradicionales	Brandies Soleras
1	25.2551	20.1206
2	3.5675	17.6785
3	21.1315	21.1315
4	18.2368	22.3055
5	20.0675	22.6027
6	18.8356	21.6986
7	20.0675	22.2972
8	9.6250	24.5882
9	11.8250	22.5945
10	11.2750	22.9166
11	11.6875	16.0416
12	8.3875	18.2794
13	7.8345	16.5000
14	5.3625	19.7397
15	5.9125	20.0675
16	11.1375	19.2500
17	15.5375	16.9342
18	8.6625	16.6447
19	16.6375	-
20	16.3625	-

Resultados expresados en mg/100 ml de etanol absoluto.

TABLA N°67: Contenido en aldehidos de los brandies comerciales analizados, tanto de los envejecidos por soleras como de los madurados por el método tradicional.

En la figura N°78 se representan los valores de aldehidos en los brandies analizados, tanto los envejecidos por el método tradicional como los que lo fueron por el de soleras.

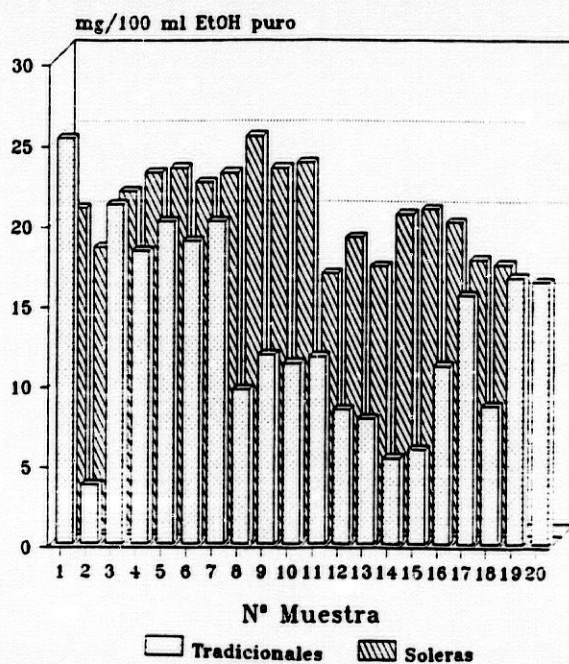


FIGURA N°78: Contenido en aldehidos de los brandies analizados, tanto los envejecidos por el método tradicional como los que lo fueron por el de soleras.

En cuanto a las diferencias que se aprecian entre los brandies en función del tipo de crianza, puede observarse que la concentración de aldehídos encontrada en los brandies envejecidos por el método tradicional, se sitúa entre los 3.5675 mg/100 ml y los 25.2551 mg/100 ml. De todos los aguardientes envejecidos por este método, 7 de ellos, presentan un valor inferior a 10 mg/100 ml; 9, entre 10 y 20 mg/100 ml, y los 4 restantes, mayor de 20 mg/100 ml.

Por lo que respecta a los brandies sometidos a envejecimiento por el sistema de criaderas y soleras, los valores de aldehídos que presentan, oscilan entre 16.0416 mg/100 ml y 24.5882 mg/100 ml. De todos estos aguardientes, ninguno de ellos presentaron una concentración en aldehídos inferior a 10 mg/100 ml; en 8 de estos, su contenido estaba comprendido entre 10 y 20 mg/100 ml y para los 10 restantes la concentración de aldehídos fue mayor de 20 mg/100 ml. Esto se puede ver representado en la figura N°79.

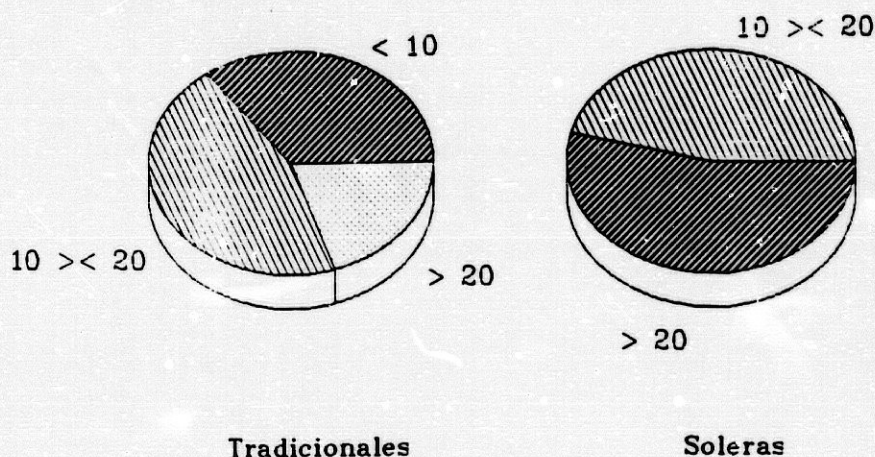


FIGURA N°79: Diagrama de sectores donde se representa el contenido en aldehídos predominante en los brandies, según el sistema de envejecimiento.

Como puede observarse, los brandies de soleras son más ricos en aldehídos que los tradicionales. Esto puede estar motivado por una gran cantidad de factores, que van desde el proceso de destilación del vino para la obtención del aguardiente, hasta las condiciones de la bodega, el tiempo que se prolongue el envejecimiento, etc.

E.2.- Esteres

E.2.1.- Técnica analítica

La parte libre de los ácidos orgánicos, pueden reaccionar muy lentamente con el alcohol etílico a temperatura habitual para dar lugar a la formación de los ésteres.

Los ésteres de las bebidas alcohólicas se forman por dos vías:

- Por reacciones enzimáticas durante las fermentaciones, cosa que suele ocurrir en los vinos.
- Por reacción química, durante el añejamiento o crianza en recipientes de madera. Esto ocurre tanto en vinos como en destilados sometidos a envejecimiento en este tipo de contenedores.

La cuantificación de los ésteres puede hacerse siguiendo diversas técnicas. Así tenemos:

Los ésteres totales se pueden determinar por el método de PEYNAUD, aunque da resultados muy inexactos, ya que interfieren otras sustancias tales como azúcares y polifenoles, que al final se incluyen como ésteres.

Los ésteres neutros se dosifican por el método de ESPIL y PEYNAUD, extrayéndose en aparato continuo de Hagen, por una circulación con éter de petróleo ligero.

También puede llevarse a efecto la cuantificación de los ésteres mediante técnicas cromatográficas (mediante el uso de columnas rellenas de Carbowax 1500 al 2 %).

El método empleado por nosotros es el recomendado por el C.I.C.C. (1985, que toma como referencia el propuesto por la Association of Official Analytical Chemists, Ed. 1975 y por el Instituto de Racionalización del Trabajo: Norma U.N.E. 33-11-77) y está basado en la reacción de los ésteres con la hidroxilamina en medio alcalino, que conlleva la formación de los ácidos hidroxilámicos que a su vez pueden formar complejos coloreados con los iones férricos en medio ácido, midiendo el color desarrollado en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 525 nm.

A partir de las lecturas obtenidas para los destilados de las muestras, se calcula el contenido en ésteres, expresados en mg de acetato de etilo por 100 ml de alcohol absoluto, con ayuda de las gráficas de calibración.

POLO, M.C. y col. (1976) comparan este método con los de saponificación a temperatura ambiente (O.I.V. 1975) o a reflujo (VILLAVECHIA, 1944), encontrando que el colorimétrico necesita menor cantidad de muestra, es más rápido y exacto.

LÁGE-YUSTI, M.A. y col. (1989), en un estudio de ésteres, considera que el método oficial colorimétrico es satisfactorio, observándose mayor sensibilidad para el acetato de etilo que para el lactato de etilo, mientras que el método cromatográfico (columna rellena de Caropak C recubierta de Carbowas 1500 al 2%) es menos preciso.

MATERIAL Y APARATOS

- Balanza de precisión METTLER 200
- Matraz aforado de 1000 ml.
- Matraces aforados de 250 ml.
- Pipetas de 5 y 10 ml graduadas en décimas de ml.
- Tubos de ensayo de 20 cm de longitud y 2,5 cm de diámetro interno.
- Agitador de tubos SELECTA
- Espectrofotómetro PERKIN-ELMER
- Cubetas de cuarzo de 10 mm de espesor.
- Equipo de destilación.

REACTIVOS

- Disolución de Clorhidrato de Hidroxilamina 2M. Debe de ser conservada en nevera.
- Disolución de Hidróxido sódico 3,5N.
- Disolución de clorhidrato de Hidroxilamina 1M en hidróxido sódico 1,75N: Mezclar, inmediatamente antes de su uso, volúmenes iguales de las soluciones de clorhidrato de hidroxilamina 2M y NaOH 3,5N. Esta solución es extemporánea, por lo que debe de desecharse a las seis horas.
- Disolución de ácido clorhídrico 4N.
- Disolución de tricloruro de hierro 0,37M (Disolver 50 g de Cl_3Fe en 400 ml de agua destilada en un matraz aforado de 500 ml. Añadir 12,5 de ácido clorhídrico 4N y enrasar con agua).

E.1.2. - Resultados y discusión

Tras el análisis de las 38 muestras de brandies comerciales objeto de nuestro estudio, ha podido determinarse el contenido en ésteres de los mismos. Los resultados obtenidos se recogen en la siguiente tabla (Nº68).

Muestra Nº	Brandies Tradicionales	Brandies Soleras
1	320.5100	138.2510
2	52.4300	122.9490
3	158.7690	210.8190
4	140.2999	158.7690
5	191.7903	88.2490
6	117.3532	72.0190
7	95.5200	97.7640
8	228.1693	110.6370
9	74.8177	103.3612
10	241.6016	106.7193
11	271.8241	72.0193
12	238.8032	97.7645
13	253.9145	144.2177
14	281.8983	97.7645
15	244.9596	120.7112
16	266.7871	294.2112
17	209.1403	262.3096
18	204.1032	140.2999
19	193.4693	-
20	151.4935	-

Resultados expresados en mg/100 ml de etanol absoluto.

TABLA Nº68: Contenido en ésteres de los brandies comerciales analizados, tanto de los envejecidos por soleras como de los madurados por el método tradicional.

Las concentraciones de ésteres encontrados por diversos autores (LÓPEZ GONZÁLEZ, A. 1964; CANTAGREL, R. y col. 1991; BRAVO ABAD, F. y col. 1985; PROFUMO, A. y col. 1988; PUECH, J.L. y col. 1984), para bebidas alcohólicas de estas características, oscilan entre 27.9 y 250.51 mg/100 ml de etanol puro.

El contenido en ésteres para los brandies comerciales analizados, se encuentran situados entre los 52.4300 mg/100 ml y los 320.5100 mg/100 ml, situándose por tanto la mayoría de las muestras dentro de los márgenes hallados por los autores citados con anterioridad.

Sin embargo en 7 de los brandies, que son los nº1, nº11, nº13, nº14, nº16, de los tradicionales y los nº16 y nº17 de los de soleras, la concentración de ésteres es superior a los valores encontrados en bibliografía.

Los valores más bajos los presentan las muestras nº2 de los brandies envejecidos tradicionalmente y la nº6 de los madurados por soleras.

El contenido en ésteres, también se ve modificado por las características en las que se desarrolle el envejecimiento (tipo de destilación empleado en la obtención del aguardiente, características de la bodega, años de crianza, etc.)

En la figura N°80 se muestran los valores de ésteres encontrados en los brandies analizados, tanto los envejecidos por el método tradicional como los que lo fueron por el de soleras.

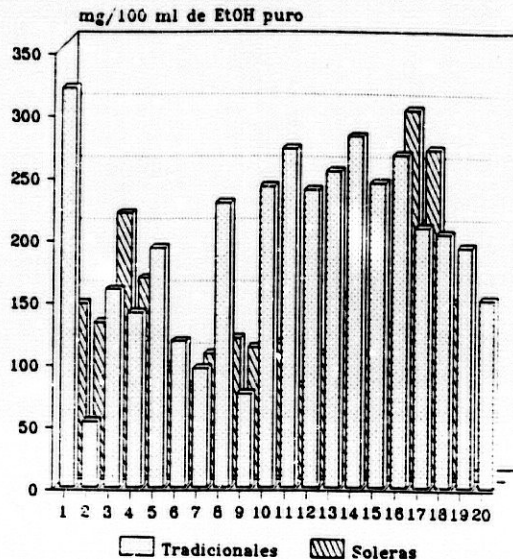


FIGURA N°80: Contenido en ésteres de los brandies analizados, tanto los envejecidos por el método tradicional como los que lo fueron por el de soleras.

Con respecto a las diferencias entre los brandies analizados, en función del método de maduración al que han sido sometidos, puede observarse que en los brandies envejecidos por el método tradicional, la concentración de ésteres, está comprendida entre los 52.4300 mg/100 ml y los 320.5100 mg/100 ml. De todos los aguardientes envejecidos por esta técnica, 3 de ellos, presentan un valor inferior a 100 mg/100 ml; 6, entre 100 y 200 mg/100 ml, y los 11 restantes, mayor de 200 mg/100 ml.

Por su parte, los brandies sometidos a envejecimiento por el método de criaderas y soleras el contenido en ésteres encontrado, oscila entre 72.0190 mg/100 ml y 294.2112 mg/100 ml. De estas muestras, 6 de ellas tenían un contenido en ésteres inferior a 100 mg/100 ml; 9 entre 100 y 200 mg/100 ml y 3 mayor de 200 mg/l. Esto se puede ver representado en la figura N°81.

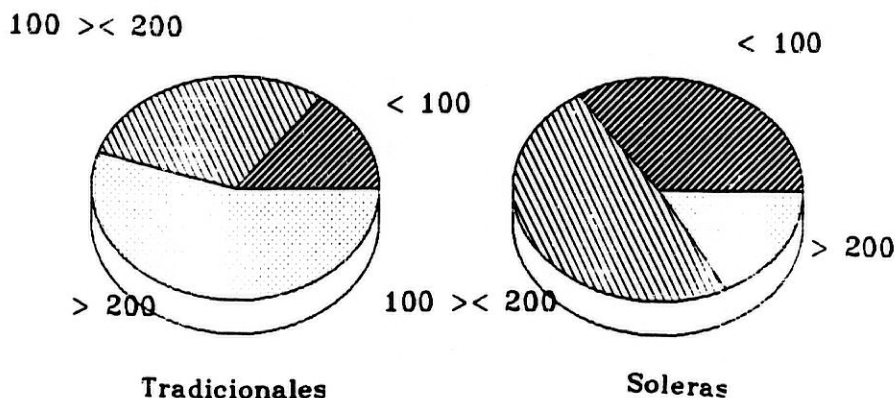


FIGURA N°81: Diagrama de sectores donde se representa el contenido en ésteres predominante en los brandies, según el sistema de envejecimiento.

Como puede apreciarse, y al contrario que en el caso de los aldehídos, el contenido medio en ésteres es superior en los brandies madurados tradicionalmente que en los que lo fueron por soleras.

F.- MATERIAS TÁNICAS

F.1.- Técnica analítica

Entre las técnicas analíticas existentes para la determinación de las materias tánicas, podemos citar:

La determinación de taninos totales, mediante la transformación de las leucoantocianinas en antocianinas por calentamiento en medio ácido y posterior aplicación de dos reacciones que resultan afectadas de manera diferente según la polimerización (RIBEREAU-GAYON, J. y col. 1966).

Otra técnica, es mediante la determinación de los fenoles del tanino hidrolizable, basado en un método puesto a punto por PERI y POMPEI, que consiste en la precipitación de los fenoles de los taninos hidrolizables por la adición de sulfato de cinchonina.

El método seguido por nosotros, es el recomendado por el Centro de Investigación del Control de la Calidad del Ministerio de Sanidad y Consumo (1985) y consiste en una determinación cualitativa de la materia tánica en el brandy por la aparición de un precipitado de taninos gálicos, lo que será indicativo del envejecimiento en madera de roble.

Para realizar este ensayo, se depositan 10 ml de la muestra en un tubo, añadiéndose 10 ml de ácido acético y 5 ml de acetato de plomo. Se agita y se deja reposar. La aparición de un precipitado indicará el envejecimiento en madera de roble.

MATERIAL

- Tubos de ensayo.
- Pipetas de 5 y 10 ml graduadas en décimas de ml.
- Agitador de tubos SELECTA.

REACTIVOS

- Ácido acético al 10%.
- Acetato de plomo al 10%.

E.2.- Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en la determinación de materias tánicas para los 38 brandies comerciales objeto de nuestro estudio, vienen reflejados en la siguiente tabla (tabla Nº69).

Según la Reglamentación Especial sobre el Brandy, y dentro de las características de estos productos, se establece que el ensayo para la determinación de materias tánicas, deberá de dar reacción positiva.

Sin embargo, como puede observarse, no todas las muestras la dan positiva. De hecho, el brandy nº 7 envejecido por el método tradicional, y los nº 8, nº 10 y nº 11 de los madurados por el método de soleras, dan negativa esta reacción.

Muestra N°	Brandies Tradicionales	Brandies Soleras
1	+	+
2	+	+
3	+	+
4	+	+
5	+	+
6	+	+
7	-	+
8	+	-
9	+	+
10	+	-
11	+	-
12	+	+
13	+	+
14	+	+
15	+	+
16	+	+
17	+	+
18	+	+
19	+	
20	+	

TABLA N°69: Contenido en materias tánicas de los brandies comerciales analizados, tanto de los envejecidos por soleras como de los madurados por el método tradicional.

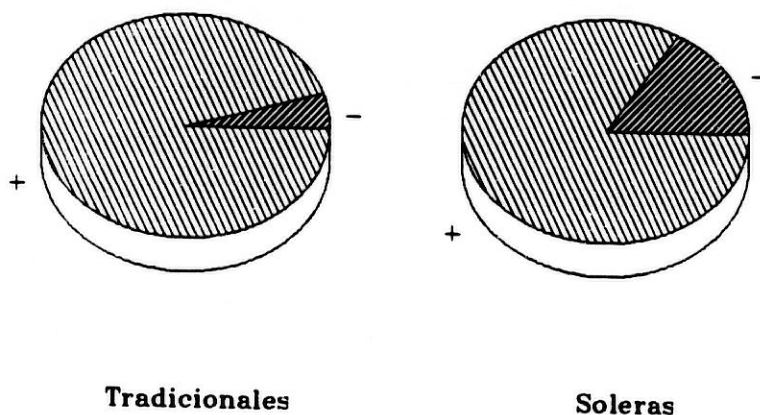


FIGURA N°82: Reacción de materias tánicas en los brandies envejecidos por el método tradicional y en los madurados por el de soleras.

En las siguientes figuras, se representan los valores medios de los parámetros físico-químicos antes estudiados para los brandies comerciales. De esta manera pueden apreciarse las diferencias existentes entre los mismos, en función del tipo de crianza al que han sido sometidos.

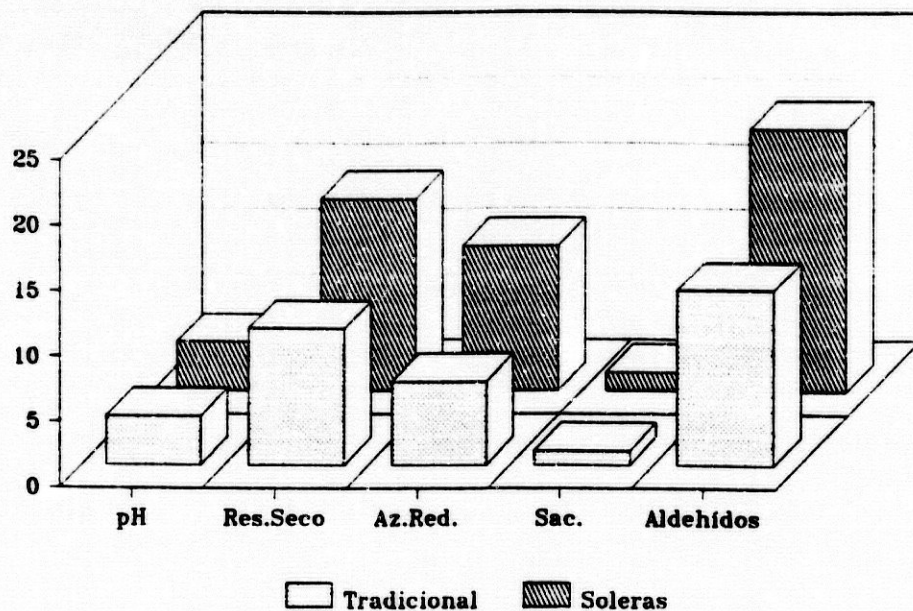


FIGURA N°83: Valores medios de pH, Residuo Seco, Azúcares Reductores, Sacarosa, y Aldehidos, para los distintos brandies, en función del tipo de crianza.

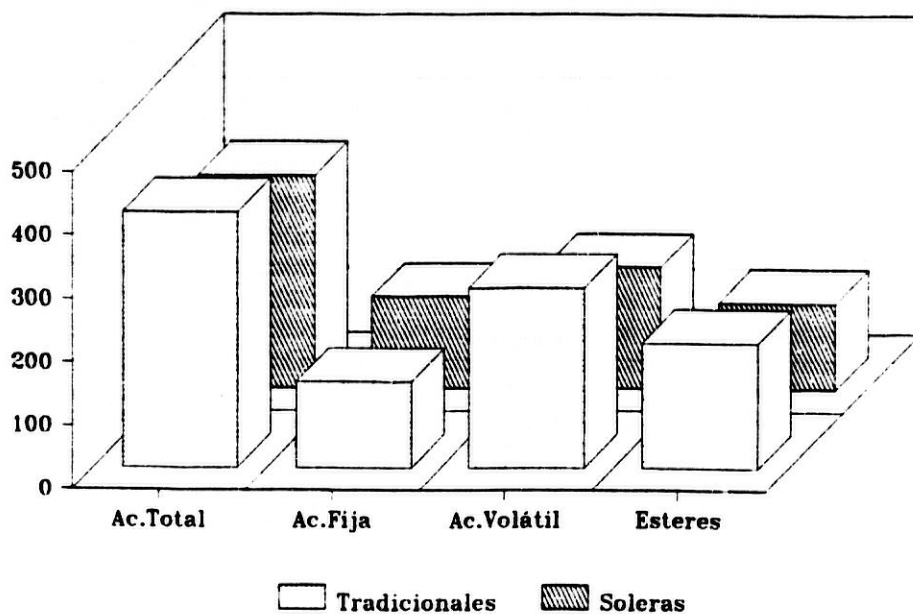


FIGURA N°84: Valores medios de Acidez Total, Acidez Fija, Acidez Volátil y Ésteres, para los distintos brandies, en función del tipo de crianza.

III-3. - ESTUDIO DE LOS PRINCIPALES PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EN LAS MUESTRAS DE MACERADOS DE MADERA DE ROBLE EN AGUARDIENTE DE VINO

III.3.1.- MODIFICACIONES DE LOS PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EN LOS MACERADOS EN FUNCIÓN DE LA Tª DE TRATAMIENTO DE LA MADERA

A.- MUESTRAS ANALIZADAS

Los parámetros físico-químicos que presentan los aguardientes envejecidos en recipientes de madera de roble, pueden verse modificados por una gran cantidad de factores como son las características de la madera (MOUSNIER, C. 1988), la intensidad en el tratamiento térmico al que se hayan sometido durante la construcción de la barrica (NOMDEDEU, L. y col. 1988), el empleo de barricas nuevas o usadas (PUECH, J.L. y col. 1985), etc.

De todos estos factores, uno de los más interesantes, es el referido al tratamiento térmico de la madera que se efectúa durante la construcción del barril.

Por esto, parece adecuado estudiar la influencia que puede ejercer la temperatura a la que se somete la madera sobre las características físico-químicas de los aguardientes con los que se pone en contacto.

De hecho, las muestras analizadas en este apartado, fueron las que se habían preparado por maceración durante tres horas con madera tratada a temperaturas que estaban comprendidas entre 0 °C y 250 °C.

B.- GRADO ALCOHÓLICO

B.1.- Técnica analítica

La técnica analítica empleada, es la recomendada por el Centro de Investigación y Control de Calidad del Ministerio de Sanidad y Consumo (1985, que toma como referencia el propuesto por la Association of Official Analytical Chemists, Ed. 1980, y aprobado por la Comisión Interministerial de Métodos Analíticos en la sesión del día 12-1-84), que como ya se comentó consiste en la determinación, previa destilación del producto y medida de la densidad del destilado por una técnica aerométrica, del grado alcohólico.

B.2.- Resultados y discusión

El grado alcohólico es el mismo para todas estas muestras, puesto que se partía de un aguardiente de vino de 83° G.L., que se ha diluido para la preparación de los macerados y se volvió a diluir hasta 40° G.L. en el momento de su análisis. Por tanto el grado alcohólico de los macerados analizados es de 40° G.L.

C.- SUSTANCIAS DE CARÁCTER ÁCIDO: pH, ACIDEZ TOTAL, FIJA, Y VOLÁTIL

C.1.- pH

C.1.1.- Técnica analítica

El método empleado, es el propuesto por la C.E.E. en su Reglamento 2676 ("DOCE", 3-10-1990), consistente en la medida de la diferencia de potencial entre dos electrodos de un pH-metro con electrodo de vidrio y electrodos de referencia de calomelanos o electrodo combinado.

C.1.2.- Resultados y discusión

Los resultados obtenidos de pH tras el análisis de las muestras, vienen recogidos en la siguiente tabla.

Los valores de pH encontrados para estas muestras, oscilan entre 5.52 para los macerados de madera no tratada térmicamente y 4.09 para los que se prepararon con madera tratada a 250 °C.

NOMDEDEU, L. y col. (1988) en un estudio sobre las modificaciones que sufren los vinos en función de la intensidad de quemado de las duelas, no apreciaron variaciones significativas de pH en función de dicha intensidad de quemado.

Por el contrario, y como puede observarse, de forma general en estas muestras, se produce una ligera disminución del pH a medida que la Tª de quemado aumenta. Es decir, temperaturas altas de quemado, proporcionan pH más ácidos.

Esto es lo que puede apreciarse en la figura **Nº85**

Tª Quemado (°C)	pH
0°	5.52
120°	5.25
140°	5.12
155°	5.23
165°	5.30
185°	4.95
195°	5.10
215°	4.55
250°	4.09

TABLA N°70: Evolución del pH en los macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la Tª de tratamiento de la madera.

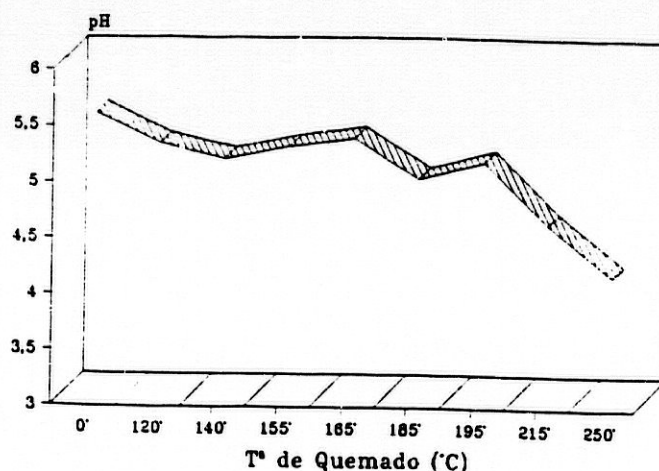


FIGURA N°85: Gráfica donde se muestra la evolución del pH en los macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la Tª de tratamiento de la madera.

C.2.- Acidez Total

C.2.1.- Técnica analítica

El método seguido para la determinación de la acidez total en los macerados, consiste en la valoración con una disolución alcalina empleando un pH-metro con un electrodo combinado de vidrio y calomelanos, hasta llevar la muestra a un pH de 8.2. Este es el método recomendado por el Centro de Investigación y Control de Calidad del Ministerio de Sanidad y Consumo (1985, cuyas referencias son: Métodos Internacionales de análisis de vinos de la O.I.V., 1969 y JAUMES, P. 1955).

C.2.2.- Resultados y discusión

Los valores de acidez total obtenidos tras el análisis de las muestras, vienen recogidos en la siguiente tabla.

Tª Quemado (°C)	Acidez Total (mg/l ácido acético)
0°	72.0
120°	62.4
140°	81.6
155°	62.4
165°	69.6
185°	57.6
195°	62.4
215°	57.6
250°	55.2

TABLA N°71: Evolución de la acidez total en los macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la Tª de tratamiento de la madera.

Los valores de acidez total encontrados para estos macerados, están comprendidos entre 55.2 mg/l y 81.6 mg/l (mg de ácido acético por litro de mezcla hidroalcohólica)

NOMDEDEU, L. y col. (1988) no detectan modificaciones significativas en la acidez total de los vinos en función de la temperatura de tratamiento de la barrica, lo cual coincide a grandes rasgos con los resultados obtenidos por nosotros. No obstante, puede apreciarse una ligera disminución de la acidez total de los macerados a medida que se incrementa la temperatura de quemado de la madera, si bien es cierto que las modificaciones en este parámetro no son lo suficientemente claras como para poder determinar cual sería la temperatura más adecuada para el tratamiento de la madera.

En la siguiente figura se representa la evolución de la acidez total en los macerados, en función de la Tª de tratamiento de la madera.

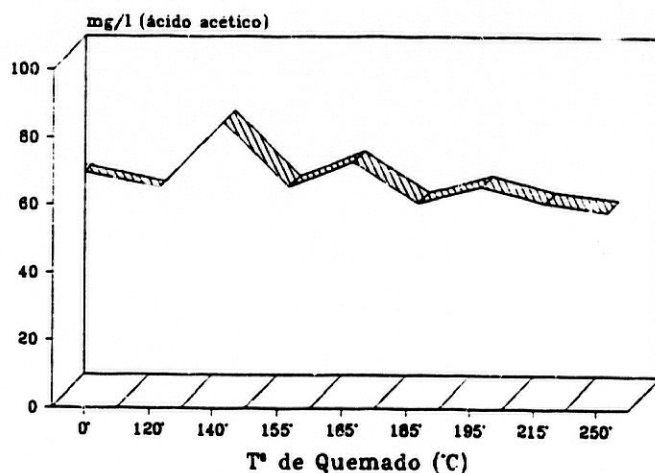


FIGURA N°86: Gráfica donde se muestra la evolución de la acidez total en los macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la Tª de tratamiento de la madera.

C.3.- Acidez Fija

C.3.1.- Técnica analítica

El método seguido para la determinación de la acidez fija en los macerados, es el recomendado por el Centro de Investigación y Control de Calidad del Ministerio de Sanidad y Consumo (1985, que toma como referencia el

propuesto por la Association of Official Analytical Chemists, Ed. 1980) y que consiste en la evaporación de la muestra a baño maría en una cápsula y posterior desecación a 100° C en estufa durante 30 minutos. A continuación se disuelve el residuo con alcohol de 40° llevado previamente a pH = 8,2, usando 25 ml de alcohol en total. Se valorará con solución de hidróxido sódico hasta que la aguja del peachímetro marque un pH de 8,2.

C.3.2.- *Resultados y discusión*

Los valores de acidez fija que presentan los macerados, vienen recogidos en la siguiente tabla.

Tª Quemado (°C)	Acidez Fija (mg/l ácido acético)
0°	48.0
120°	57.6
140°	57.6
155°	52.8
165°	50.4
185°	36.0
195°	38.4
215°	26.4
250°	9.6

TABLA N°72: Evolución de la acidez fija en los macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la Tª de tratamiento de la madera.

Los valores de acidez fija que presentan estos macerados, han estado comprendidos entre 9.6 mg/l y 57.6 mg de ácido acético por litro de aguardiente.

Como puede apreciarse, en estos macerados objeto de nuestro estudio, se produce una disminución en la acidez fija a medida que aumenta la temperatura de tratamiento de la madera. Esta caída en la acidez fija, se hace mucho más pronunciada cuando las temperaturas a las que se somete la madera superan los 185 C. De hecho, el macerado que presentó una menor acidez fija fue el preparado con madera calentada a 250 C. Esto puede estar motivado por la fuerte degradación que sufre la madera a estas temperaturas tan elevadas, lo que dará lugar a la formación de compuestos mucho menos reactivos en la misma, lo que entraña una disminución en el conjunto de compuestos extraíbles (CHATONNET, P y col. 1989).

Esto es lo que puede apreciarse en la figura N°87

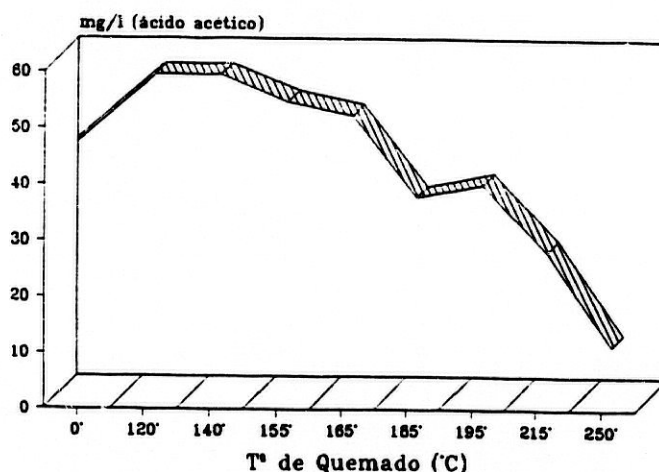


FIGURA N°87: Gráfica donde se muestra la evolución de la acidez fija en los macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la Tª de tratamiento de la madera.

C.4.- Acidez Volátil

C.4.1.- Técnica analítica

El método empleado para la determinación de la acidez volátil en los macerados, consiste en calcular la diferencia entre la acidez total y la acidez fija, que han sido determinadas previamente por separado, que es el recomendado por el Centro de Investigación y Control de Calidad del Ministerio de Sanidad y Consumo (1985, que toma como referencia el propuesto por la Association of Official Analytical Chemists, Ed. 1980).

C.4.2.- Resultados y discusión

Los resultados obtenidos de acidez volátil tras el análisis de las muestras, vienen recogidos en la siguiente tabla.

Tª Quemado (°C)	Acidez Volátil (mg/l ácido acético)
0°	24.0
120°	4.8
140°	24.0
155°	9.6
165°	19.2
185°	21.6
195°	24.0
215°	31.2
250°	45.6

TABLA N°73: Evolución de la acidez volátil en los macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la Tª de tratamiento de la madera.

Los valores de acidez volátil encontrados para estos macerados, se ha situado entre 4.8 mg/l y 45.6 mg de ácido acético por litro de aguardiente.

Como puede observarse en la tabla anterior, en estos macerados, se produce un aumento en la acidez volátil a medida que aumenta la temperatura de tratamiento de la madera, llegando a ser máxima cuando la madera ha sido tratada a 250 °C. Sin embargo, este aumento, se hace más patente a partir de los 185 °C. Este comportamiento puede explicarse por la formación de ácido acético. De hecho, se sabe desde hace tiempo (PHILIPS, M. y col. 1932) que el ácido acético es un producto secundario de la degradación térmica de la madera, y que se forma tras la hidrólisis de los grupos acetilos de los xilanos que constituyen la madera (SPALT, H.A. 1977; BIERMANN, C.S. y col. 1984). Sin embargo, CHATONNET, P y col. (1989) piensan que el contenido en ácido acético en los extractos hidroalcohólicos, queda limitado, ya que la mayor parte de este permanece bajo la forma de grupos acetilos, liberables solamente tras un proceso de saponificación, que es el que según PUECH, J.L. (1987) se produce durante el envejecimiento de los aguardientes.

En la siguiente figura puede verse la evolución de la acidez volátil en los macerados en función de la Tª de tratamiento de la madera.

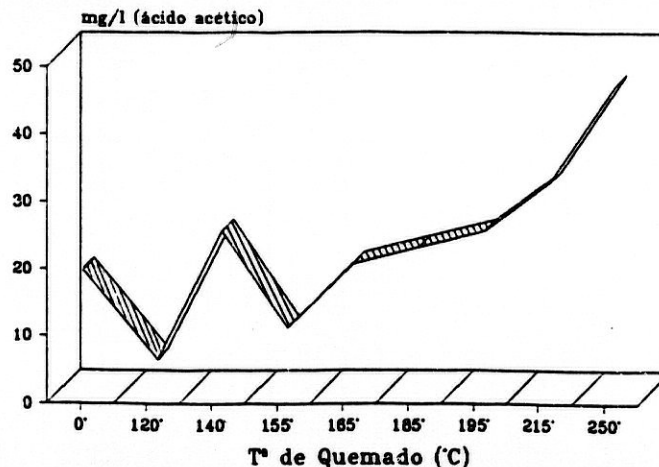


FIGURA N°88: Gráfica donde se muestra la evolución de la acidez volátil en los macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la Tª de tratamiento de la madera.

D.- SOLIDOS SOLUBLES: EXTRACTO SECO, AZUCARES REDUCTORES, SACAROSA**D.1.- Extracto o Residuo Seco****D.1.1.- *Técnica Analítica***

La técnica seguida por nosotros en la determinación del residuo seco en los macerados, es un método directo consistente en la evaporación de la muestra a 105°C en cápsulas previamente desecadas y taradas, con ayuda de un baño de agua hirviente. Una vez evaporada la muestra completamente, se mantiene en estufa de aire a 105°C durante 30 minutos, pasados los cuales se introduce la cápsula en un desecador con silicagel hasta que se enfríe. Una vez frías se pesan en la balanza analítica. Este es el recomendado por el Centro de Investigación y Control de la Calidad del Ministerio de Sanidad y Consumo (1985, que toma como referencia la Norma U.N.E. 33-106-74).

D.1.2.- *Resultados y discusión*

Los resultados obtenidos de residuo seco tras el análisis de las muestras, vienen recogidos en la siguiente tabla.

Tª Quemado (°C)	Extracto Seco (g/l)
0°	0.562
120°	0.644
140°	0.635
155°	0.632
165°	0.552
185°	0.428
195°	0.460
215°	0.316
250°	0.156

TABLA N°73: Evolución del residuo seco en los macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la Tª de tratamiento de la madera.

El residuo seco que presentan los macerados objeto de nuestro estudio, ha estado comprendido entre 0.156 g/l y 0.644 g/l.

Como puede observarse, se produce una disminución en el residuo seco de estos macerados a medida que aumenta la temperatura de quemado de la madera. Esta caída se hace más patente a partir de los 165 C, llegando a su nivel más bajo cuando la madera se ha tratado a 250 C. Esto podría tener su explicación, en que temperaturas excesivamente altas en el tratamiento de la madera, llevan asociadas una fuerte degradación de la misma, lo que entraña una disminución en el conjunto de compuestos extraíbles (CHATONNET, P y col. 1989), lo cual puede repercutir en los valores de este parámetro en estos aguardientes.

Por su parte, NOMDEDEU, L. y col. (1988), no aprecian diferencias significativas en el residuo seco de los vinos, en función de la temperatura de quemado de las barricas.

En la figura N°89, se representa la evolución del residuo seco en los macerados, en función de la Tª de tratamiento de la madera.

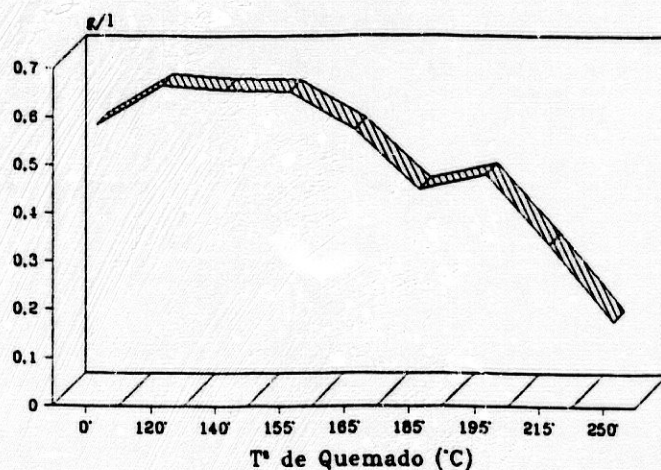


FIGURA N°89: Gráfica donde se muestra la evolución del residuo seco en los macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la Tª de tratamiento de la madera.

D.2.- Azúcares Reductores

D.2.1.- Técnica Analítica

El método empleado para la determinación de los azúcares reductores en los macerados estudiados, es el recomendado por el Ministerio de Sanidad y Consumo a través del Centro de Investigación y Control de la Calidad (1985, que toma como referencia el propuesto por la O.I.V. en su Recueil des Méthodes Internationales d'Analysis des Vins, A4e). Para ello es necesario la eliminación previa de todas las materias con carácter reductor que son distintas de los azúcares, como es el caso de taninos, mediante un proceso de defecación con acetato neutro de plomo. Una vez obtenido el defecado, y basándonos en la acción reductora de los azúcares sobre una solución cupro-alcalina, se valorará el exceso de iones cúpricos por yodometría. Los cálculos se efectúan con la ayuda de tablas (Método recomendado por el Centro de Investigación y Control de la Calidad del Ministerio de Sanidad y Consumo. 1985).

D.2.2.- Resultados y discusión

Los resultados obtenidos tras la determinación de azúcares reductores en los macerados objeto de nuestro estudio, aparecen recogidos en la siguiente tabla.

Tª Quemado (°C)	Azúcares Reductores (g/l)
0°	0
120°	0
140°	0
155°	0
165°	0
185°	0
195°	0
215°	0
250°	0

TABLA N°74: Contenido en azúcares reductores de los macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la Tª de tratamiento de la madera.

Como puede observarse, en todos los macerados, la reacción de los azúcares reductores da negativa. Normalmente la presencia de azúcares reductores en brandies se debe a la adición que sufren estos de soluciones de azúcar invertido o de caramelo con objeto de mejorar las características organolépticas de los mismos. Estos macerados no han sufrido adición de ninguno de estos edulcorantes.

D.3.- **Sacarosa**

D.3.1.- **Técnica Analítica**

La técnica empleada se basa en la diferencia de los poderes reductores que presenta la muestra de brandy previamente defecada, antes y después de su hidrólisis ácida. Por tanto, en primer lugar se somete la muestra a una defecación plúmbica con acetato neutro de plomo. Basándonos en la acción reductora de los azúcares sobre la solución cupro-alkalina, se procederá a la valoración por yodometría de los iones cúpricos en exceso con tiosulfato, antes de la hidrólisis y después de la misma. Los cálculos se realizan mediante tablas. La diferencia entre los azúcares reductores encontrados en las dos valoraciones multiplicada por 0,95, dará la riqueza en sacarosa de la muestra en estudio. Este es el método recomendado por el Centro de Investigación de Control de la Calidad del Ministerio de Sanidad y Consumo (1985, que toma como referencia el propuesto por la O.I.V. en su Recueil des Méthodes Internationales d'Analysis des Vins, A5,4, y aprobado por la Comisión Interministerial de los Métodos de Análisis en la sesión del día 12-1-84).

D.3.2.- **Resultados y discusión**

Los resultados obtenidos tras el análisis de la sacarosa en estos macerados, se recogen en la siguiente tabla.

Tª Quemado (°C)	Sacarosa (g/l)
0°	0
120°	0
140°	0
155°	0
165°	0
185°	0
195°	0
215°	0
250°	0

TABLA N°75: Contenido en sacarosa de los macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la Tª de tratamiento de la madera.

Como puede observarse, y al igual que en el caso de los azúcares reductores, esta reacción ha dado negativa para todos los macerados estudiados, ya que no se les ha adicionado sacarosa en su preparación. La sacarosa, del mismo modo que las soluciones de azúcar invertido, se emplean en estas bebidas para mejorar las características organolépticas de los aguardientes.

E.- **COMPONENTES VOLÁTILES: ALDEHIDOS Y ESTERES**

E.1.- **Aldehidos**

E.1.1.- **Técnica analítica**

El método de determinación de aldehídos que se ha empleado, es el recomendado por el Centro de Investigación de Control de la Calidad del Ministerio de Sanidad y Consumo (1985, que toma como referencia el propuesto por la A.O.A.C., Ed. 1980 y por el Instituto de Racionalización del Trabajo: U.N.E. 33-107-74) y está

basado en la reacción de los aldehídos con el bisulfito sódico y posterior oxidación del ácido sulfuroso con yodo, titulándose el exceso de yodo con tiosulfato sódico.

E.1.2.- *Resultados y discusión*

Los resultados obtenidos tras la determinación de aldehídos en los macerados vienen reflejados en la siguiente tabla.

Tª Quemado (°C)	Aldehídos
0°	0
120°	0
140°	3.7125
155°	3.7125
165°	1.6500
185°	1.3750
195°	2.2000
215°	0.1375
250°	1.5125

Resultados expresados en mg por 100 ml de EtOH puro

TABLA N°76: Evolución de los aldehídos en los macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la Tª de tratamiento de la madera.

Las concentraciones de aldehídos que presentan estos macerados, han oscilado entre 0 mg/100 ml de etanol puro y 3.7125 mg de acetaldehído por 100 ml de etanol puro.

Como puede apreciarse, en estos macerados objeto de nuestro estudio, no hay un comportamiento demasiado claro en cuanto a la evolución en la concentración de aldehídos (expresados como acetaldehído) en función de la temperatura de quemado de la madera. No obstante, parece que en principio se produce un ascenso en la cantidad de acetaldehído, dándose una disminución a partir de los 155°C, Tª a partir de la cual se producen fluctuaciones.

Esto es lo que puede apreciarse en la figura N°90

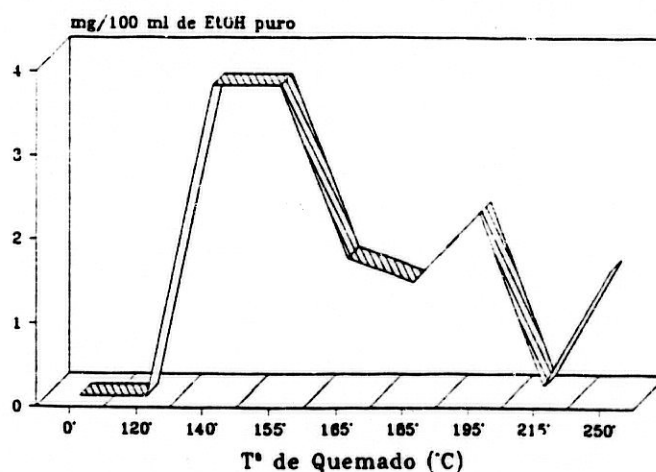


FIGURA N°90: Gráfica donde se muestra la evolución de los aldehídos en los macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la Tª de tratamiento de la madera.

E.2.- Esteres

E.2.1.- *Técnica analítica*

El método empleado para la determinación de ésteres en este tipo de bebidas, es el recomendado por el Centro de Investigación del Control de la Calidad del Ministerio de Sanidad y Consumo (1985, que toma como referencia el propuesto por la A.O.A.C., Ed. 1975 y por el Instituto de Racionalización del Trabajo: U.N.E. 33-11-77) y está basado en la reacción de los ésteres con la hidroxilamina en medio alcalino, que conlleva la formación de los ácidos hidroxilámicos que a su vez pueden formar complejos coloreados con los iones férricos en medio ácido, midiendo el color desarrollado en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 525 nm.

E.2.2.- *Resultados y discusión*

Los resultados obtenidos tras la determinación de los ésteres en las muestras analizadas, se recogen en la siguiente tabla.

Tª Quemado (°C)	Esteres
0°	-
120°	9.8951
140°	7.6564
155°	11.0145
165°	8.7570
185°	10.4548
195°	11.0145
215°	11.0145
250°	16.0516

Resultados expresados en mg por 100 ml de EtOH puro.

TABLA N°76: Evolución de los ésteres en los macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la Tª de tratamiento de la madera.

Las concentraciones en ésteres (expresados en acetato de etilo) que presentan estos macerados, han oscilado entre 7.6564 mg/100 ml de etanol puro y 16.0516 mg de acetato de etilo por 100 ml de etanol puro.

Como puede observarse, existe una tendencia a aumentar el contenido en ésteres a medida que asciende la temperatura de quemado de la madera. Esto es mucho más claro a partir de los 165 C. De hecho, la máxima concentración se ha detectado en la muestra preparada con madera quemada a 250 C.

Esto es lo que puede verse en la figura N°91.

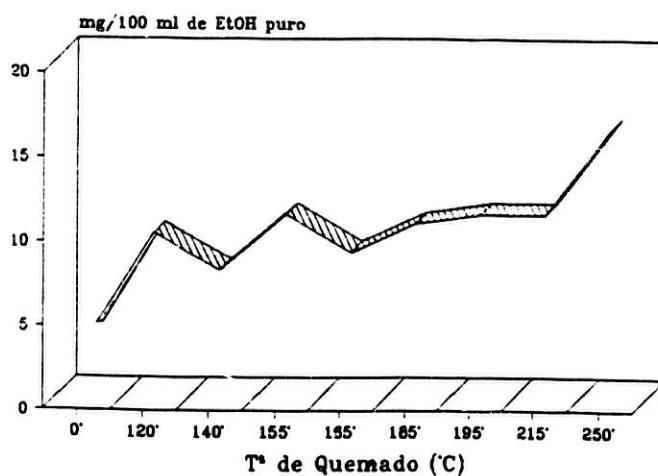


FIGURA N°91: Gráfica donde se muestra la evolución de los ésteres en los macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la Tª de tratamiento de la madera.

F.- MATERIAS TÁNICAS**E.1.- Técnica analítica**

El método seguido para la determinación de materias tánicas, es el recomendado por el Centro de Investigación de Control de la Calidad del Ministerio de Sanidad y Consumo (1985) y consiste en una determinación cualitativa de la materia tánica en el brandy por la aparición de un precipitado de taninos gálicos, lo que será indicativo del envejecimiento en madera de roble.

E.2.- Resultados y discusión

Tras la realización de la reacción de materias tánicas en los macerados estudiados por nosotros, los resultados aparecen reflejados en la tabla **Nº77**.

Tª Quemado (°C)	Materias Tánicas
0°	+
120°	+
140°	+
155°	+
165°	+
185°	+
195°	+
215°	+
250°	-

TABLA Nº77: Reacción de materias tánicas en los macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la Tª de tratamiento de la madera.

Como puede apreciarse, prácticamente todas las muestras dan positiva la reacción de las materias tánicas. Solo la muestra preparada con madera tratada a 250 °C ha dado negativa esta reacción, lo cual puede explicarse por una destrucción excesiva de la madera a esta Tª, que llega casi a carbonizarse. Esto nos lleva a pensar, que esta prueba, no debe de considerarse como definitiva a la hora de determinar o enjuiciar si una bebida de estas características ha sido, o no, envejecida en madera de roble, ya que como se ha visto, un tratamiento térmico demasiado intenso hace que esta reacción de negativa (cuando en realidad, el envejecimiento o crianza si se ha producido en madera de roble).

III.4.2.- MODIFICACIONES DE LOS PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EN LOS MACERADOS EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE MACERACIÓN

A.- MUESTRAS ANALIZADAS

Como ya se ha comentado anteriormente, los aguardientes sometidos a envejecimiento o crianza en recipientes de madera de roble, sufren modificaciones en sus características físico-químicas a lo largo del tiempo que dura este proceso.

En efecto, según diversos autores (LAFONT, J. 1971; PUECH, J.L. y col. 1984; REAZIN, G.H. 1981), a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento, los aguardientes sufren:

- Disminución del grado alcohólico
- Disminución del pH
- Aumento de la acidez total, fija y volátil
- Aumento del extracto seco
- Aumento en el contenido de taninos
- Aumento en la concentración de ésteres
- Aumento en la concentración de aldehidos

Por esto, parece adecuado estudiar la influencia que puede ejercer el tiempo de maceración sobre las modificaciones que sufren las características físico-químicas de los aguardientes en función del tiempo de contacto con la madera.

De hecho, las muestras analizadas en este apartado, fueron las que se obtuvieron por maceración de madera de roble en aguardiente de vino durante diversos períodos de tiempo (comprendidos entre 1 y 24 horas) con madera tratada a diferentes temperaturas (comprendidas entre 0 °C y 250 °C).

B.- GRADO ALCOHÓLICO

Resultados y discusión

La técnica analítica empleada, es la que ya se ha comentado con anterioridad.

Como en el caso de los macerados estudiados en el apartado III.3.1.B, el grado alcohólico es el mismo para todas estas muestras, puesto que se partía de un aguardiente de vino de 83 °G.L., que fue diluido para la preparación de los macerados y se volvió a diluir hasta 40 °G.L. en el momento de su análisis. Por tanto el grado alcohólico de los 45 macerados analizados es de 40 °G.L.

C.- SUSTANCIAS DE CARÁCTER ÁCIDO: pH, ACIDEZ TOTAL, FIJA, Y VOLÁTIL

C.1.- pH

Resultados y discusión

La técnica analítica seguida en la determinación del pH en estas muestras, es la misma que se empleó en el apartado III.3.1. C.1.

Los resultados obtenidos tras la determinación del pH en los macerados preparados por nosotros, se recogen en la siguiente tabla.

Tª Quemado (°C)	TIEMPO DE MACERACIÓN DINÁMICA (Horas)				
	1 h	3 h	7 h	15 h	24 h
0°	5.65	5.52	5.47	5.40	4.76
120°	5.51	5.25	4.91	4.78	4.67
140°	5.32	5.12	4.93	4.84	4.46
155°	5.24	5.23	4.75	4.64	4.46
165°	5.90	5.30	4.97	4.86	4.44
185°	5.23	4.95	4.88	4.84	4.45
195°	5.20	5.10	4.91	4.68	4.31
215°	5.09	4.55	4.43	4.38	4.20
250°	4.29	4.09	3.99	3.93	3.68

TABLA N°78: Evolución del pH en los macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la Tª de tratamiento de la madera y del tiempo de maceración.

Los valores de pH encontrados en estos 45 macerados estudiados, han estado comprendidos entre 3.68 y 5.90.

Como puede observarse en la tabla anterior, en estas muestras se produce una disminución en el pH a medida que aumenta el tiempo de maceración de las mismas, independientemente de la temperatura a la que fue sometida la madera. De hecho, para todas las series de macerados preparados con madera quemada a distintas temperaturas, los pH más ácidos se consiguieron a las 24 horas de maceración. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por PUECH, J.L. y col. (1984) y LAFONT, J. y col. (1973), en los que detectan una disminución en el pH de los aguardientes de Cognac a medida que transcurren los años de crianza, alcanzando los niveles más bajos a los 50 años.

Esto es lo que se representa en la figura N°92, es decir, la evolución del pH en estas muestras en función del tiempo que dura el proceso de maceración.

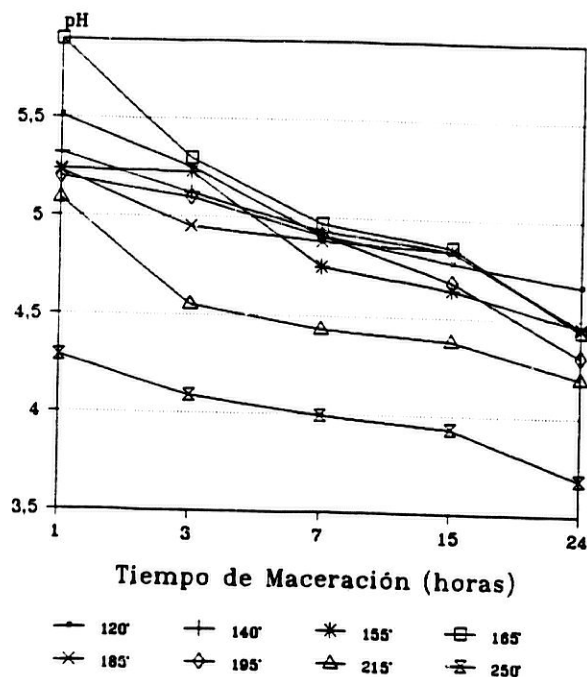


FIGURA N°92: Evolución del pH en macerados de madera de roble tratada a diferentes temperaturas, en función del tiempo de maceración empleado.

Por lo que respecta al estudio del pH y su evolución en función de la T^a de quemado y de los tiempos de maceración, se observa que para un mismo tiempo de maceración, el pH tiende a disminuir a medida que aumenta la temperatura de tratamiento de la madera. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos en el apartado III.3.1.C.1, en el que se veía que al aumentar la T^a disminuía el pH. En el caso de estos macerados los pH más bajos también se obtuvieron para las muestras preparadas con madera tratada a 250°C , independientemente del tiempo de maceración que se considere.

En la figura N°93 puede apreciarse la evolución que sufre el pH en muestras de aguardiente maceradas durante diversos períodos de tiempo con madera de roble tratada a diferentes temperaturas.

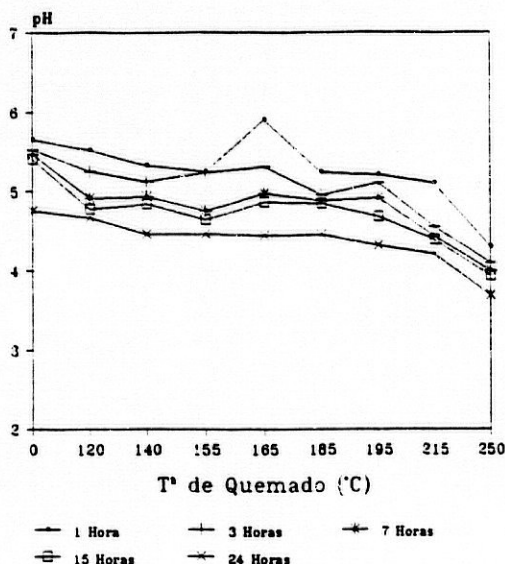


FIGURA N°93: Evolución del pH en muestras de aguardientes macerados durante diversos períodos de tiempo con madera de roble tratada a diferentes temperaturas.

C.2.- Acidez Total

Resultados y discusión

Tras la determinación de la acidez total en los macerados preparados por nosotros, los resultados obtenidos, son los que se detallan en la siguiente tabla. La técnica analítica que se ha seguido para la acidez total, es la detallada en el apartado III.3.1.C.2.

Tª Quemado (°C)	TIEMPO DE MACERACIÓN DINÁMICA (Horas)				
	1 h	3 h	7 h	15 h	24 h
0°	76.8	72.0	52.8	67.2	93.6
120°	57.6	62.4	91.2	98.4	100.8
140°	67.2	81.6	81.6	91.2	96.0
155°	57.6	62.4	96.0	96.0	100.8
165°	57.6	69.6	79.2	84.0	91.2
185°	52.8	57.6	69.6	84.0	96.0
195°	43.2	62.4	72.0	81.6	84.0
215°	38.4	57.6	79.2	86.4	91.2
250°	33.6	55.2	69.6	72.0	74.4

Resultados expresados en mg/l de ácido acético.

TABLA N°79: Evolución de la acidez total en los macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la T^a de tratamiento de la madera y del tiempo de maceración.

Los resultados obtenidos de acidez total para las 45 muestras analizadas, han estado comprendidos entre 33.6 mg/l y 100.8 mg/l.

En la tabla anterior puede observarse como estas muestras sufren un aumento en su acidez total a medida que aumenta el tiempo de maceración, con independencia de la temperatura a la que se ha sometido la madera. De hecho, en todas las series de macerados preparados con madera de roble tratada a distintas temperaturas, los valores más altos de acidez total, la presentaron aquellas muestras maceradas durante un período de 24 horas. Esto está en concordancia con las observaciones realizadas por PUECH, J. L. y col (1984), y NOMDEDEU, L. y col. (1988) en las que se pone de manifiesto un aumento de la acidez total a medida que aumenta el tiempo de permanencia de los aguardientes y vinos en los barriles de roble.

En la figura N°94 se representa la evolución de la acidez total en las muestras analizadas, en función del tiempo de contacto entre el aguardiente y la madera.

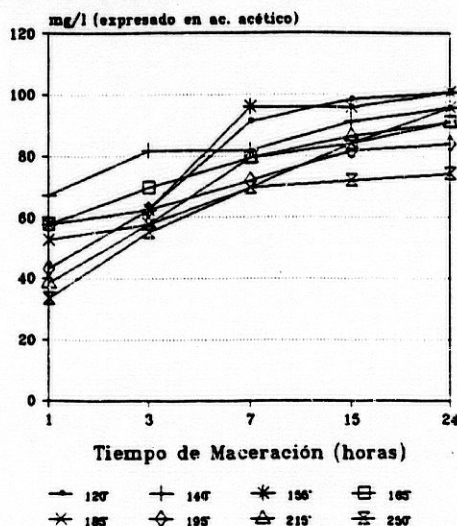


FIGURA N°94: Evolución de la acidez total en macerados de madera de roble tratada a diferentes temperaturas, en función del tiempo de maceración empleado.

En cuanto a las modificaciones que sufren estos aguardientes en función de la temperatura de quemado y del tiempo de maceración, puede pensarse que el comportamiento es algo irregular. Sin embargo, se observa que en principio, al someter a la madera a la acción del calor, se produce un ascenso en la acidez total, lo que podría estar motivado por la extracción que el aguardiente realiza sobre la madera de compuestos de carácter ácido presentes en la misma. Sin embargo, a partir de una determinada T^a de tratamiento de la madera, que suele oscilar entre 120°C y 155°C, se aprecia una clara tendencia decreciente respecto a este parámetro, lo cual está de acuerdo con las observaciones realizadas en el apartado III.3.1. C.2, en la que se detectaba una ligera disminución de la acidez total a medida que aumenta la T^a de quemado de la madera. De hecho, los valores más bajos de acidez total fueron para aquellas muestras preparadas con madera tratada a 250°C, independientemente del tiempo de maceración considerado. En el caso de estos macerados, los valores más altos de acidez total se obtuvieron para las muestras maceradas durante 24 horas.

En la figura N°95 puede apreciarse la evolución que sufre la acidez total en las muestras de aguardiente maceradas durante diversos períodos de tiempo con madera de roble tratada a diferentes temperaturas.

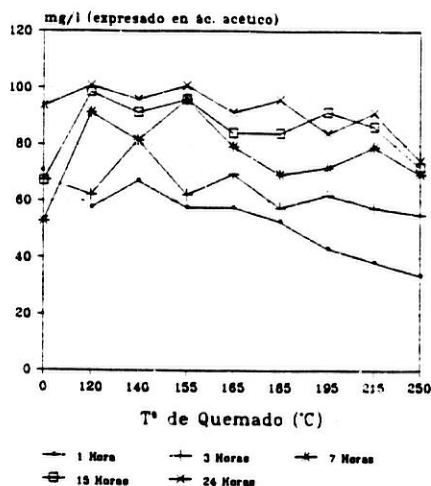


FIGURA N°95: Evolución de la acidez total en muestras de aguardientes macerados durante diversos períodos de tiempo con madera de roble tratada a diferentes temperaturas.

C.3.- Acidez Fija

Resultados y discusión

La técnica analítica empleada para la determinación de la acidez fija, es la que se comentó en el apartado III.3.1. C.3.

Tras el análisis de las muestras y la determinación de la acidez fija en estas muestras, los resultados obtenidos se recogen en la tabla N°80.

TIEMPO DE MACERACIÓN DINÁMICA (Horas)					
Tª Quemado (°C)	1 h	3 h	7 h	15 h	24 h
0°	43.2	48.0	33.6	52.8	57.6
120°	48.0	57.6	74.4	76.8	81.6
140°	48.0	57.6	57.6	62.4	69.6
155°	52.8	52.8	64.8	67.8	79.2
165°	43.2	50.4	57.6	64.8	72.0
185°	33.6	36.0	55.2	57.6	69.6
195°	24.0	38.4	43.2	50.4	60.0
215°	19.2	26.4	36.0	40.8	57.6
250°	7.2	9.6	16.8	19.2	28.8

Resultados expresados en mg/l de ácido acético.

TABLA N°80: Evolución de la acidez fija en los macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la Tª de tratamiento de la madera y del tiempo de maceración.

Los valores de acidez fija para el conjunto de las muestras analizadas, han oscilado entre 7.2 mg/l y 81.6 mg/l expresados como ácido acético.

Como puede observarse en la tabla anteriormente expuesta, y como ocurría en el caso de la acidez total, se aprecia un ascenso en los valores de acidez fija conforme aumenta el tiempo de maceración. Esto ocurre para todas las series de macerados, sea cual sea la temperatura a la que se ha sometido la madera. Los períodos de 24 horas de maceración son los que proporcionan aguardientes con una acidez fija más alta. Según LAFONT, J. (1971), este aumento en la acidez fija de los aguardientes a lo largo del tiempo de crianza, puede deberse a la progresiva extracción que sufre la madera de materias tanoides y otros compuestos de carácter ácido presentes en la misma. Estos resultados también coinciden con los aportados por LAFONT, J. y col (1973) y PUECH, J.L. y col (1984), en los que detectan una mayor acidez fija en aquellos aguardientes que habían permanecido durante un mayor espacio de tiempo en el interior de la barrica.

En la figura N°96 se representa la evolución de la acidez fija en las muestras analizadas, en función del tiempo de contacto entre el aguardiente y la madera.

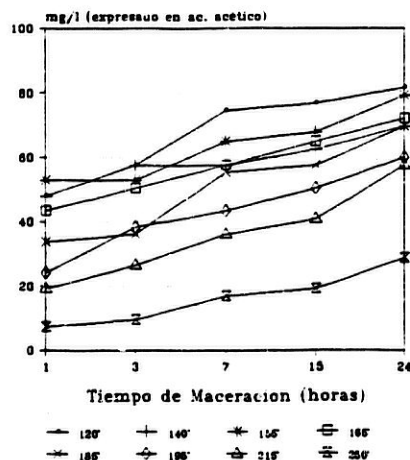


FIGURA N°96: Evolución de la acidez fija en macerados de madera de roble tratada a diferentes temperaturas, en función del tiempo de maceración empleado.

Con respecto a las variaciones en la acidez fija en estos macerados, en función de la temperatura a la que se trató la madera y del tiempo que permanecieron en maceración, puede apreciarse que la tendencia es mucho más clara que en el caso de la acidez total, puesto que no se producen unas fluctuaciones tan marcadas, si bien es cierto que a grandes rasgos coinciden con la tendencia que presentaba el citado parámetro. Es decir, la aplicación de calor sobre la madera de roble empleada, lleva asociado un ascenso en la acidez fija de los aguardientes. Sin embargo, y como ocurría en el caso de la acidez total, al aumentar la Tª por encima de los 120° y 155° C, se produce una caída progresiva en este parámetro, alcanzando sus valores más bajos en aquellas muestras preparadas con madera tratada a 250° C, para cualquier tiempo de maceración considerado.

Este comportamiento, que coincide con el observado en el apartado III.3.1. C.2., puede estar motivado por la degradación de la madera y sus componentes de carácter ácido, debido al tratamiento térmico al que se sometió la madera. De igual manera, esto está en consonancia con lo observado en el estudio del ácido gálico, el cual sufría una caída importante en su concentración cuando la Tª de tratamiento de la madera era superior a los 155° o 165° C.

En la figura N°97 puede apreciarse la evolución que sufre la acidez fija en las muestras de aguardiente maceradas durante diversos períodos de tiempo con madera de roble tratada a diferentes temperaturas.

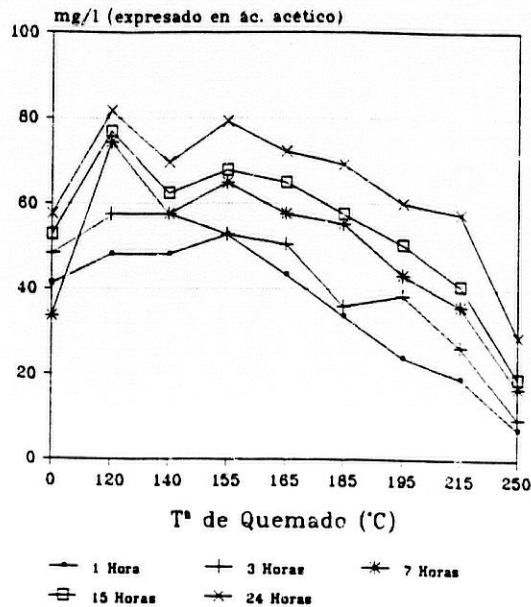


FIGURA N°97: Evolución de la acidez fija en muestras de aguardientes macerados durante diversos períodos de tiempo con madera de roble tratada a diferentes temperaturas.

C.4.- Acidez Volátil

Resultados y discusión

La técnica analítica empleada para la determinación de la acidez volátil, es la misma que se siguió en el apartado III.3.1.C.4.

Tras la determinación de la acidez volátil en los macerados preparados por nosotros, los resultados obtenidos, son los que se detallan en la siguiente tabla (TABLA 82).

Los resultados obtenidos de acidez volátil para las 45 muestras analizadas, han estado comprendidos entre 4.8 mg/l y 52.8 mg/l.

En la tabla 82 puede apreciarse el aumento que se produce en los valores de la acidez volátil al aumentar el tiempo de maceración, lo cual está de acuerdo en principio con los resultados aportados por diversos autores (PUECH, J.L. y col 1984); LAFONT, J. y col. 1973). Sin embargo, en el caso de la acidez volátil el comportamiento observado, difiere sensiblemente al de los anteriores parámetros estudiados (acidez total y fija). En efecto, en este caso y para todas las series de macerados (preparados con madera tratada a distintas temperaturas), independientemente de la temperatura de tratamiento empleada, aunque sufren inicialmente un aumento a medida que el tiempo de maceración es mayor, llega un momento a partir del cual, se aprecia una disminución en los valores de este parámetro. De hecho, la mayor acidez volátil la presentan las muestras que se sometieron a 15 horas de maceración. Por encima de este tiempo, se produce una ligera caída. De todas formas, puede decirse que la tendencia general es la de aumentar la acidez volátil con el tiempo de maceración. Según LAFONT, J. (1971) el aumento en los ácidos volátiles en los aguardientes sometidos a envejecimiento en barriles de roble, puede deberse a la oxidación que sufre el etanol durante este proceso de crianza.

Tª Quemado (°C)	TIEMPO DE MACERACIÓN DINÁMICA (Horas)				
	1 h	3 h	7 h	15 h	24 h
0°	33.6	24.0	19.2	14.4	36.0
120°	9.6	4.8	16.8	21.6	19.2
140°	19.2	24.0	24.0	28.8	26.4
155°	4.8	9.6	31.2	28.2	21.6
165°	14.4	19.2	21.6	19.2	19.2
185°	19.2	21.6	14.4	26.4	26.4
195°	19.2	24.0	28.8	31.2	24.0
215°	19.2	31.2	43.2	45.6	33.6
250°	26.4	45.6	52.8	52.8	45.6

Resultados expresados en mg/l de ácido acético.

TABLA N°82: Evolución de la acidez volátil en los macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la Tª de tratamiento de la madera y del tiempo de maceración.

En la figura N°98 se representa la evolución de la acidez volátil en las muestras analizadas, en función del tiempo de contacto entre el aguardiente y la madera.

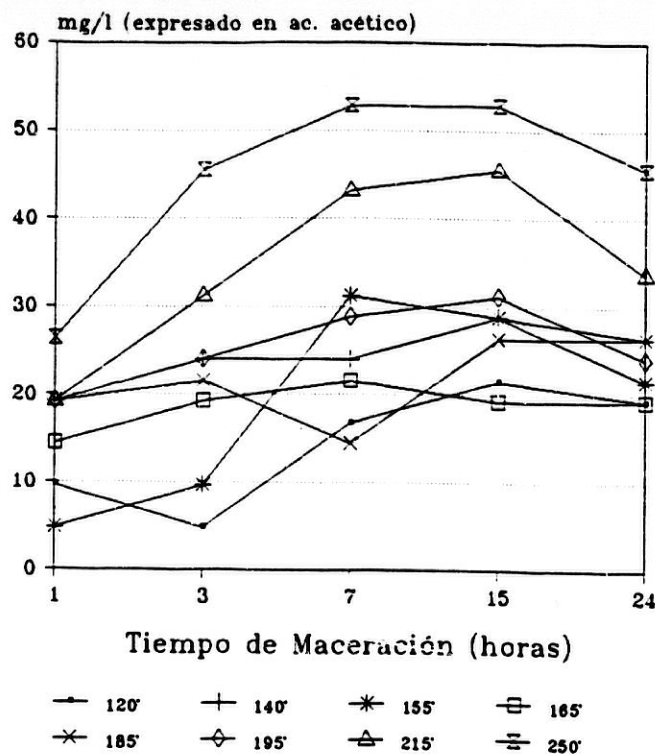


FIGURA N°98: Evolución de la acidez volátil en macerados de madera de roble tratada a diferentes temperaturas, en función del tiempo de maceración empleado.

En cuanto a las variaciones que sufren estos aguardientes en función de la temperatura de quemado y del tiempo de maceración, pueden distinguirse dos zonas de diferente comportamiento: La primera, engloba tanto al grupo de macerados que se prepararon con madera no tratada térmicamente como a los preparados con madera quemada a temperaturas iguales o inferiores a 165 °C. En estos, puede apreciarse que en líneas generales, el comportamiento es bastante irregular, pues se producen ascensos y descensos alternativos en la acidez volátil a temperaturas crecientes, no siguiendo pues, una tendencia clara. La segunda, abarca a los macerados preparados con madera tratada a temperaturas de 185 °C y superiores, en los que se aprecia un claro ascenso en los valores de

la acidez volátil. De hecho, al aumentar la temperatura de quemado de la madera, aumenta este parámetro en los aguardientes estudiados, alcanzando el máximo valor en aquellas muestras preparadas con madera tratada a 250 °C, sea cual sea el tiempo de maceración que se considere. De cualquier manera, la tendencia general que presentan estas muestras, es a aumentar la acidez volátil al aumentar la T° de quemado de la madera.

Esto último, está en la línea de lo observado en el apartado III.3.1. C.4. Este fenómeno, como ya se comentó, puede deberse a la formación de ácido acético como producto secundario de la degradación térmica de la madera, formada tras la hidrólisis de los xilanos.

En la figura N°99 puede apreciarse la evolución que sufre la acidez volátil en las muestras de aguardiente maceradas durante diversos períodos de tiempo con madera de roble tratada a diferentes temperaturas.

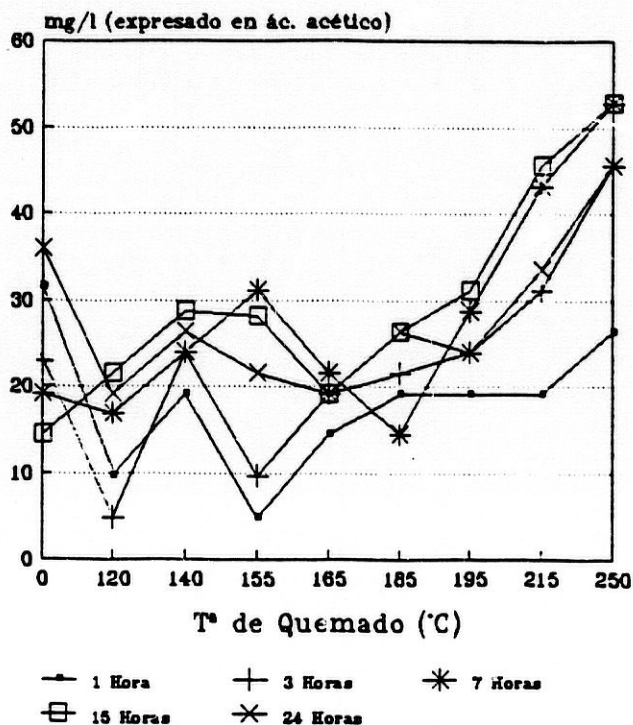


FIGURA N°: Evolución de la acidez volátil en muestras de aguardientes macerados durante diversos períodos de tiempo con madera de roble tratada a diferentes temperaturas.

D.- SOLIDOS SOLUBLES: EXTRACTO SECO, AZUCARES REDUCTORES, SACAROSA

D.1.- Extracto o Residuo Seco

Resultados y discusión

Tras la determinación del residuo seco en los macerados preparados por nosotros, los resultados obtenidos, son los que se detallan en la siguiente tabla. La técnica analítica que se ha seguido para esta determinación, es la detallada en el apartado III.3.1. D.1.

Los valores de residuo seco en el conjunto de las muestras analizadas, han oscilado entre 0.024 y 0.820 g/l. Como puede observarse en la tabla expuesta a continuación, se produce un ascenso en los valores que presenta el residuo seco a medida que aumenta el tiempo de maceración. Esto ocurre para todas las series de macerados, sea cual sea la temperatura a la que se ha sometido la madera. Los aguardientes obtenidos tras períodos de maceración de 24 horas, son los que presentan unos valores más altos de residuo seco. Esto puede explicarse porque el aguardiente realiza la extracción de una gran cantidad de compuestos durante su contacto con la madera (lignina, taninos y derivados, etc.) (LAFONT, J. 1971). Cuanto más se prolongue este período de contacto entre la madera y la mezcla hidroalcohólica, mayor serán los fenómenos extractivos, y por tanto mayor el residuo seco. A conclusiones similares llegaron PUECH, J.L. y col (1984) y PUECH, J.L. (1987), los cuales observaron que los aguardientes que han sufrido un envejecimiento más prolongado, presentan un extracto seco mayor que los que fueron envejecidos durante un período de tiempo más corto. Por otra parte, la mayor o menor extracción que se produzca sobre la madera, también dependerá del empleo de barriles nuevos o usados (PUECH, J.L. 1988).

Tª Quemado (°C)	TIEMPO DE MACERACIÓN DINÁMICA (Horas)				
	1 h	3 h	7 h	15 h	24 h
0°	0.508	0.562	0.616	0.640	0.680
120°	0.528	0.644	0.704	0.776	0.820
140°	0.540	0.635	0.632	0.728	0.804
155°	0.564	0.632	0.728	0.728	0.740
165°	0.436	0.552	0.608	0.624	0.704
185°	0.372	0.428	0.484	0.576	0.700
195°	0.368	0.460	0.468	0.496	0.604
215°	0.220	0.316	0.568	0.568	0.584
250°	0.024	0.156	0.220	0.232	0.264

TABLA N°83: Evolución del residuo seco en los macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la Tª de tratamiento de la madera y del tiempo de maceración (resultados expresados en g/l).

En la figura N°100 se representa la evolución del residuo seco en las muestras analizadas, en función del tiempo de contacto entre el aguardiente y la madera.

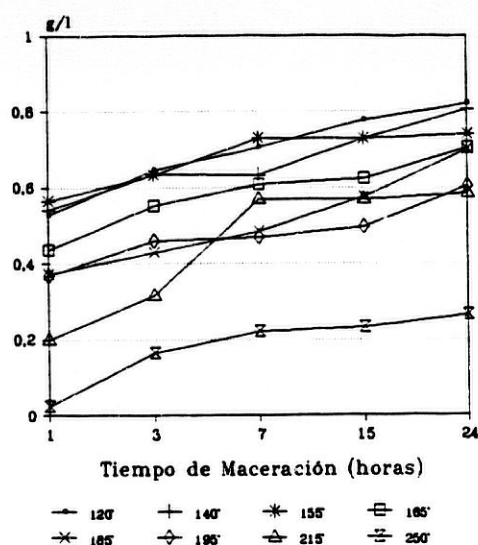


FIGURA N°100: Evolución del residuo seco en macerados de madera de roble tratada a diferentes temperaturas, en función del tiempo de maceración empleado.

Por lo que se refiere a las variaciones en el residuo seco en estos macerados, en función de la temperatura de tratamiento de la madera y del tiempo que permaneció en maceración con el aguardiente, puede apreciarse que la tendencia general es a disminuir el residuo seco de los macerados a medida que aumenta la temperatura a la que se sometió esta. En principio, y a temperaturas bajas de tratamiento, se produce un aumento en este parámetro para todos los tiempos de maceración considerados. Pero cuando este tratamiento térmico alcanza temperaturas superiores a los 155 C, se produce en la mayoría de las muestras una sensible disminución en cuanto al contenido en residuo seco, dándose una brusca caída entre los 195 C y 215 C. Los valores más bajos respecto a este parámetro los presentaron las muestras preparadas con madera quemada a 250 C, debido posiblemente a que a esta Tª la madera sufre una degradación excesiva, llegando casi a la calcinación, por lo que gran parte de las materias extraíbles, son también destruidas. Esto coincide para todos los tiempos de maceración estudiados, con los resultados obtenidos en el apartado III.3.1. D.1. En la figura N°101 puede apreciarse la evolución que sufre el residuo seco en las muestras de aguardiente maceradas durante diversos períodos de tiempo con madera de roble tratada a diferentes temperaturas.

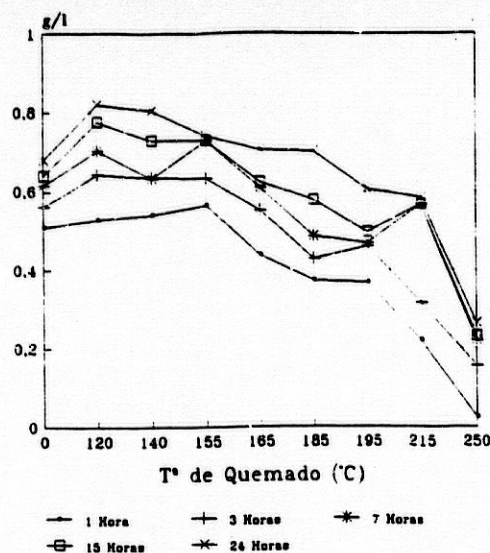


FIGURA Nº101: Evolución del residuo seco en muestras de aguardientes macerados durante diversos períodos de tiempo con madera de roble tratada a diferentes temperaturas.

D.2.- Azúcares Reductores

Resultados y discusión

La técnica analítica empleada para la determinación de los azúcares reductores, es la misma que se siguió en el apartado III.3.1. D.2.

Tras la determinación de los azúcares reductores en estos macerados objeto de nuestro estudio, los resultados obtenidos han sido negativos.

Como ya se comentó, la presencia de azúcares reductores en brandies, tiene fundamentalmente su origen en la adición que sufren estos aguardientes de soluciones de caramelo o de azúcar invertido con objeto de mejorar las características organolépticas de los mismos. De hecho, la legislación española (B.O.E. 218, 1974; B.O.E. de 13 de noviembre 1974) autoriza su empleo, con estos fines.

Sin embargo, según LAFONT, J. (1971) y LAFONT, J. y col. (1973) en los aguardientes sometidos a envejecimiento en barriles de roble podría tener lugar la aparición de azúcares como consecuencia de la hidrólisis de las hemicelulosas de la madera. Sin embargo, este aporte debe de ser muy pequeño.

Estos macerados preparados por nosotros, no han sufrido adición de ninguno de estos edulcorantes, por lo que para la totalidad de las muestras analizadas, no pudo detectarse la presencia de azúcares con carácter reductor, dando por tanto negativa esta reacción. Estos resultados coinciden con los obtenidos en el apartado III.3.1.D.2.

D.3.- Sacarosa

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos tras la determinación de sacarosa en los macerados estudiados por nosotros, se recogen en la siguiente tabla. La técnica empleada fue la misma que se utilizó en el apartado III.3.1. D.3.

La sacarosa, del mismo modo que las soluciones de glucosa y el caramelo, se emplean en estas bebidas para mejorar las características organolépticas de los aguardientes, estando además permitida su adición por la legislación española (B.O.E. 218, 1974).

Al igual que en el caso de los azúcares reductores, esta reacción ha dado negativa para todos los macerados estudiados, ya que no se les ha adicionado sacarosa en su preparación, al igual que ocurría en el apartado III.3.1.D.3.

E.- COMPONENTES VOLÁTILES: ALDEHIDOS Y ESTERES

E.1.- Aldehidos

Resultados y discusión

Tras llevar a cabo la determinación de los aldehidos en los 45 macerados objeto de nuestro estudio, los resultados obtenidos aparecen reflejados en la tabla Nº86. La técnica empleada en la misma que se utilizó en el epígrafe referido a determinación de aldehidos en el apartado III.3.1. E.1.

TIEMPO DE MACERACIÓN DINÁMICA (Horas)					
Tª Quemado (°C)	1 h	3 h	7 h	15 h	24 h
0°	0	0	0	0	0.825
120°	0	0	0.275	0.275	0.6875
140°	2.3375	3.7125	3.9875	4.2625	5.0835
155°	1.5125	3.7125	4.6750	4.8125	5.0875
165°	1.6500	1.6500	3.8500	4.9500	5.5000
185°	1.2375	1.3750	1.3750	1.6500	2.4750
195°	0.2750	2.2000	2.4750	2.4750	2.7500
215°	0	0.1375	0.4125	0.4125	0.6875
250°	1.2375	1.5125	1.7875	2.3375	2.6125

Resultados expresados en mg de acetaldehído/100 ml de EtOH puro.

TABLA N°86: Evolución de los aldehídos en los macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la Tª de tratamiento de la madera y del tiempo de maceración.

El contenido en aldehídos (expresados como acetaldehído) para las 45 muestras analizadas, han estado comprendidos entre 0 mg/100 ml de etanol puro y 5.5000 mg/100 ml de etanol puro.

Como puede apreciarse en la tabla anteriormente expuesta, se produce un ascenso en el contenido en aldehídos en estos macerados a medida que aumenta el tiempo de maceración. Esto ocurre para todas las series de macerados preparados, independientemente de la temperatura de tratamiento de la madera. De hecho, los aguardientes obtenidos tras períodos de maceración de 24 horas, son los que presentan un mayor contenido en aldehídos.

Según LAFONT, J. (1971), el aumento en la concentración en aldehídos en los aguardientes durante el tiempo de crianza, se debe fundamentalmente a los procesos de oxidación que sufre el etanol. Otros autores (VIVAS, N. y col. 1991; VIVAS, N. y col. 1993) sostienen que tras la disminución en la cantidad de oxígeno que normalmente se encuentra en disolución en estos vinos y aguardientes, se detecta una producción más o menos importante de acetaldehído en este tipo de bebidas.

Por otro lado, los resultados encontrados para estas muestras, están en la misma línea de los obtenidos por PUECH, J.L. y col (1984) y LAFONT, J. y col. (1973), los cuales detectan una mayor concentración de acetaldehído en los aguardientes de cognac a medida que el tiempo de envejecimiento es mayor.

En la figura N°102 se muestra la evolución del contenido en aldehídos en las muestras analizadas, en función del tiempo de contacto entre el aguardiente y la madera.

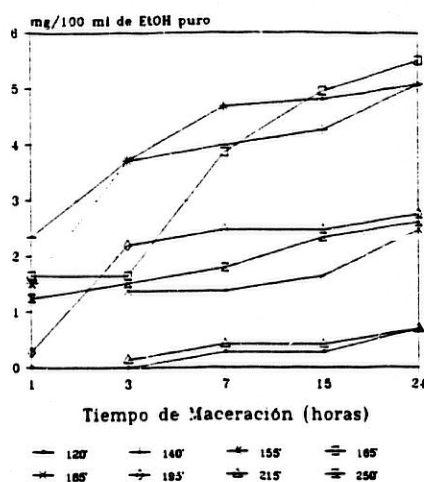


FIGURA N°102: Evolución de los aldehídos en macerados de madera de roble tratada a diferentes temperaturas, en función del tiempo de maceración empleado.

En cuanto a las modificaciones que sufren estos aguardientes en función de la temperatura de quemado y del tiempo de maceración, podemos apreciar que el comportamiento que presentan es irregular, y sobre todo en aquellos macerados obtenidos tras maceración durante una hora de la madera tratada a distintas temperaturas, en aguardiente de vino.

Pero en general, en estas muestras, se produce en principio un fuerte aumento en el contenido en aldehídos al tratar la madera la madera por encima de los 120 °C. Esta tendencia al aumento, se mantiene hasta los 155 °C o 165 °C. Sin embargo, a temperaturas superiores, se observa una fuerte caída en este parámetro, llegando a obtener los valores más bajos cuando las temperaturas de tratamiento están próximas a los 215 °C. Estos resultados coinciden con los obtenidos en el apartado III.4.1.E.2., en el que se comprobó que la Tª en la que se obtenía un mayor contenido en acetaldehído, era a los 155 °C.

Según GLORIES, Y. (1989), los fenómenos oxidativos ligados a la conservación de vinos y aguardientes en barriles de roble, son bastante complejos, y dependen de una gran cantidad de factores como la porosidad de la madera, origen y secado de la misma, espesor de las duelas que componen la barrica, evaporación que se produce, efecto de los trasiegos, etc. Pero además de estos, este autor resalta la importancia de los taninos de la madera en el desarrollo de ciertas reacciones de oxidación. Así pues, comenta que la presencia del ácido gálico y digálico juegan una importante misión en la oxidación de determinados compuestos, favoreciendo por tanto, la formación de acetaldehído.

Esto puede explicar en gran medida que en nuestras muestras, aquellas que se prepararon con madera tratada entre 155 °C y 165 °C sean las que presenten una mayor concentración en acetaldehído, pues a estas mismas temperaturas eran en las que el ácido gálico se encontraba en mayor cantidad (en los macerados), sufriendo una caída cuando la Tª de tratamiento de la madera asciende a 185 °C y superiores. Esto es lo mismo que le ocurre a estos macerados en cuanto al contenido en aldehídos.

En la figura N°103 puede apreciarse la evolución que sufre el contenido en aldehídos las muestras de aguardiente maceradas durante diversos períodos de tiempo con madera de roble tratada a diferentes temperaturas.

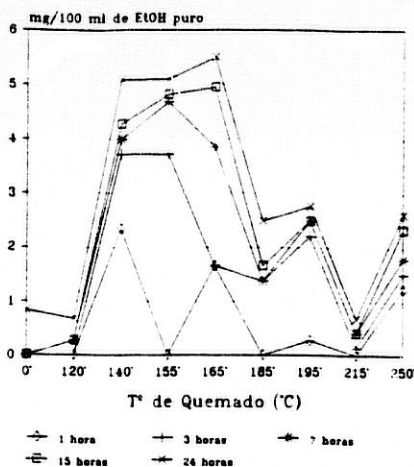


FIGURA N°103: Evolución del contenido en aldehídos en muestras de aguardientes macerados durante diversos períodos de tiempo con madera de roble tratada a diferentes temperaturas.

E.2.- Esteres

Resultados y discusión

La técnica analítica que se ha utilizado en la determinación de los ésteres, es la misma que se siguió en el apartado III.3.1. E.2.

Tras la determinación de los ésteres en estos macerados objeto de nuestro estudio, los resultados obtenidos, son los que se detallan en la siguiente tabla (TABLA 87).

La concentración en ésteres (expresados como acetato de etilo) para el conjunto de las muestras analizadas, han oscilado entre 4.8580 mg/100 ml de etanol puro y 19.4096 mg/100 ml de etanol puro.

Como se observa en la tabla anterior, para todas las series de macerados preparados, independientemente de la temperatura a la que se trató la madera, se produce un aumento en el contenido en ésteres a medida que aumenta el tiempo de contacto entre la madera de roble y el aguardiente. Es decir, existe una tendencia a aumentar el contenido en ésteres al aumentar el tiempo de contacto entre la madera y el aguardiente.

Estos resultados están de acuerdo en principio con los aportados por LAFONT, J. y col. (1973) y PUECH, J.L. y col. (1984), los cuales detectan un aumento en acetato de etilo a lo largo del tiempo de envejecimiento. Sin embargo, estos mismos autores constatan una caída en las concentraciones en cuanto al contenido en ésteres etílicos totales de ácidos grasos, debido probablemente a una evaporación de los compuestos más volátiles.

Tª Quemado (°C)	TIEMPO DE MACERACIÓN DINÁMICA (Horas)				
	1 h	3 h	7 h	15 h	24 h
0°			4.8580	9.3354	13.2532
120°		9.8951	13.2532	14.3725	14.3725
140°	6.5370	7.6564	8.7757	12.6935	17.1709
155°	9.8751	11.0145	11.5741	12.1338	16.0516
165°	8.2161	8.757	9.3354	12.6935	19.4096
185°	9.3354	10.4548	11.0145	17.1709	18.2903
195°	6.5370	11.0145	11.5741	12.6935	16.0516
215°	5.9774	11.0145	13.2532	15.4919	16.0516
250°	14.3725	16.0516	18.8499	19.4096	19.4096

Resultados expresados en mg de acetato de etilo/100 ml de EtOH puro.

TABLA N°87: Evolución de los ésteres en los macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la Tª de tratamiento de la madera y del tiempo de maceración.

Por otra parte, la evolución de los ésteres a lo largo del tiempo en las muestras preparadas por nosotros, se ajusta al mecanismo de transformación del etanol propuesto por REAZIN, G.H. (1981). Según este, el etanol sufre una serie de oxidaciones que conducen a la formación de acetaldehído primero y ácido acético en segundo lugar. Este último, tras reaccionar de nuevo con el etanol presente en el medio, dará lugar a la formación del acetato de etilo.

En la figura N°104 se representa la evolución en cuanto al contenido es ésteres de las muestras analizadas, en función del tiempo de contacto entre el aguardiente y la madera.

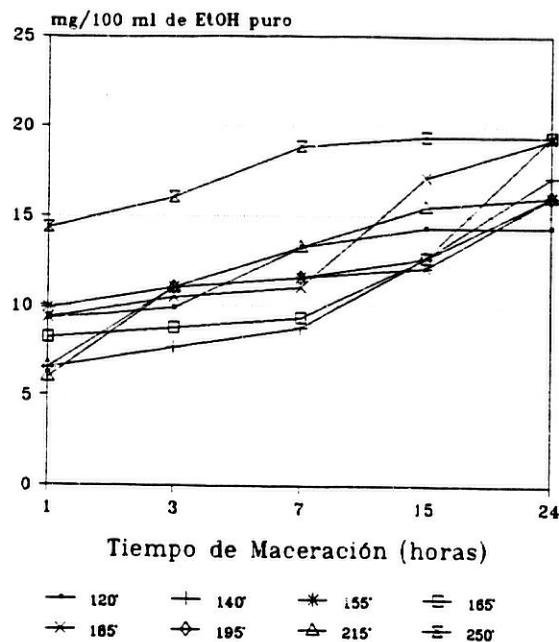


FIGURA N°104: Evolución de los ésteres en macerados de madera de roble tratada a diferentes temperaturas, en función del tiempo de maceración empleado.

En cuanto a las variaciones en el contenido en ésteres de estas muestras en función de la Tª de tratamiento de la madera y del tiempo durante el que se prolongó la maceración, puede observarse que existe una tendencia general a aumentar este parámetro a medida que la temperatura de tratamiento de la madera es mayor. De hecho, al comparar cualquier serie de muestras preparadas con madera tratada térmicamente con la serie de macerados obtenidos a partir de madera no sometida a dicho tratamiento, puede comprobarse que existe un aumento en este tipo de compuestos de los primeros con respecto a los segundos.

Sin embargo, el comportamiento es bastante irregular con respecto a las temperaturas, pues presentan ascensos y descensos en el contenido en ésteres al ir aumentando la intensidad de este tratamiento. En lo que si coinciden la mayoría de las series obtenidas por maceración durante diversos períodos de tiempo, es que a partir de los 185 o 195 °C se produce un aumento en la cantidad de ésteres presentes en estos macerados, que llega a su máximo en aquellos obtenidos con madera que fue sometida a una T^a de 250 °C. Esto coincide básicamente, y para todos los tiempos de maceración estudiados, con los resultados obtenidos en el apartado III.3.1.E.2.

En la siguiente figura puede apreciarse las modificaciones en cuanto al contenido en ésteres que sufren las muestras de aguardiente maceradas durante diversos períodos de tiempo con madera de roble tratada a diferentes temperaturas.

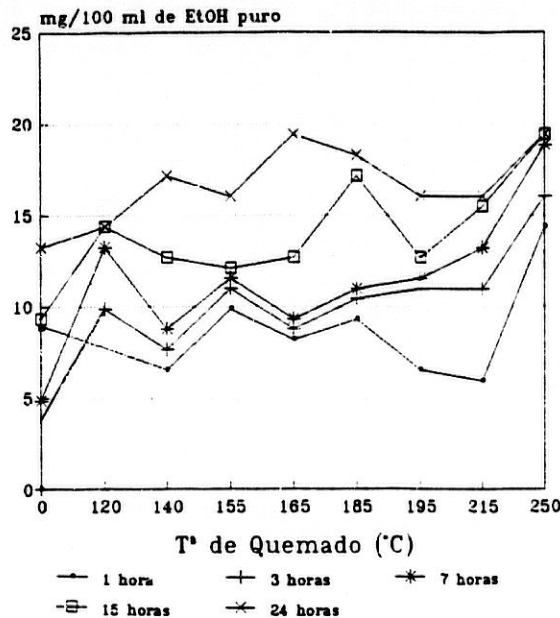


FIGURA N°105: Evolución del contenido en ésteres en las muestras de aguardientes macerados durante diversos períodos de tiempo con madera de roble tratada a diferentes temperaturas.

F.- MATERIAS TÁNICAS

Resultados y discusión

Tras llevar a cabo la reacción de materias tánicas en los 45 macerados objeto de nuestro estudio, los resultados obtenidos aparecen reflejados en la tabla N°88. La técnica empleada en la misma que se usó en el epígrafe referido a materias tánicas del apartado III.3.1.F.

T ^a Quemado (°C)	TIEMPO DE MACERACIÓN DINÁMICA (Horas)				
	1 h	3 h	7 h	15 h	24 h
0°	+	+	+	+	+
120°	+	+	+	+	+
140°	+	+	+	+	+
155°	+	+	+	+	+
165°	+	+	+	+	+
185°	+	+	+	+	+
195°	+	+	+	+	+
215°	+	+	+	+	+
250°	-	-	-	-	-

TABLA N°88: Reacción de materias tánicas en los macerados de madera de roble en aguardiente de vino en función de la T^a de tratamiento de la madera y del tiempo de maceración.

Como puede apreciarse, prácticamente todas las muestras dan positiva la reacción de las materias tánicas, a excepción de las que se prepararon con madera tratada a 250 C. Para estas últimas, sea cual sea el tiempo de maceración, esta reacción continua dando negativa, lo cual coincide con lo observado con anterioridad (en apartados anteriores) y confirma esa destrucción excesiva de la madera tratada a temperaturas excesivamente altas y en las que se inicia una carbonización de dicha madera.

IV. - CONCLUSIONES

- 1.- La C.L.A.E. mediante inyección directa de la muestra, es una técnica eficaz, sencilla y rápida para determinar compuestos fenólicos (vainillina, syringaldehído y ácido gálico en brandies. Al no existir en la legislación española una técnica de determinación de dichos compuestos, se propone la misma para el análisis de este tipo de bebidas.
- 2.- La concentración de aldehídos benzoicos (vainillina y syringaldehído) en los brandies comerciales analizados, es mayor en los que fueron envejecidos por el sistema estático o tradicional que en los que lo fueron por el sistema dinámico o de criaderas-soleras.
- 3.- La concentración de ácido gálico en los brandies envejecidos tradicionalmente, son en general superiores a las encontradas en los madurados por soleras.
- 4.- La relación syringaldehído/vainillina y ácido gálico/vainillina en los brandies comerciales estudiados, ha sido superior a la unidad en la mayoría de los que habían sufrido envejecimiento tradicional, no ocurriendo lo mismo para los envejecidos por soleras.
- 5.- El empleo de las virutas de roble de unas determinadas características, y en condiciones experimentales fijas, permite reproducir el proceso de envejecimiento de los brandies.
- 6.- Las concentraciones de vainillina y syringaldehído en los brandies sometidos a este sistema de envejecimiento alternativo, están condicionadas de un modo decisivo por el tratamiento térmico previo al que se haya sometido la madera empleada.
- 7.- Maderas tratadas a temperaturas elevadas, proporcionan brandies con alto contenido en vainillina y syringaldehído y con bajas concentraciones en ácido gálico. La relación syringaldehído/vainillina es superior a la unidad.
- 8.- Las relaciones syringaldehído/vainillina y ácido gálico/vainillina en brandies envejecidos siguiendo el sistema de crianza alternativo, no puede considerarse como marcadores de envejecimiento, ya que depende del grado de termólisis de la madera de roble utilizada.
- 9.- Con respecto a los parámetros físico-químicos estudiados en los brandies comerciales, no existen diferencias significativas, según el tipo de envejecimiento seguido. Solo residuo seco y azúcares reductores presentan valores más altos en los brandies envejecidos por soleras.
- 10.- En los brandies envejecidos mediante esta técnica alternativa, se produce una disminución a medida que aumenta el tiempo de maceración en el pH, mientras que en el resto de los parámetros se produce un ascenso.
- 11.- En los brandies sometidos al proceso de envejecimiento alternativo, hay una serie de parámetros físico-químicos que aumentan a medida que asciende la T^a de quemado de la madera (acidez volátil y ésteres), al mismo tiempo que disminuyen los valores de pH, acidez total, fija y aldehídos.
- 12.- En los brandies sometidos al proceso de envejecimiento alternativo preparados con madera tratada a temperaturas superiores a 250 °C, la reacción de las materias tánicas es negativa.

V. - BIBLIOGRAFIA

- .- ALLAN, G. 1971. Lignins: Occurrence, Formation and Reactions. SARKANEN, K.; LUDWIG, L. Wiley-Intersciences Ed. New-York. 165p.
- .- ALLAN, G. y MATTILA. 1971. High energy degradation in lignins: Occurrence formation and reactions. SARKANEN, K.; LUDWIG, L.: 575-596. Wiley-Intersciences Ed. New-York.
- .- AMERICAN SOCIETY OF BREWING CHEMISTS. Report of Subcommittee on Instrumentation. Proc. 1973. p. 169.
- .- ANONIMO. 1988. Sa Majesté Le Bois. Viti, N°125, octubre, 25-36.
- .- ANONIMO. L'Armagnac. Ed. SOPEXA España y Bureau National Interprofessionnel de l'Armagnac.
- .- AMERINE, M.A.; OUGH, C.S. 1976. "Análisis de vinos y de mostos". Ed. ACRIBIA. Zaragoza.
- .- AMERINE, M.A.; OUGH, C.S. 1974. Vine and must analysis. Ed. J. Wiley and Sons, Inc.
- .- ARTAJONA SERRANO, J. 1991. Caracterización del roble según su origen y grado de tostado mediante la utilización de GC y HPLC. Viticultura-Enología profesional 14: 62-71.
- .- ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS, 1980, 9052.
- .- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. 1970. 1980. 1990. "Official Methods of Analysis". Virginia. USA.
- .- BALDWIN, S.; BLACK, R.A.; ANDREASEN, A.A.; ADAMS, S.L. 1967. Aromatic congener formation in maturation of alcoholic distilled. Agric. Food. Chem. 15, n°3: 381-385.
- .- BALLESTA, L.; OLEA SERRANO, M.R.; GARCIA-VILLANOVA, R. 1980. Estudio espectrofotométrico de acetaldehído-semicarbazona y su aplicación a la determinación de acetaldehído en vinos. Anales de Bromatología. XXXII: 361-374.
- .- BARCELO COLL, J. y col. 1992. Fisiología Vegetal. Ediciones Pirámide S.A. Madrid, Pg 35-39.
- .- BARNOUD, F. 1980. La cellulose, in les polymères végétaux et alimentaires non azotés. MONTIES, B. Bordas Ed. Paris: 66,86. 345 p.
- .- BARREIRO, E. 1954. Estudio analítico de los vinos del Valle Miñor (Pontevedra). Anales de Bromatología. VI: 31-38.
- .- BEAULIEU, M. 1987. Cognac y Armagnac. Enciclopedia del Vino.... Editorial Orbis S.A. Barcelona.
- .- BELLANATO, J.; BRAVO-ABAD, F. 1988. Análisis de componentes del brady por espectroscopía infraroja. Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment, 28 (3): 379-394
- .- BERTRAND, A. 1989. Rôle of the continuous distillation process on the quality of Armagnac. Distill. Beverage Flavour. 97-115.
- .- BERTRAND, A.; SALAGOITI-AUGUSTE, M.H. 1981. Dosage des acides-phenols dans les vins par chromatographie liquide a haute-pression. Ann. Fals. Exp. Chim. 74, N°793: 17-28.
- .- BERTUCCIOLI, M. y VIANI, R. 1976. Red wine aroma: Identification of headspace constituents. J. Sci. Food Agric. 27: 1035-1038.
- .- BIERMANN, C.S.; Mc GINNIS, G.; SCHULTZ, T.P. 1987. Scanning electron microscopy of mixed hardwoods subjected to various pretreatment process. J. Agric. Food Chem. 35: 713-716.
- .- BLACK, R.A., ROSEN, A.A. y ADAMS, S.H. 1953. The chromatographic separation of hardwood extractive components giving color reaction with phloroglucinol. J. Am. Chem. Soc., 75: 5344-5346.

- .- **BOIDRON, J.N.; CHATONNET, P.; PONS, M.** 1988. Influence du bois sur certaines substances odorantes des vins. *Conn. Vigne Vin*, 22: 275-294.
- .- **BOURGOIS, J.; GUYONNET, R.** 1988. Characterization and analysis of torrefied wood. *Wood Sci. Technol.* 22: 143-155.
- .- **BRAVO ABAD, F.; PEREZ RODRIGUEZ, L.** 1985. Muestras comerciales de brandy y coñac. Alcoholes superiores y espectro de absorción ultravioleta. *Alimentaria*, 22 (6): 89-100.
- .- **BREDENBERG, J.B.; HUUSKA, M.; VUORI, A.** 1987. Latest advances in thermal and catalytic reaction of the ether bond in coal and related model compounds. In: Volborth, A. Ed., *Coal Science and Chemistry*, Elsevier Publ., Amsterdam, Oxford, New-York, Tokyo, 1-30.
- .- **BRICOUT, J.** 1971. Analyse de quelques constituants dérivés du chêne dans les vieilles eaux-de-vie d'Armagnac. *Ann. Technol. Agric.*, 20, n°3: 217-223.
- .- **BROWN, S.A.** 1985. Recent advances in the biosynthesis of coumarins. In "The biochemistry of Plant Phenolics" (Ann. Proc. Phytochem. Soc. Europ. VAN SUMERE C.F. et LEA P.J. ed. 25: 257-270.
- .- **CABEZUDO, M.D; GOROSTIZA, E.F.; LLAGUDO, C.** 1974. Estudio de la composición de destilados vínicos mediante CGL y análisis sensorial. *Rev. Agroquímica y Tecnología de Alimentos*. 14, n°2.
- .- **CANTAGREL, R.; VIDAL, J.P.** 1991. Connaissance analytique des spiritueux possibilites de caracterisation de leur origine. Datos no publicados.
- .- **CANTAGREL, R. ; VIDAL, J.P.; BOULESTEIX, J.M.** 1992. Le dosage de quelques composés phenoliques (aldehydes aromatiques et acides phenols) dans les eaux-de-vie de Cognac en fûts de chêne par chromatographie en phase liquide haute performance (H.P.L.C.). O.I.V. F.V. N° 906.1875/090791.
- .- **CARBALLIDO, A.; VALDEHITA, M.T.; SANCHEZ MORON, A.** 1974. Métodos espectrofotométricos aplicados a la determinación de azúcares en alimentos. *Anales de Bromatología*. XXVI-3: 263-28.
- .- **CASARES, R.; OLMEDO, R.G.** 1949. Estudio analítico de algunos coñacs españoles. *Anales de Bromatología*. I: 31-56
- .- **CASARES, R.; CASARES, E.** 1952. Constantes analíticas de los brandies de la zona de Montilla-Moriles. *Anal. de Bromatología*, IV: 397-402.
- .- **CAUMEIL, M.** 1983. Le cognac. Pour la science: 48-56.
- .- **CENTRO DE INVESTIGACION DEL CONTROL DE LA CALIDAD** del Ministerio de Sanidad y Consumo 1985. Análisis de alimentos: Métodos Oficiales y Recomendados. Secretaría General Técnica. Servicio de Publicaciones.
- .- **CERNUDA, E.** 1968. Características de los vinos tintos de origen Alicante. Campaña 1967-68. *Anales de Bromatología*. XX: 385-412.
- .- **CODONY SALCEDO, R.; GOMEZ PIÑOL, J.M.; MARTI PALLARES, M.** 1985. Métodos analíticos para la determinación de azúcares: Su aplicación a mostos. *Alimentaria*, 161: 83-88.
- .- **CHATONNET, P.** 1989. Sélection et préparation des bois destinés à l'élevage des vins de qualité. *Revue des oenologues*, 52: 21-25.
- .- **CHATONNET, P. y BOIDRON, J.N.** 1989. Influence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique. 1ª Partie: Definition des paramètres thermiques de la chauffe des fûts en tonnellerie. *Conn. Vigne Vin*, 23: 1-11.
- .- **CHATONNET, P.; BOIDRON, J.N.; PONS, M.** 1989. Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique. 2ª partie: Évolution de certains composés en fonction de l'intensité de brûlage. *Connaissance de la vigne et du vin*. 23, N°4: 223-250.
- .- **CHEN, C-L. y CHANG, H.M.** 1985. Chemistry of lignia biodegradation. In "Biosynthesis and biodegradation of wood component": 535-556. HIGUCHI ED. Academic Press pub.679 p.
- .- **CHEN, C.L.** 1970. Constituents of *Quercus rubra*. *Phytochemistry*, 9: 1149.

- DANIEL, G. y NILSSON, T. 1986. Ultrastructural observation of wood degrading erosion bacteria. I.R.G. Wood Preservation Pub., IRG/WP/1283, 28p. IRG pub STOCKHOLM.
- DECRETO 2484/1974 de de agosto, por el que se aprueba la Reglamentación Especial para la Elaboración, Circulación y Comercio del Brandy. B.O.E. N°218 de septiembre 1974.
- DECRETO 2484/1974 de de agosto, por el que se aprueba la Reglamentación Especial para la Elaboración, Circulación y Comercio del Brandy. Corrección de errores. B.O.E. de 13 de noviembre de 1974.
- DEIBNER, L. 1976. Essai de classification internationale des eaux-de-vie d'origine vinicole. Industries alimentaires et agricoles, 11: 1346-1350.
- DELGADO, C. 1987. El libro de los aguardientes y licores. Alianza Editorial.
- DELGADO, T.; GOMEZ-CORDOVÉS, C. 1987. Teneur des brandies commerciaux espagnols en aldehydes et en acides phenoliques. Cahier Scientifique, R.F.O.E. N°107: 39-43.
- DPTO. TECNICO DE TONELERIA MAGREÑAN. 1993. El secado del roble. VitiVinicultura. N°5-6. Pg 67.
- DE SMEDT, P. y LIDDLE, P. 1978. Identification of 1,1-diethoxy propa-2-one in spirit aged in wood. Am. J. Enol. Vitic. 29, 4: 286-288.
- DEYMIÉ, B.; MULTON, J.L.; SIMON, D. 1981. De contrôle dans les industries agroalimentaires. 4. Analyse des constituants alimentaires. Technique & Documentation. Paris.
- DIEZ, J.; CELA, B.; PEREZ-BUSTAMANTE, J.A. 1982. Estudios analíticos previos acerca de la evolución de los componentes del aroma del brandy jerezano. II Jornadas Universitarias sobre el Jerez: 425-43.
- DRAWERT, F. y RAPP, A. 1965. Zeitschrift für Lebensmittelluntersuchung und Fordchung Ban, 126: 406-409.
- DUBOIS, P. 1989. Apport du fût de chêne neuf à l'arôme des vins. Rev. Fr. Oenol. 120: 19-24.
- DUBOIS, P.; BRULE, G.; ILLIC, M. 1971. Étude des phénols volatils de deux vins rouges. Ann. Technol. Agric., 20, 131-139.
- DUBOIS, P. y DEKIMPE, J. 1982. Constituants volatils odorants des vins de Bourgogne élevés en fûts de chêne. Rev. Fr. Oenol., 88: 51-53.
- EGOROV, I.A.; PISARNITSKII, A.F.; EGOFAROVA, R.KH.; MNDZHOYAN, E.L. 1981. Production of an accelerating agent for aging brady spirits from oakwood. Recogido C.A. 190324V, 94.
- EGOROV, J.A.; BORISOVA, N.B. 1957. Aldéhydes aromatiques de l'alcool de cognac. Biokhimiya vinodeliya (Bioch. Vinif.), n° 5: 27-37. (En ruso).
- EHRNROOTH, E.M.L. 1984. The swelling of dried and never dried acid chlorite delignified fibers. Svensk Papperst, 12: 74-77.
- ENCICLOPEDIA UNIVERSAL ESPASA CALPE. Tonelería. Tomo 62. Pg 688-689.
- ESPIL, L.; PEYNAUD, E. 1936. Bull. Soc. Chim., 3: 2324. Citado por RIBEREAU-GAYON, J. y col. 1972. Tratado de enología. Ciencias y técnicas del vino. Tomo I. Análisis y control de los vinos. Ed. Hemisferio Sur S.A. (1980). Buenos Aires.
- FAIX, O. 1976. Das Papier, 3: V1-V9.
- FENGEL, D. y WEGENER, G. 1984. "Wood: Chemistry, ultrastructure reactions": 319-344. Gruyter Ed. 613p.
- FENNER, R.; LEPHARDT, J.O. 1981. Examination of the thermal decomposition of kraft pine lignin by Fournier transform infrared evolved gas analysis. J. Agric. Food. Chem. 29: 846-849.
- FERNANDEZ DE BOBADILLA, V. 1990. El Brandy de Jerez. CRYSESA. Madrid.

- FEUILLAT, M. 1982. L'élevage des vins de Bourgogne en fûts de chêne. *Revue Franç. Oenol.* 88: 17-29.
- FEUILLAT, M.; HUBER, F.; KELLER, R. 1993. La porosité du bois de chêne utilisé en tonellerie. Relation avec la variabilité de quelques caractéristiques physiques et anatomiques du bois. 1993. *Revue Française d'Oenologie. Cahier Scientifique, N°142*: 5-19.
- FIDDLER, W.; DOER, R.C.; WASSERMAN, A.E. 1970. Composition of an Ether-soluble Fraction of a liquid smoke solution. *J. Agric. Food Chem.*, 18, n°2 :310-312.
- FREUDENBERG, K. 1968. The constitutions of lignin in "Constitutions and biosynthesis of lignin": 64-122. FREUDENBERG, K. NEISH, A.C. Ed., Springer Vlg pub. 129p.
- GARCIA SANCHEZ, F.; CARNERO RUIZ, C; MARQUEZ GOMEZ, J.C.; HERNANDEZ LOPEZ, M. ; HEREDIA BAYONA, A. 1990. Simultaneous determination of vanillin and syringaldehyde in rum by derivative spectrophotometry. *Analyst*, 115: 1121-1123.
- GEORGE, H. 1989. *Elaboración Artesanal de licores*. Ed. Acribia, Zaragoza.
- GILLES, R. 1932. *Ann. Falsif. Fraudes*, 25, 146. citado por RIBEREAU-GAYON, J. y col. 1972. *Tratado de enología. Ciencias y técnicas del vino. Tomo I. Análisis y control de los vinos*. Ed. Hemisferio Sur S.A. (1980). Buenos Aires.
- GLORIES, Y. 1989. Phénomènes oxydatifs liés a la conservation sous bois. *Connais. Vigne et Vin. Numéro especial*: 81-91.
- GLORIES, Y. 1987. Phénomènes oxydatifs liés à la conservation des vins sous bois, in "Le bois et la qualité des vins et des eaux-de-vie". Numéro spécial *Conn. Vigne Vin*: 70-75.
- GODED, A.; MUR, A. 1964. *Técnicas modernas aplicadas al análisis de los vinos*. Editorial Dossat. Madrid.
- GOLA, G. y col. 1965. *Tratado de Botánica*. Ed.Labor, 1965, 168-175.
- GORING, D.A.I. 1963. Thermal softening of lignin, hemicellulose and cellulose. *Pulp. Paper Mag.Can.* 64: 517-527.
- GRAILLE, J. 1985. Les divers aspects du stokage et du vieillissement du Cognac. *Rev. Fr. Oenol.* 25, N° 99: 73-79.
- GREAVES, H. 1970. The effect of some wood inhabiting bacteria on the permeability of *Eucaliptus regnans* and *Pinus radiata* sapwood and heartwood. *Holzforschung*. 24: 6-14.
- GROSH, W. 1982. Lipid degradation products and flavour, in "Food Flavours". MORTON, I.D.; MACLEOD, A.J. Part.A: 325-398. Elsevier Scientific Ed. New-York, 473p.
- GUYMON, J.F.; CROWELL, E.A. 1972. GC-Separated brandy components derived from french and american oaks. *Am. J. Enol. Viticult.* 23, N°3: 114-120.
- GUYMON, J.F.; CROWELL, E.A. 1968. Separaton of vanillin, syringaldehyde and other aromatic compounds in the extracts of french and american oak woods by brandy and aqueous alcohol solutions. *Qual. Plant. Material veget.* 12, n°1-4: 320-333.
- HASLAM, E. 1979. Vegetables tannins. *Biochemistry of plant phenoliques*. 475-523.
- HALSAM, E. y LILLEY, T.H. 1985. New polyphenols from old tannins in "The Biochemistry of Plant Phenolics" (*Ann. Proc. Phytochem. Soc. Europ. VANSUMERE C.F. et LEA P.J. Ed.*), 25, 237-256.
- HARDY, F.M. 1969. Studies on vanillic, syringic and ferulic acids in aged brandies. M.S. Thesis. Univ. Of California.
- HATWAY, D.E. 1962. The lignans in "Wood extractives". HILLIS, W.E., 159-190, Academic Press, New-York, 512p.
- HODGE, J.E. 1967. Origin of flavour in foods. Nonenzymic browning reactions, in "Chemistry and physiology of flavours". SCHULTZ, H.W.; DAY, E.A.; LIBBEY, L.M. AVI Publishing co. Westport, CT. 465-491.

- HURREL, R.F. 1982. Maillard reaction in "Food Flavours". MORTON, I.D.; MACLEOD, A.J. Part.A. 399-438. Elsevier Scientific Ed. New-York, 473 p.
- INQUIBERT, M.H., 1978. Elaboration traditionnelle d'un fût en tonnellerie. Etude de la sélection et du séchage des merrams de chêne: Leur incidence sur un millésime médocain. Mémoire Diplôme National d'Oenologue, Université de Bordeaux-II.
- INSTITUTO DE RACIONALIZACION Y NORMALIZACION DEL TRABAJO. Una Norma Española, UNE 33-107-74.
- INSTITUTO DE RACIONALIZACION Y NORMALIZACION DEL TRABAJO. Una Norma Española, UNE 33-106-74.
- INSTITUTO DE RACIONALIZACION Y NORMALIZACION DEL TRABAJO. Una Norma Española, UNE 33-112-75.
- INSTITUTO DE RACIONALIZACION Y NORMALIZACION DEL TRABAJO. Una Norma Española, UNE 33-111-77.
- JAULMES, P. 1955 La mesure de l'acidité total des vins. Annal des Falsifications et des Fraudes, 556.
- JINDRA, J.A. ; GALLANDER, J.F. 1987. Effect of American and French oak barrels on the phenolic composition and sensory quality of Seyval blanc wines. Am. J. Enol. Vitic. 38: 133-138.
- JOHNSON, H. 1986. El Vino. Atlas mundial de vinos y licores. Ed. Blume. Barcelona.
- JOSEPH, E.; MARCHE, M. 1973. Rôle du bois dans le vieillissement du cognac. Le Paysan, n°659: 650-661.
- JOSEPH, E.; MARCHE, M. 1972. Contribution a l'étude du vieillissement du Cognac. Connaissance Vigne Vin, 6, N°3: 373-330.
- JOUIN, D.; TOLLIER, M.T.; MONTIES, B. 1987. Lignification of oakwood -l-lignine déterminations in sapwood and heartwood. Cell.Chem Technol.
- JOUMIER, J.F. 1988. Dossier vieillissement des eaux-de-vie. Une attitude dynamique face au stockage. Revue Le Paysan. N° 848. Octobre: 27-33
- JOURET, C.; PUECH, J.L. 1975. Importance de la lignine dans le vieillissement des rhums. Ann. Thecnol. Agric. 24 (3-4): 325-333.
- KATO, K. 1967. Pyrolysis of cellulose. Pat III. Comparative studies of volatile compounds from pyrolyses of cellulose and its related compounds. Agr. Biol. Chem. 31: 657-663.
- KELLER, R. 1987 Différentes variétés de chênes et leur répartition dans le monde. Connaissance Vigne Vin. 21, n°3: 191-229.
- KRATZL, L.; KISSER, W.; GRATZL, J.; SILBERNAGEL, H. 1959. Der β -guajacylâther des Guajacylglycerins, seine Umwandlung in Coniferaldehyde und verschiedene andere Aryl-ptropan derivative. Monatsch. Chem., 90: 771-782.
- KROLENKO, V.L.; SAMAMENKO, N.I.; KETRAR, P.M.; RUSSU, G.I.; KHILKOV, B.M.; BAEV, O.M.; CHERNETSKII, S.A. 1981. Aging of brandy spirits. Otkrytiya. Izobret. Prom. Obraztsy. Tovarnye Znaki. 47: 123-124. Recogido C.A. 241208t, 96, 1982.
- KWASNIK, J.; ZIOBROWSKY, J. 1984. Effect of magnetic field, acoustic and ultrasonic waves on the maturation of a wine distillate. Langago weoclavin. 225: 165-179. Recogido C.A. 193311n, 92, 1984.
- LABORDE, J.L. 1987. Contribution à l'étude des phénomènes d'oxydation dans les vins rouges. Rôle joué par l'anhydride sulfureux. Thèse de doctorat de 3^e cycle. Université de Bordeaux II.
- LAFONT, J. 1971. Problèmes actuels technologie et de vieillissement des eaux-de-vie de vin et de marc de raisin. Bulletin O.I.V. N° 482: 339-359.
- LAFONT, J.; COUILLAUD, P.; GAY-BELLILE, F. 1973. Le Cognac, sa distillation. Ed. J.B. Baillière.

- LAGE-YUSTY, M.A.; GARCIA JARES, C.M.; SIMAL LOZANO, J.; ALVAREZ PIÑEIRO, M.E. 1989. Método gas cromatográfico rápido para la evaluación directa de etanol y glicerina en vinos. *Anales de Bromatología*. XLI-2: 375-381.
- LAPIERRE, C.; MONTIES, B.; VASSAL-GONTHIER, A.; DWORKIN, A. 1986. Differential calorimetric study of pine and poplar lignins between 300 and 525 K. *Journal of Applied Polymer Science*, 32: 4561-4572.
- LAPIERRE, C.; ROLANDO, C.; MONTIES, B. 1983. Characterization of poplar lignins acidolysis products: Capillary gas-liquid and liquid-liquid chromatography of monomeric compounds. *Holzforschung*, 37: 189-198.
- LARREA REDONDO, A. 1983. *Enología Básica*. Ed. AEDOS, Pg: 185-191.
- LAURENT, L. 1933. Alger, Cité d'après Bull. Off. Intern. Vin (1955), 28, N° 287: 117. Citado por RIBEREAU-GAYON, J. y col. 1972. *Tratado de enología. Ciencias y técnicas del vino. Tomo I. Análisis y control de los vinos*. Ed. Hemisferio Sur S.A. (1980). Buenos Aires.
- LINDSAY, S. 1987. *High performance liquid chromatography*. Ed. Kealy D. and ACEOI., London.
- LÓPEZ GONZÁLEZ, A. 1964. Contribución al estudio analítico de los coñacs, rones y whiskys del mercado español. *Anales de Bromatología*, XVI: 125-210.
- LOPEZ ROMASANTA, F. 1990. Valores medios de once componentes de las holandas españolas, en el periodo 192-1985. *Aliment. Equip. Technol. II*: 87-90).
- LUJAN, N. 1985. *El libro del brandy y de los destilados*. 1ª Ed. Editorial Laia, S.A. Barcelona.
- LYNBCHENKOV, P.P.; ODARCHENKO, V.; KATRYUKHIN, B.A.; OLARU, K.N.; POFIS, D.M. 1988. Enrichment of Cognac with tannins. *Pishch. Prom-st.* 11: 33-34.
- MAGA, J.A. 1987. The flavour chemistry of wood smoke. *Wood Reviews International*, 3: 139-183.
- MAGA, J.A. 1989. The contribution of wood to the flavor of alcoholic beverages. *Food Reviews International*, 5: 39-99.
- MAGA, J.A. 1989. Formation and extraction of cis and trans β -méthyl- γ -octalactone from *Quercus alba*, in "Distilled beverages flavour: Recent developments". PIGOTT, J.R. and PATERSON, A. Ed., Chichester. Ellis Horwood Ltd: 171-176.
- MARCHE, M. y JOSEPH, E. 1975. Étude théorique sur le Cognac, sa composition et son vieillissement naturel en fûts de chêne. *Rev. Franç. Oenol.* 57.
- MARCHE, M.; JOSEPH, E. 1985. Étude théorique sur le Cognac, sa composition et son vieillissement naturel en fût de chêne. *Rev. Fr. Oenol.*, 57: 1-106.
- MARCHE, M.; JOSEPH, E.; GOIZET, A.; AUDEBERT, J. 1975. Étude théoriques sur le cognac et son vieillissement en fûts de chêne. *Rev. Franç. Oenologie*. N°57: 1-17.
- MARECA CORTÉS, I. 1983. *Origen, composición y evolución del vino*. Editorial Alhambra. Madrid.
- MARSAL, F.; SARRE, C.; DUBOURDIEU, D.; BOIDRON, J.N. 1988. Rôle de la levure dans la transformation des certains constituants volatils du bois de chêne au cours de l'élaboration des vins blancs secs. *Conn. Vigne Vin*, 22: 33-38.
- MARSTELLER, B. 1992. *Guía del Cognac*. Ed. Centro de Información del Cognac. Barcelona.
- MARTIN, A.; LUNA DEL CASTILLO, J. *Bioestadística para ciencias de la salud*. Ed. Noima, 3ª ed. Madrid.
- MASUDA, M. y NISHIMURA, K. 1971. Branched nonalactones from some *Quercus* species. *Phytochemistry*, 10: 1401-1402.
- MELCHER, B. 1947. *Trav. Chim. Alim. Hyg (Suisse)*, 38, 299, et 1948 *Bull. Off. Intern. Vin*, 21, N° 209, 73, citado por RIBEREAU-GAYON, J. y col. 1972. *Tratado de enología. Ciencias y técnicas del vino. Tomo I. Análisis y control de los vinos*. Ed. Hemisferio Sur S.A. (1980). Buenos Aires.

- .- MISHIMURA, K.; ONISHI, M.; MASUDA, M.; KOGA, K.; MATSUYAMA, R. 1983. Reaction of wood components during maturation, in "Flavour of distilled beverages: Origin and developmen". PIGOTT, J.R. Ed., Ellis Horwood, Chichester, 241-255.
- .- MISKOV, O.; BOURZEIX, M. 1970. Utilisation de la chromatographie en couche mince pour l'étude de la diffusion et de l'évolution de constituants du bois de chêne dans les eaux-de-vie. C.R. VI^e Symp. Intern. Chromatog. électrophorèse. Bruxelles: 488-492.
- .- MNDZHOYAN, E.L.; AKOPYAN, E.L.; AZARYAN, R.A.; SAAKIAN, A.S.; MINASYAN, G.A.; AKHNAZARYAN, F.A.; GERORKYAN, A.S.; PETROSYAN, M.A. 1990. Treatment of wood and its effect on brandy quality. Pishch. Prom-st. 11: 53-54.
- .- MNDZHOYAN, E.L.; AKOPYAN, E.L.; AKHNAZARYAN, F.A.; AREVSHATYAN, A.A.; GEVORKYAN, A.S.; SAAKIAN, A.S. 1989. Method of producing from oakwood and accelerating agent for maturing brandy spirits. Otkrytiya, Izobret, 14: 115.
- .- MCNTIES, B. 1985. Recent advances on lignin inhomogeneity in "The biochemistry of Plant Phenolics" (Ann. Proc. Phytochem. Soc. Europ. VAN SUMERE, C.F. et LEA, P.J. Ed.) 25: 161-181.
- .- MONTIES, B. 1987. Composition chimique des bois de chêne: Composés phénoliques, relations avec quelques propriétés physiques et chimiques susceptibles d'influencer la qualité des vins et des eaux-de-vie. Connaissance Vigne Vin, 21, n^o3: 169-190.
- .- MONTIES, M. 1980. Les lignines, in "Les polymères végétaux: Polymères pariétaux et alimentaires non azotés". MONTIES, B. Bordas Ed. Paris: 122-155, 345p.
- .- MORCK, R.; YASUDA, H.; KRINGSTADT, K.; HATAFAYAMA, H. 1986. Fractionation of kraft lignin by successive extraction with organic solvents. Holzforschung, 40: 51-60.
- .- MOURGUES, J.; JOURET, C.; MOUTOUNET, M. 1973. Détermination du taux d'oxygène dissous et du potentiel oxydo-réducteur des eaux-de-vie d'Armagnac au cours de leur maturation. Ann. Technol. Agric. INRA, 22, n^o2: 75-90.
- .- MOUSNIER, C. 1988. Dossier vieillissement des eaux-de-vie. Revue le Paysan. N^o 848: 22-37.
- .- MOUTOUNET, M.; RABIER, Ph.; PUECH, J.L.; VERETTE, E.; BARILLÈRE, J.M. 1989. Analysis by H.P.L.C. of extractable substances in oak wood. Application to a Chardonnay wine. Sciences des aliments, 9: 35-51.
- .- NABETA, K.; YONEKUBO, J.; MIYAKE, M. 1986. Analysis of volatile constituents of european and japanese oaks. Mokuzai Gakkaishi, 32: 921-927.
- .- NAUDIN, R. 1986. Conservation et élevage des vins: élevage des vins de Bourgogne en fûts de chêne; cas des vins blancs et rouges de garde. C.S.T. Session I.T.V. Institut Technique du vin publication, 17 pages.
- .- NAUDIN, R. 1986. Conservation et élevage des vins; élevage des vins de bourgogne en fûts de chêne. Rev. Fr. Oenol. n^o 41: 11-15.
- .- NILOV, V.I.; SKOURIKHIN, J.M. 1957. Madurations des alcools de cognac dans les récipients autres que les fûts de chêne. Ins. Recherches Sc. Vinil. Vit. "Magaratch", 6 (2): 41-50.
- .- NISHIMURA, K.; ONISHI, M.; MASUDA, M.; KOGA, K.; MATSUYAMA, R. 1983. Reaction of wood components during maturation, in "Flavour of distilled beverages: Origin and developmen". PIGOTT, J.R. Ed., Ellis Horwood, Chichester: 241-255.
- .- NIVAS, N.; GLORIES, Y. 1993. Sistema de secado de madera de roble para toneiería. VitiVinicultura. 1993. n^o5-6: 47-50.
- .- NOMDEDEU, L.; LEAUTE, R.; GRANDCHAMP, B.; BONNICHON, C.; LAURICHESSE, D.; TRICHET, P. 1988. Brûlage des barriques de chêne et qualité des vins de Médoc. Progrès Agricole et Viticole, 105, n^o22: 505-514.
- .- NOUGAR'ÉDE, A. 1969 Biologie Végétale I. Cytologie. Masson et C^{ie} Editeurs. 1969. Pg 471-475.

- NYKANEN, M.; SOUMALANEIN, H. 1983. Aroma of beer, wine and distilled alcoholic beverages. Reidel D. Publishing Co. 413p.
- OBST, J. y LANDUCCI, L.L. 1986. Quantitative ¹³C-NMR of lignins-methoxy: Aryl ration. *Holzforschung*, 40: 87-92.
- OGANEZOVA, I.L. 1978. Effect of the treatment of oak wood on the quality of brandy spirits. *Biokhim. Vinograde Vine*. 2:76-77.
- O.I.V. 1969. Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins. A10, 1-3; A4e, 29-31; A5,4.
- ORDEN de 31 de enero de 1977 de la Presidencia del Gobierno, por la que se establecen los Métodos Oficiales de Análisis de... y productos derivados de la uva (B.O.E. n° 175 de 23 de julio de 1977).
- ORDEN de la Presidencia del Gobierno, por la que se establecen los Métodos Oficiales de Análisis de... aguas y productos derivados de la uva (B.O.E. n° 208 de 29 de Agosto de 1979).
- ORDEN de 26 de abril de 1989 de la Junta de Andalucía, por la que se aprueba el Reglamento de la denominación específica de Brandy de Jerez. (B.O.J.A., n° 35, de 5 de mayo de 1989).
- ORDONEAU, CH. 1886. Étude sur le vieillissement des vins. *Bull. Soc. Chim.* 43:332.
- OTSUKA, K.; IMAI, S. 1964. Studies on the mechanism of aging of distilled liquors. Part 1. *Agric. Biol. Chem.* 28, N°6: 356-362.
- OTSUKA, K.; IMAI, S.; MORINAGE, K. 1965. Studies on the mechanism of aging of distilled liquors. *Agric. Biol. Chem.* 29, N°1: 27-31.
- OTSUKA, K.; SATO, K.; YAMASHITA, T. 1980. Structure of a precursor of β-methyl-γ-octalactone, in aging flavor compound of distilled liquors. *J. Ferm. Technol.*, 58: 395-398.
- OTSUKA, K.; ZENIBAYASHI, Y.; ITOH, M.; TOTSUKA, A. 1974. Presence and signifiante of diastereoisomers of β-methyl-γ-octalactone in aged distilled liquors. *Agric. Biol. Chem.*, 38: 485-490.
- PEARL, I.A.; BEYER, D.L.; JOHNSON, B.; WILKINSON, S. 1957. Alkaline hydrolysis of representative hardwoods. *TAPPI*, 40, 374-378.
- PERI, C.; POMPEI, C. 1971. *Amer. J. Enol. Viticult.* 22: 55-58.
- PEYMAUD, E. 1937. *Rev. Vitic.* 88 y 89. Citado por RIBEREAU-GAYON, J. y col. 1972. *Tratado de enología. Ciencias y técnicas del vino. Tomo I. Análisis y control de los vinos.* Ed. Hemisferio Sur S.A. (1980). Buenos Aires.
- PEYMAUD, E. 1937. *Ann Ferment.*, 3: 242. Citado por RIBEREAU-GAYON, J. y col. 1972. *Tratado de enología. Ciencias y técnicas del vino. Tomo I. Análisis y control de los vinos.* Ed. Hemisferio Sur S.A. (1980). Buenos Aires.
- PHILIPS, M.; GOSS, J.M. 1932. Chemistry of lignin, VII, Distillation of alkali lignin in reduced atmosphere of carbon dioxide. *Industrial and Ingeneering Chemistry*. 24: 1436-1441.
- POLO, M.C.; LLAGUNO, C. 1976. Estudio de la determinación de ésteres totales en alcoholes. *Anales de Bromatología XXVIII*: 441-450.
- POLUNIN, O. y WALTERS, M. 1989. *Guía de la Vegetación de Europa.* Ed. OMEGA S.A. Barcelona 1989. Pg 44-50.
- PONTALLIER, P., 1981. *Recherches sur les conditions d'élevage des vins rouges. Rôle des phénomènes oxydatifs.* Thèse doct-ing. Université Bordeaux II.
- PONTALIER, P. 1988. Sa majesté le bois. *Viti.* N° 125. Octubre: 33-36.
- PONTALLIER, P.; SALAGOITY-AUGUSTE, M.H.; RIBEREAU-GAYON, P. 1982. Intervention du bois de chêne dans l'évolution des vins rouges élevés en barriques. *Connaissance Vigne-Vin*, 16, N°1: 45-61..

- PROFUMO, A.; RIOLO, C.; PESAVENTO, M.; FRANCOLI, A. 1988. Evolution of the italian distillate "grappa" during aging in wood: A Gas Chromatographic and High Performance Liquid Chromatographic study. *Am. J. Enol. Vitic.* 39, N°4: 273-278.
- PUECH, J.L. 1978. Vieillessement des eaux-de-vie en fûts de chêne. Thèse de doctorat de spécialité. N° 2087. Université Paul-Sabatier de Toulouse.
- PUECH, J.L. 1981. Extraction and evolution of lignin products in armagnac aged in oak. *Am. J. Enol. Vitic.*, 32, n°2: 111-114.
- PUECH, J.L. 1984. Characteristics of oak wood and biochemical aspects of armagnac aging. *Am. J. Oenol. Vitic.*, 35: 77-81.
- PUECH, J.L. 1987. Apport du bois de chêne au cours du vieillissement des eaux-de-vie. *Connaissance Vigne-Vin*. N° spécial: 151-162.
- PUECH, J.L. 1987. Extraction of phenolic compounds from oak wood in model solutions and evolution of aromatic aldehydes in wines aged in oak-barrels. *Am. J. Enol. Vitic.* 38(3): 236-238.
- PUECH, J.L. 1988a. Étude des eaux-de vie d'Armagnac de type V.S.O.P. Datos no publicados.
- PUECH, J.L. 1988b. Phenolic compounds in oak wood extracts used in the ageing of brandies. *J. Sci. Food Agric.* 42: 165-172.
- PUECH, J.L. 1989. Evolution of oak wood lignin subjected to flash hydrolysis. *Holzforschung*, 43: 235-238.
- PUECH, J.L. y JOURET, C. 1982. Dosage des aldéhydes aromatiques des eaux-de-vie conservées en fûts de chêne: Détection d'adultération. *Ann. Fals. Exp. Chim.* 75, N° 805: 81-90.
- PUECH, J.L.; JOURET, C.; DEIBNER, L.; ALIBERT, G. 1977. Substances phénoliques des eaux de vie d'Armagnac et de rhum. *Industries Alimentaires et Agricoles*. 5: 483-493.
- PUECH, J.L.; JOURET, C.; DEIBNER, L. 1978. Substances phénoliques des eaux-de-vie d'Armagnac. III. Sur la présence des éthoxiles dans la lignine d'extraction et des produits de sa dégradation. *Industries Alimentaires et Agricoles*. I: 13-22.
- PUECH, J.L.; JOURET, C.; GOFFINET, B. 1985. Évolution des composés phénoliques du bois de chêne au cours de vieillissement de l'armagnac. *Sciences des Aliments*, 5: 379-391.
- PUECH, J.L.; LEAUTÉ, R.; CLOT, G.; NOMDEDEU, L.; MONDIÉS, H. 1984. Évolution de divers constituants volatils et phénoliques des eaux-de-vie de Cognac au cours de leur vieillissement. *Sciences des Aliments*. 4: 65-80.
- PUECH, J.L.; MOUTOUNET, M. 1988. Liquid chromatographic determination of scopoletin in hydroalcoholic extract of oak wood and in matured distilled alcoholic beverages. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 71, N°3: 512-514
- PUECH, J.L.; MOUTOUNET, M. 1992. Phenolic compounds in an ethanol-water extract of oak wood and in a brandy. *Lebensm. Wiss. u. Technol.* 25: 350-352.
- PUECH, J.L.; RABIER, P.; MOUTOUNET, M. 1988. Preparative separation by high-performance liquid chromatography of an extract of oak wood and determination of the composition of each fraction. *Journal of chromatography*, 457: 431-436.
- PUECH, J.L.; ROBERT, A.; RABIER, P.H.; MOUTOUNET, M. 1988. Caractéristiques et dégradation physico-chimique de la lignine du bois de chêne. *Bulletin de liaison*, N°14: 157-160.
- PUECH, J.L.; SARNI, F. 1990. Delignification of oak wood with and ethanol-water solution in a flow-through reactor. *Holzforschung*, 44: 367-371.
- PUECH, J.L.; VISOCKIS, R.J. 1986. Extraction et évolution des composés phénoliques du bois de chêne au cours du vieillissement des whiskies. *Lebensm. Wiss. Technol.* 19: 469-471.
- QUESADA GRANADOS, J. 1993. Determinación de furfural y 5-hidroximetilfurfural en aguardientes de vino y su relación con el proceso de envejecimiento en roble. Tesis doctoral. Universidad de Granada.

- RAVEN. EVERT. EiCHHORN. 1992. *Biología de las Plantas II*. Ed. REVERTE S.A. 1992. Pg. 450-470.
- REAZIN, G.H. 1981. Chemical mechanism of whiskey maturation. *Am. J. Enol. Vitic.* 32, N° 4: 283-289.
- REGLAMENTO (CEE) num. 2676/90 de la Comisión, de 17 de septiembre de 1990, por el que se determinan los métodos de análisis comunitarios aplicables en el sector del vino. ("DOCE" num L 272, de 3 de octubre de 1990, pág.1).
- REGLAMENTO (CEE) num. 2645/92 de la Comisión, de 11 de septiembre de 1992., que modifica el Reglamento (CEE) 2676/1990 por el que se determinan los métodos de análisis comunitarios aplicables en el sector del vino. ("DOCE" num L 266, de 12 de septiembre de 1992, pág.10).
- REIF, G. 1927. Ueber das Vorkommen von Vanillin im Weindistillat, Weinbrand und Weinbrandverschnitt *Zeitschr. F. Untersuchung der Lebensmittel*, 54: 90-103.
- RIBEREAU-GAYON, J. 1938. *Rev. Viticulture*, 88, 413.
- RIBEREAU-GAYON, J.; PEYNAUD, E.; SAUDRAUD, P.; RIBEREAU-GAYON, P. 1972. *Sciences et techniques du vin*. Tome I. Dunod Ed., Paris.
- RIBEREAU-GAYON, J.; PEYNAUD, E.; SAUDRAUD, P.; RIBEREAU-GAYON, P. 1972. *Tratado de enología. Ciencias y técnicas del vino*. Tomo I. Análisis y control de los vinos. Ed. Hemisferio Sur S.A. (1980). Buenos Aires.
- RIBEREAU-GAYON.; STONESTREET, E. 1966. Le dosage des taniins du vin rouge et détermination de leur structure. *Chem. Anal.* 48: 188-196.
- RODRIGREZ PROCOPIO, J.; HERNANDEZ HERNANDEZ, L.; PINILLA MACIAS, J.M. 1986. Determinación de acetaldehído en vinos por voltametría cíclica en electrodo rotatorio de disco de oro. *Química Analítica* 5, N° 2: 141-149.
- ROSEN, H.N. 1978. Interactions of alcohols and organic acids with wood. *Wood Science*, 10: 151-157.
- RUIZ HERNANDEZ, M. 1989. Sobre el roble y las barricas en la técnica del vino. 2ª Parte. *Viticultura/Enología Profesional*. n°4. Octubre/Diciembre: 45-51.
- RUIZ HERNANDEZ, M. 1994. *Crianza y envejecimiento del vino tinto*. Ed A. Madrid V. Madrid.
- SAKAKIBARA, A.; SASAYA, T.; MIKI, K ; TAKAHASHI, H. 1987. Lignans and BRAUN's lignin from softwood. *Holzforshung*, 41: 1-11.
- SALAGOITY-AUGUSTE, M.H. 1987. La scopoletine: Un marqueur de la conservation en fûts de chêne. *Connais. Vigne Vin*, 21 (2): 101-112.
- SALAGOITI AUGUSTE, M.H.; TRICARD, C.; SAUDRAUD, P. 1987. Dosage simultané des aldéhydes aromatiques et des coumarines par chromatographie liquide haute performance. Application aux vins et eaux-de-vie vieillis en fûts de chêne. *Journal of Chromatography*. 392: 379-387.
- SALO, P.; LETHONEN, M.; SUOMALAINEN, H. 1976. The developmen of flavour during ageing of alcoholic beverages, in "Proceedings 4th Nordic Symposium: Sensory properties of foods". The Swedish Food Institute SIK, Göteborg, Sweden: 87-108.
- SARKANEN, K. y LUDWIG, C.H. 1971. *Lignins: Occurence, formation, structure and reactions*. 916 p. Wiley. Interscience Pub.
- SARNI, F.; MOUTOUNNET, M.; PUECH, J.L.; RABIER, Ph. 1990. Effect of heat treatment of oak wood extractable compounds. *Holzforshung*. 44: 461-466.
- SASAKYAN, N.M.; EGOROV, J.A. 1951. Sur la nature des substances se formant pendant le processus de la maturation des alcools de cognac. *Doklady Ak. Naouk. (C.R. As. Sc.)*. 79, n°4. (En ruso).
- SASAKYAN, N.M.; EGOROV, J.A. 1953. Sur le chimime de la maturation des alcools de cognac. *Biokhimiya vinodeliya (Bioch. Vinif)*. Moscou, Ac. Sc. URSS éd. N°4 121-141.

- SCALABERT, A.; MONTIES, B.; DUPOUEY, J.L.; BECKER, M. 1986. Polyfenols extractibles du bois de chêne. Bull. Groupe Polyphénols, 13, 615-619.
- SCALABERT, A.; MONTIES, B.; JANIN, G. 1987. Comparaison de méthodes de dosage des tanins: application à des bois de différentes espèces. Actes du 2^o colloque Sciences et Industries du bois. T.II: 261-268.
- SCHUERCH, C. 1952. The solvent properties of liquids and their relation to the solubility and fractionation of lignin. J. Am. Chem. Soc., 74: 5061-5067.
- SEIKEL, M.K.; HOSTETTLER, F.D.; NIEMANN, G.J. 1971. Phenolics of Quercus rubra wood. Phytochem. 10: 2249-2251.
- SEMENENKO, N.T.; FRLOVA, An.N.; KROLENKO, V.F. 1982. Improvement of the brandy maturing process. Sadovod. Vinograd. Vinodel. Mold. 37 (10): 29-31.
- SEMENENKO, N.T.; IPOLOVA, Zh.N. 1979. Addition of oxygen into brandy spirits during cask aging. Vinodel. Mold. 34 (2): 40-43.
- SHUYUN PENG.; SCALABERR, A.; MONTIES, B. 1991. Insoluble ellagitannins in Castanea sativa and Quercus petraea woods. Phytochem. Vol. 30, (3): 775-778.
- SIMAI, J. 1965. Aplicación de la cromatografía en fase de gas al análisis de aguardientes y licores. Anales de Bromatología, XVII, 1: 5-79.
- SINGLETON, V.L. 1972. Some aspects of the wooden container as a factor in wine maturation. 3^o International Enological Symposium, Cape Town, South, Africa
- SINGLETON, V.L. 1974. The Chemistry of Wine Making. A.D. WEBB Ed. Washington. Pg: 184-211.
- SINGLETON, V.L.; DRAPER, D.E. 1961. Wood chips and wine treatment: The nature of aqueous alcohol extracts. Am. J. Oenol. Vitic., 12: 152-158.
- SINGLETON, V.L. y NOBLE, A.C. 1976. Wine flavor and phenolic substances. A.C.J. Symposium, series 26, 47-70.
- SKOURIKHIN, J.M. 1968. Chimie de production de Cognac. Pichtch. Prom. Moscou. (Ind.Alim.): 93-94.
- SKOURIKHIN, J.M. 1968. Chimie de production du Cognac. Moscou, Pichtchev. Prom. ed. 94: 168-169.
- SKOURIKHIN, J.M. y EFIMOV, V.I. 1972. Aldehydes aromatiques des alcools de cognac. Bases bioch. de la prod. du Cognac. Moscou "Naouka" éd. (147-156)
- SKOURIKHIN, J.M.; IRAZIKHANOV, A.B. 1986 Treatment of oak wood for the barril aging of Cognac. Vinodel. Vinograd. SSSR 1:48-50.
- SPALT, H.A. 1977. Chemical changes in wood associated with wood fiberboard manufacture. Wood Technology: Chemical aspects: 193-219.
- STAHL, W.H. 1973. Compilation of odor and taste threshold values data. Amer. Soc. for testing and materials. Philadelphia, PA, Data Series DS 48.
- STEELINK, C. 1972. Biological oxydation of lignin phenols. Rec. Avd. Phytochem., 4,239-370.
- STONE, J.E. y CALLAN, M. 1968. A structural model for cell wall water swollen pulp fibers based on their accessibility to macromolecule. Cell. Chem. Technol. 2: 343-358.
- SUOMALANEIN, H.; NIKANEN, L. 1970. Investigations on the aroma of alcoholic beverages. Naeringsmiddelindustrien, 23: 15-30.
- TAMMA, R.V.; MILLER, G.C.; EVERETT, R. 1985. High performance liquid chromatography analysis of coumarins and flavonoids from section Tridentatae of Artemisia. Journal of Chromatography. N^o 322: 235-239.
- TANAHASHI, M.; KARINA, M.; TAMABUCHI, K.; TAGUCHI, T. 1989. Degradation mechanism of lignin accompanying steam explosions I. Degradation products of lignin and β -O-4 lignin substructure model dimers. Mokuzai Gakkaishi, 35, N^o2: 135-143

- TARKOV, H. y FEIST, W.C. 1968. The superswollen state of wood. TAPPI, 51: 80-83.
- TER HEIDE, R. 1982. The flavour of distilled beverages, in "Food Flavours". MORTON, I.D.; MARCLEOD, A.J. Part. B. 229-336. Elsevier Scientific Ed., New-York, 473p.
- TOLLIER, M.T.; MONTIES, B.; LAPIERRE, C.; HERVÉ DU PENHOAT, C.; ROLANDO, C. Inhomogeneity of angiosperm lignin. *Holzforschung*, 40: 75-79.
- TREASE, G.E. y EVANS, W.C. 1986. Tratado de Farmacognosia. Ed. Interamericana. 1986. Pg. 391-395.
- VAZQUEZ, D.; LAGE, M.A.; PARAJO, J.C.; VAZQUEZ, G. 1989. Transformación de materiales lignocelulósicos: Composición, fraccionamiento y aprovechamiento. *Agroquim. Tecnol. Aliment.* 31, nº2: 143-164.
- VILLALON MIR, M. 1987. Estudio de los factores químicos que determinan la calidad en el ron. Tesis doctoral. Universidad de Granada.
- VILLALON MIR, M.; MONTILLA GOMEZ, J.; GARCIA-VILLANOVA, R. 1987a. Determinación espectrofotométrica de aldehídos fenólicos y furánicos en ron. *Anales de Bromatología*, 39 (2): 281-289.
- VILLALON MIR, M.; MONTILLA GOMEZ, J.; GARCIA-VILLANOVA, R. 1987b. Determinación espectrofotométrica de vainillina y syringaldehído en ron. *Anales de Bromatología*, 39 (2): 271-279.
- VILLALON MIR, M.; QUESADA GRANADOS, J.; LOPEZ G^a DE LA SERRANA, H.; LOPEZ MARTINEZ, M.C. 1992. High performance liquid chromatography determination of furanic compounds in commercial brandies and caramels. *Journal of Liquid Chromatography*, 15 (3): 513-524.
- VILLAVECHIA, V. 1944. Citado por RIBEREAU-GAYON, J. y col. 1972. Tratado de enología. Ciencias y técnicas del vino. Tomo I. Análisis y control de los vinos. Ed. Hemisferio Sur S.A. (1980). Buenos Aires.
- VIVAS, N.; GLORIES, Y. 1993. Les phenomenes d'oxidoreduction lies a l'elevage en barrique des vins rouges: Aspects technologiques. *Revue Française d'Oenologie*. Nº 142: 33-38.
- VIVAS, N.; GLORIES, Y.; FRANÇOIS, J. 1991. Mise au point sur l'évage des vins rouges en fûts de chêne: Le rôle des mécanismes oxydatifs et la diversité des constituants cédés au vin. *Rev. Oenologues*, 17, 62: 17-21.
- VOGT, E. 1971. Fabricación de vinos. Ed. ACRIBIA. Zaragoza.
- WARDROP, A.B. y DAVIS, G.W. 1961. Morphological factors relating to the penetration of liquids into wood. *Holzforschung*, 15: 129-141.
- WATANABE, K. y SATO. 1971. Lactones produced through thermal oxydation of higher fatty acids. *Agric. Biol. Chem.*, 35: 278-281.
- WENGEL, D. y WEGENER, G. 1984. Wood: Chemistry, ultrastructure reactions. 613 pages. W. de GRUYTER Ed, 1984. Pg. 319-344.
- WIESENTHAL, M. 1987. Roble, vidrio y corcho. Enciclopedia del Vino. Enología, viticultura y cata. Fasc. 16. Ed. ORBIS-FABBRI. Barcelona.
- WILKER, K.L.; GALLANDER, J.F. 1988. Comparison of Seyval blanc wine aged in barrels and stainless steel tanks with oak chips. *Am. J. Enol. Vitic.* 39: 38-43.
- WINTON, A.L.; WINTON, K.B. 1958. Análisis de Alimentos. 2ª edición. Ed. Reverté. Barcelona.
- YAMAMOTO, A. 1961. *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, 35: 824.
- YOSHIZAWA, K.; MOMOSE, H.; HASUO, T. 1981. Substances evaporated through barrel during aging of whisky. *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, 55, nº11: 1063-1068.