



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TRABAJO FIN DE GRADO

Título
Efecto de la vinificación en la composición fenólica y espuma en vinos espumosos tintos
Autor/es
Ana Ruiz Ortega
Director/es
Zenaida Guadalupe Mínguez y Belén Ayestarán Iturbe
Facultad
Facultad de Ciencia y Tecnología
Titulación
Grado en Enología
Departamento
Curso Académico
2016-2017



Efecto de la vinificación en la composición fenólica y espuma en vinos espumosos tintos, trabajo fin de grado de Ana Ruiz Ortega, dirigido por Zenaida Guadalupe Mínguez y Belén Ayestarán Iturbe (publicado por la Universidad de La Rioja), se difunde bajo una Licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported.
Permisos que vayan más allá de lo cubierto por esta licencia pueden solicitarse a los titulares del copyright.

© El autor
© Universidad de La Rioja, Servicio de Publicaciones,
publicaciones.unirioja.es
E-mail: publicaciones@unirioja.es



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

Facultad de Ciencia y Tecnología

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Enología

Departamento de Agricultura y Alimentación

Efecto de la vinificación en la composición fenólica y
espuma en vinos espumosos tintos

Alumno:

Ana Ruiz Ortega

Tutores:

Zenaida Guadalupe Mínguez

M^a Belén Ayestarán Iturbe

Logroño, Junio, 2017

RESUMEN

Se realizó un estudio sobre la influencia de la técnica de maceración carbónica en comparación con la técnica de vinificación tradicional, sobre parámetros como el color, los polifenoles y la espuma, así como el papel de la crianza sobre lías de los vinos. Se observó que la vinificación de estudio, la maceración carbónica, consiguió un menor color, un menor contenido en polifenoles, pero una mayor espumabilidad de los vinos. Sin embargo, la técnica de vinificación no influyó de forma notable, a excepción de los ácidos hidroxicinámicos que proporcionaron una mayor frescura y estabilización de color, y el menor contenido en proantocianidinas que se correspondió con una menor extracción de taninos inmaduros, disminuyendo la astringencia del vino final. El aspecto más influyente fue la crianza sobre lías, que modificó la composición de los vinos base, condicionando la espuma del vino espumoso.

ABSTRACT

This work compared the carbonic maceration technique with the traditional winemaking, and studied the influence on color parameters, polyphenols and foam, as well as effect of the aging on lees in wines. It was observed that wines made with carbonic maceration showed lower color values, lower polyphenol content, but higher foam. However, the winemaking technique did not show a significant influence, except for the hydroxycinnamic acids, that provided a higher freshness and color stability; and the lower content of proanthocyanidins that corresponded with a lower extraction of immature tannins, decreasing the astringency of the final wine. The most influential aspect was the aging on lees, which modified the composition of the base wines, affecting the foam of the sparkling wine.

ÍNDICE

<i>Introducción.....</i>	<i>pág.6</i>
<i>Objetivos.....</i>	<i>pág. 11</i>
<i>Materiales y Métodos.....</i>	<i>pág. 12</i>
<i>Resultados y Discusiones.....</i>	<i>pág. 16</i>
<i>Conclusiones.....</i>	<i>pág.25</i>
<i>Bibliografía.....</i>	<i>pág. 26</i>

INTRODUCCIÓN

Un vino espumoso es aquel producto obtenido mediante la primera o segunda fermentación alcohólica de uva fresca, de mosto de uva, o de vino que, al descorchar el envase, desprende anhídrido carbónico procedente exclusivamente de la fermentación y que, conservado a la temperatura de 20°C en envases cerrados, alcanza una sobrepresión debida al anhídrido carbónico disuelto igual o superior a 3,0 bares (*Hidalgo, 2011*).

Dentro de este tipo de vinos se encuentran muchas variantes en función de las variedades de uva empleadas, las regiones en las que se producen, así como el método utilizado en su elaboración, entre otros. Todos ellos, han experimentado un impulso en cuanto a la demanda mundial ya que el consumo ha ido evolucionando y ha pasado de llevarse a cabo en ocasiones especiales y festivas hasta hace relativamente poco, para actualmente consumirse de forma más regular y sin motivo aparente, de tal forma que los vinos espumosos han dejado de ser un producto estacional (*Rodriguez, 2015*).

Debido al incremento del consumo, valorado en un 30% durante los años correspondientes al periodo que va desde 2003 hasta 2013, también ha aumentado la producción, en este caso un 40% en el mismo periodo, mientras que los vinos tranquilos apenas lo hicieron un 7%. España se encuentra entre los 5 países productores del 74% de los vinos espumosos, pero en 2013 no aportaban más del 63% debido a la creciente elaboración por parte de otros países como Estados Unidos, Australia y países de Europa del Este. Con esto se ha producido una diversificación de la producción, además de por un aumento de las explotaciones del viñedo y una desconcentración de las zonas productoras (*OIV, 2014*).

De igual forma que han aumentado el consumo y la producción, lo han hecho también las exportaciones, ya que actualmente se exporta aproximadamente la mitad del volumen producido. El cava sigue siendo el principal producto español dentro de los vinos espumosos, pero cada vez más bodegas de diferentes zonas están apostando por la elaboración de vinos espumosos siguiendo el método tradicional o “*Champenoise*” (término restringido exclusivamente para los vinos de Champagne franceses elaborados por este sistema). Sin embargo, la mayoría de estos vinos son blancos y rosados, aunque no todos, por lo que sería interesante la elaboración de vinos espumosos tintos siguiendo el método tradicional para así aumentar la tipología de productos dentro del mercado. Hoy en día se elaboran espumosos tintos en Australia, Sudáfrica y Argentina, pero lo hacen mediante el método “*Charmat*” en el que la segunda fermentación, a diferencia del método tradicional, donde se lleva a cabo en la botella, tiene lugar en depósitos herméticos (*Martínez-Lapuente, 2015*).

Hoy en día en España se elaboran dos vinos tintos espumosos siguiendo el método tradicional que se destinan principalmente a exportación, y se encuentran en la D.O. Toro y D.O. Yecla. En países consumidores, estos vinos tienen una buena aceptación, lo que hace pensar que también podrían tener futuro en el comercio nacional.

Para poder elaborar estos vinos y que sean de calidad la uva se debe recolectar en aquel momento en que nos proporcione una graduación alcohólica moderada y una alta acidez. Este momento no coincide con la madurez fenólica, por lo tanto, la uva tendrá mayor cantidad de taninos verdes poco agradables en boca y un menor color al haber menos antocianos difíciles de extraer debido a la dureza de las pectinas de la pared (*Zamora, 2003*). La baja graduación se busca porque estos vinos aumentan entre 1 y 1,5° durante la segunda fermentación en botella y podrían llegar a ser muy cálidos, lo que no interesa ya que se trata de vinos frescos.

Este problema actualmente se acentúa por el irrefrenable cambio climático, que da lugar al adelantamiento del desarrollo fenológico de la vid y por lo tanto de la maduración, que tendrá lugar en periodos correspondientes a épocas más cálidas. En los racimos se producirá el fenómeno de desacoplamiento térmico que consiste en que las temperaturas más elevadas distancian aún más entre sí la madurez industrial de la fenólica, obteniéndose vinos con una graduación muy elevada y pobres en acidez y en compuestos fenólicos (*Martínez de Toda, 2014*). Esto constituye un problema de cara a la elaboración de vinos espumosos, ya que se obtendrán grados alcohólicos elevados que disminuirán la frescura de los vinos, y poca acidez que también influye en dicha frescura. El único aspecto positivo de este cambio de temperaturas podría relacionarse con la menor cantidad de compuestos fenólicos, ya que hay estudios que encuentran una relación negativa entre el contenido en polifenoles y los parámetros que determinan la calidad de la espuma que son la espumabilidad (HM) y el tiempo de estabilidad de la espuma (TS) (*Lao et al., 1999; Girbau-Solá et al., 2002*). La espumabilidad y el tiempo de estabilidad de la espuma son dos parámetros que determinan la calidad de la espuma según el método conocido como “*Monsalux*”, utilizado para medir el desprendimiento del gas carbónico y la formación de la espuma. La espumabilidad o HM, es la máxima altura que alcanza la espuma en este sistema y que se corresponde con una espuma grosera y seca, mientras que el tiempo de estabilidad de la espuma o TS es el periodo desde el cese de la emisión de gas carbónico hasta la desaparición de la espuma.

Sin embargo, existen otros estudios que desmienten lo anterior e incluso consideran los polifenoles positivos para la formación de la espuma de los vinos espumosos (*López-Barajas et al., 1997; Dipak et al., 1995; Martínez-Lapuente et al., 2015*).

Los parámetros HM y TS, son los más importantes dentro de la espuma, junto con el parámetro HS, que se conoce como espuma sostenida y hace referencia a aquella espuma de carácter fino y húmedo, que tiene una altura constante, y que aparece una vez desaparece la espuma grosera propia de la espumabilidad. La espuma es una de las características principales de los vinos espumosos y que además los diferencia de los vinos tranquilos. Dichos parámetros, en un vino espumoso, dependen principalmente de la composición del mismo. Por un lado tenemos la correlación positiva entre los polifenoles y la formación de la espuma tanto en vinos espumosos blancos, como en rosados y tintos, pudiendo ser crítica la concentración de antocianinas en estos dos últimos, ya que interactúan con las proteínas mediante reacciones hidrofóbicas y enlaces de hidrógeno. Por otro lado, se encuentran los aminoácidos que también contribuyen positivamente a la calidad de la espuma (*Bartolomé et al., 1997*), ya que al pH del vino estos tienen carga positiva y su actividad surfactante hace que sean retenidos en la interfase gas-líquido y se reduzca la tensión superficial, mejorando la calidad espumante. El incremento de los aminoácidos libres durante la crianza sobre lías puede explicar la mejora de la calidad de la espuma a lo largo de dicha crianza. También cabe citar los polisacáridos, los cuales no influyen en la espumabilidad sino en el tiempo de estabilidad o TS, poseyendo una mayor correlación aquellos procedentes de la propia uva. Además, se ha demostrado una correlación negativa entre la graduación alcohólica y la formación de espuma (*Molan et al., 1982; Girbau-Solá et al., 2002*).

La calidad de la espuma también puede valorarse desde el punto de vista organoléptico en función del desprendimiento del gas carbónico en el seno del vino. Este desprendimiento forma una serie de rosarios que son cadenas de burbujas que se inician en zonas donde entran en contacto el vino espumoso y el vidrio, y que suben hasta la superficie, de tal manera que las cualidades del vino espumoso serán mayores cuantos más rosarios haya, más pequeñas sean sus burbujas y más persistan éstas en el tiempo. En función de la textura de la espuma y de su persistencia, ésta se acumulará en la superficie de una forma u otra, pudiendo ocupar toda la superficie, o parte de ella, generalmente en las zonas donde los rosarios llegan a la superficie, lo que recibe el nombre de “*encajes*”. Otra alternativa es que la espuma de la superficie forme una corona, es decir, que ésta se acumule alrededor de la superficie, en contacto con la copa (*Hidalgo, 2011*).

Para controlar la composición de un vino tinto es necesario tener muy presente tanto las diferentes técnicas de vinificación como la crianza sobre lías que se lleva a cabo durante la elaboración de los vinos espumosos siguiendo el método tradicional.

La crianza del vino sobre lías puede modificar las propiedades espumantes de los vinos, ya que para llevar a cabo la segunda fermentación

en botella se adicionan levaduras que una vez terminan la fermentación se autolisan. (*Martínez-Lapuente et al., 2015*). Esta autólisis de las levaduras cede determinados compuestos al vino, especialmente manoproteínas, que son compuestos asociados con la mejora de las propiedades espumantes de los vinos. En concreto, esta mejora se produce sobre la estabilidad de la espuma (*Coelho et al., 2001^(a); Coelho et al., 2011^(b)*) ya que las manoproteínas tienen naturaleza hidrofóbica y se favorece su unión con las burbujas de CO₂ características de los vinos espumosos. Además, éstas influyen en las características sensoriales pudiendo mejorar el volumen y la calidad en boca, y también suavizando la sensación de astringencia y amargor proporcionada por los taninos, lo que resulta muy interesante cuando la uva no está madura fenológicamente (*Guadalupe et al., 2010; Escot et al., 2001*).

En cuanto a las técnicas de vinificación, en este caso, interesan aquellas que favorezcan la extracción de polifenoles y antocianos, que son parámetros responsables del color y de la astringencia, y que podrían favorecer también la formación de la espuma. Una de las posibles técnicas de vinificación se conoce con el nombre de “*Delestage*”, que consiste en retirar todo el mosto del depósito en fermentación hacia otro depósito dejando únicamente el sombrero que es la masa de hollejos que se forma en la superficie del depósito durante el comienzo de la fermentación, y transcurrido cierto tiempo verter dicho mosto sobre el sombrero consiguiendo una solubilización de taninos y antocianos, y facilitando la eliminación de semillas. Este proceso se realiza tantas veces como se considere necesario para conseguir un buen color y a su vez eliminar posibles semillas inmaduras en uvas premaduras, que conferirían al vino gustos indeseables como astringencia y amargor (*Zamora, 2003*).

Otra técnica de vinificación interesante en tinto sería la maceración prefermentativa en frío correspondiéndose al periodo comprendido entre el llenado del depósito y el comienzo de la fermentación alcohólica. Como su propio nombre indica, la idea es bajar la temperatura a unos 10°C para retrasar el inicio de la fermentación y favorecer la extracción de moléculas solubles en agua al haber mayor tiempo de contacto entre los hollejos y el mosto, en ausencia de etanol (*Zamora, 2003; Gómez-Mínguez et al., 2007*). Esta técnica podría mejorarse con la utilización de nieve carbónica o hielo seco ya que el gas carbónico que se genera desplaza al oxígeno y evita oxidaciones, el frío inhibe las enzimas polifenoloxidasas, y la rápida bajada de temperatura favorece la formación de cristales de hielo que rompen los hollejos y facilitan la difusión de antocianos, taninos y precursores aromáticos (*Parenti et al., 2004*). El tiempo de maceración se reduciría, evitando la posible extracción de taninos inmaduros de la semilla y, por lo tanto, la astringencia y el amargor de los vinos, obteniéndose con uva premadura la misma cantidad de antocianos y taninos que en los vinos elaborados a partir de uva madura (*Llaudy, 2006*).

La técnica de vinificación utilizada tradicionalmente en tinto comienza con un estrujado-despalillado, con el cual se separan las bayas del raspón y se rompen las mismas longitudinalmente para favorecer la extracción del mosto y de compuestos presentes en el hollejo. El estrujado favorece la maceración al aumentar la superficie de contacto entre el mosto y las partes sólidas, y en concreto la disolución de los polifenoles. Sin embargo, se liberan pepitas que pueden ceder al mosto sustancias astringentes. El despalillado puede resultar contradictorio en cuanto al color del mosto ya que el raspón puede absorber antocianos, pero también liberar taninos que se acomplejen con estos antocianos estabilizando el color. Además, el despalillado consigue un aumento de la graduación alcohólica en comparación con vendimias sin despalillar porque el raspón también es susceptible de absorber azúcares.

Al contrario que en la técnica tradicional, la técnica de maceración carbónica se caracteriza por el encubado de racimos enteros, es decir, las bayas unidas al raspón, en depósitos preferiblemente anchos y bajos, donde tendrán lugar dos etapas. La primera es la fermentación intracelular o metabolismo anaerobio ya que se encuentran bajo una atmósfera anaeróbica donde el azúcar de la baya se transforma en etanol dentro de la misma, y donde actúan las enzimas endógenas para favorecer la extracción de compuestos hacia el interior de la baya. Durante este proceso las levaduras no intervienen en la fermentación y se consigue transformar una parte del azúcar en alcohol, reducir el contenido en ácido málico y favorecer la extracción y formación de metabolitos secundarios como los compuestos fenólicos y los volátiles (*Pace et al., 2014; Hidalgo, 2011*), y por lo tanto garantiza las características cromáticas de los vinos al favorecerse el efecto de copigmentación entre taninos y antocianos. En la segunda etapa tiene lugar una segunda fermentación alcohólica tanto del mosto escurrido por la presión que ejerce la masa de racimos como del mosto procedente del prensado. Estos vinos se caracterizan fundamentalmente por su potencia y calidad aromática, pero comparándolos con los elaborados mediante la técnica tradicional del estrujado-despalillado, extraen menos polifenoles, sobre todo en la fracción tánica, lo que sería un punto a favor en el caso de uvas no maduras fenológicamente.

Por estos motivos, para conseguir obtener una espuma de calidad, además de elaborar un vino tinto espumoso cuyo vino base se realiza siguiendo el método tradicional de elaboración, se realiza otro tipo cuyo vino base se elabora mediante el método de maceración carbónica, con el cual se persigue conseguir una menor extracción de compuestos fenólicos y así comprobar su influencia en la espuma. Además, también se disminuye el contenido de taninos inmaduros en el vino al haber una menor extracción (*Pace et al., 2014*)

OBJETIVOS

El objetivo de este estudio es conocer cómo la técnica de maceración carbónica para la obtención de un vino base y la crianza sobre lías de los vinos influyen en la composición del mismo, y cómo esta composición ejerce su acción sobre la calidad de la espuma a través de los parámetros que determinan la espumabilidad (HM), la permanencia de la espuma (HS) y el tiempo de estabilidad de la espuma (TS). Esta técnica de vinificación se comparará con la técnica de vinificación tradicional en tintos, también con crianza sobre lías, lo que resultará muy interesante de cara a la elaboración de vino espumoso natural a partir de variedades tintas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Métodos de vinificación: La elaboración del vino base se llevó a cabo, por un lado, mediante la técnica tradicional de elaboración en tintos basada en el estrujado-despalillado, y por otro lado mediante la técnica de maceración carbónica. En ambos casos la uva utilizada se recolectó antes de completar su madurez industrial, por lo que la denominamos premadura.

La elaboración del vino base mediante la técnica tradicional de elaboración en tintos comenzó con el despalillado y estrujado de la uva, es decir, con la separación del raspón de las bayas y el posterior estrujado de las mismas, obteniendo como resultado una pasta de vendimia que se sulfitó a razón de 50mg/L. Esta pasta se llevó a depósitos de acero inoxidable y se sembró con levaduras comerciales del género *Saccharomyces cerevisiae* (ES 488, Enartis FERM) a razón de 30 g/HL para comenzar la fermentación alcohólica, cuya temperatura se mantuvo controlada entre los 25 y los 28°C. Diariamente se realizaron remontados extrayendo el mosto-vino en fermentación por la parte inferior del depósito e incorporándolo de nuevo por la parte superior del depósito sobre el sombrero para favorecer la extracción de color, hasta que se obtuvo el máximo índice de polifenoles y se descubó. Finalizada la fermentación alcohólica y realizado el descube, el vino se trasegó y se inoculó con bacterias lácticas comerciales pertenecientes al género *Oenococcus Oeni* (Viniflora CH16) adicionando un 2g para cada 25 HL, para llevar a cabo la segunda fermentación, conocida como “fermentación maloláctica”, donde el ácido málico es transformado por estas bacterias lácticas en ácido láctico. En esta segunda fermentación la temperatura se mantuvo entre 18 y 20°C, y una vez terminada se sulfitó el vino para evitar posibles contaminaciones microbianas, se trasegó, clarificó con Red-Gel porcine gelatin (0,25 mg/L) y estabilizó para eliminar todas las proteínas inestables ya que estas no intervienen en la formación de la espuma, y todos los tartratos inestables, por frío, para evitar una precipitación tartárica posterior.

Una vez elaborado el vino base, se lleva a cabo la fase de tiraje, en la cual a este vino se le adicionan levaduras del género *Saccharomyces* (IOC 18-2007) a una dosis de 30g/HL, pero en este caso de la subespecie *bayanus*, que está especialmente seleccionada para este tipo de fermentaciones. Además, se añaden azúcares (23g/L) para llevar a cabo la fermentación, activadores de la misma, y bentonita (100mg/L) para facilitar el arrastre de las levaduras una vez que éstas hayan terminado la fermentación y que no se adhieran al vidrio. Para esta fase de tiraje se embotellaron unas 100 botellas de cada experiencia, y una vez terminada dicha fase se tomó la primera muestra a tiempo de envejecimiento 0. El resto de botellas se mantuvieron durante 9 meses con sus lías para llevar a cabo el

envejecimiento, ya que este es el tiempo mínimo que establece la ley para que el vino pueda denominarse espumoso natural, siguiendo el método tradicional. Durante este periodo la temperatura y la humedad relativa se encuentran controladas a 12-13°C y 75-85%, respectivamente, y transcurridos los 9 meses se tomó la segunda muestra. En todos los casos los vinos son espumosos Brut Nature ya que no se le adicionó licor de expedición.

Por otro lado, la elaboración del vino base siguiendo la técnica de maceración carbónica, únicamente difiere de la anterior en la primera fase, ya que, en esta ocasión, los racimos procedentes de la vendimia se encubían directamente en los depósitos de fermentación, sin despallillarlos ni estrujarlos. De esta forma la fermentación de los azúcares tiene lugar de forma mayoritaria en el interior de las bayas, hasta el prensado de los racimos, donde se obtiene el vino definitivo que pasará a la fase de tiraje. Esta fase de tiraje fue idéntica a la explicada anteriormente para la técnica de estrujado-despalillado, así como la crianza.

Todas las experiencias se llevaron a cabo por duplicado y en depósitos de acero inoxidable de 150L de capacidad, y la toma de muestras se realizó en dos momentos diferentes. Una de ellas se llevó a cabo una vez terminada la elaboración de los vinos base (VB), tanto del elaborado mediante la técnica de estrujado-despalillado (PM-T), como del elaborado por maceración carbónica (PM-MC). La segunda toma de muestras se realizó a los 9 meses (T9), tras el periodo de envejecimiento de estos vinos base sobre sus lías finas, y al igual que en la primera toma de muestras, se hizo tanto de la técnica tradicional (PM-T) como de la técnica de maceración carbónica (PM-MC).

Métodos analíticos: Los parámetros enológicos clásicos de vinos (pH, acidez total, SO₂ libre y total, grado alcohólico, acidez volátil y potasio) se evaluaron siguiendo los métodos oficiales de análisis de la OIV (1990), y los parámetros de color se determinaron según los parámetros cromáticos de Glories (1984).

Los fenoles monómeros, es decir, las antocianinas, los ácidos hidroxicinámicos y los flavonoles se analizaron mediante una cromatografía líquida de alta presión con inyección directa del vino previamente filtrado a través de membranas de 0,45 micras. La separación se consiguió con un ACE HPLC (Teknokroma, Barcelona, España) (5 C18-HL) de tamaño de partícula de 5 micras (250mm x 4,6mm) y columna protegida con una columna de seguridad del mismo material, de acuerdo con el método descrito por Gómez-Alonso et al., (2007). El contenido de antocianinas no aciladas se calculó como la suma de delfinidina, cianidina, petunidina, peonidina y malvidina-3-glucósidos; el contenido de antocianinas acetil-glucósido como la

suma de delphinidina, cianidina, petunidina y malvidina-3-(6-acetil)-glucósido; el contenido de antocianinas coumaril-glucósido incluido delphinidina, petunidina y malvidina-3-glucosides (6-p-coumaril). La suma de todas las formas de antocianina está referida a las antocianinas monoméricas como totales. Los ácidos hidroxicinámicos totales se calcularon como la suma del ácido cafeico, ácido ferúlico y cumárico, y los hidroxicinamatos como la suma de cis-caftarico, trans-caftarico, cis-coutarico, trans-coutarico, y trans-fertarico. El contenido total de flavonoles se calculó como la suma de miricetina-3-galactósido, miricetina-3-glucorónido, miricetina-3-glucósido, quercitina-3-rutinósido, quercitina-3-galactósido, quercitina-3-glucósido, quercitina-3-glucurónido, kaempferol-3-glucósido, isorhamnetin-3-glucósido, kaempferol-3-glucurónido, miricetina, quercitina, kaempferol e isorhamnetina. Todos los análisis se realizaron por duplicado.

Para el análisis de las proantocianidinas o taninos, las muestras de vino se fraccionaron en primer lugar por cromatografía de permeación en gel (GPC) en una columna de gel Toyopearl HP-50F (Tosohaas, Montgomeryville, PA) como se describe por Guadalupe et al., (2006). Una primera fracción (F1) que contiene flavonoides monoméricos, antocianinas diméricas, y pigmentos poliméricos se eluyó con ácido de etanol/agua/ácido trifluoroacético (55:45:0,05; v/v/v); una segunda fracción (F2) que contiene proantocianidinas se recuperó por elución con acetona/agua (60:40; v/v). El fraccionamiento se realizó por triplicado y tras la adición de floroglucinol fueron analizados por HPLC de fase inversa (Kennedy y Jones, 2001) aductos en fracciones F2. La columna era un ACE HPLC (Teknokroma, Barcelona, España) (5 C18-HL) tamaño de partícula 5 micras (250mm x 4,6mm) y protegida por una columna de seguridad del mismo material.

Los productos de escisión de las proantocianidinas se estimaron usando los factores de respuesta relativos a (+)-catequina, que se utilizó como el estándar cuantitativo. El contenido total de proantocianidinas se calculó como la suma de todas las subunidades: las subunidades de extensión (aductos floroglucinol) y subunidades terminales (catequina, epicatequina y epicatequina galato). El grado medio de plimerización (MDP) se calculó como la suma de todas las subunidades dividido por la suma de las subunidades de terminales. Todos los análisis se hicieron por triplicado.

La calidad de la espuma se determinó mediante el cálculo de 3 parámetros seleccionados por Gallart et al. (1997) y que son la espumabilidad, la permanencia de la espuma y el tiempo de estabilidad de la espuma, que se midieron utilizando el método Monsalux (Maujean et al., (1990). El caudal de gas se controló a 7L/h (Cole-Parmer Instruments Company, IL, EE.UU.) y la presión se mantuvo constante a 1 bar. La espumabilidad se valora como el aumento de la altura de 100mL de vino dentro de una columna de vidrio, tras la inyección de CO₂. Se midieron dos parámetros de formación de espuma: (1) la altura máxima alcanzada por la

espuma tras la inyección de CO₂ (HM, expresada en mm) que representa la capacidad de ese vino para espumar; (2) Altura de la estabilidad de la espuma durante la inyección de CO₂ (HS, expresada en mm) representa la capacidad del vino para producir una espuma persistente. El tiempo de estabilidad de la espuma (TS), se expresa en segundos, y se valora como el tiempo que transcurre hasta que toda burbuja cae cuando cesa la inyección de CO₂, lo que podría representar el tiempo de estabilidad de la espuma una vez que ha disminuido la efervescencia. Estos parámetros Monsalux se determinaron tres veces por cada botella de vino espumoso, las cuales fueron analizadas por triplicado (3 botellas x 3 réplicas).

Análisis estadístico: El conjunto de datos cumplía las condiciones de distribución normal y varianzas homogéneas, aplicándose la prueba T para muestras independientes. Las diferencias significativas encontradas se expresaron con un nivel de confianza superior al 95 %.

El análisis estadístico se realizó con el paquete informático SPSS 16.0 (SPSS Inc., Chicago, USA).

Las diferentes letras, para los distintos tratamientos, en las mismas etapas, hace referencia a que existen diferencias significativas entre ambos tratamientos; y diferentes números entre diferentes etapas del tratamiento indican diferencias significativas entre las etapas del mismo.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Parámetros enológicos: Estos parámetros se midieron en primer lugar a la entrada de la uva en la bodega, en este caso en 2014, lo que se muestra en la Tabla 1. Como se dijo anteriormente, para la elaboración de los vinos base se utilizó uva premadura, es decir, uva que no había alcanzado la madurez industrial ya que se buscaba bajo grado alcohólico y elevada acidez, entre otras cosas. Junto con estos parámetros se muestran los resultados de la misma vendimia, pero en el caso de uva madura, para poder comparar la influencia de la madurez en estos parámetros.

Tabla 1: Parámetros enológicos clásicos de la vendimia 2014. Uva premadura (PM); uva madura (M).

	Densidad (g/mL)	°Brix	pH	A.T. ¹ (g/L)	SO ₂ ¹ (mg/L)		A. Red. ¹ (g/L)	°Probable (%vol)	MH ₂ ¹ (g/L)	TH ₂ ¹ (g/L)	Potasio (mg/L)
					Libre	Total					
PM	1.085	20,9	3,10	8,20	18	33	202	11,55	5,0	5,25	1.670
M	1.0902	22,2	3,40	7,80	17	23	217	12,40	4,10	5,90	1.480

¹ A.T.: Acidez Total expresada en g/L de ácido tartárico; SO₂: Sulfuroso expresado en mg/L de ácido sulfuroso; A. Red: Azúcares Reductores; MH₂: Ácido málico; TH₂: Ácido tartárico.

Comparando ambas vendimias se observó que en el caso de la uva premadura tanto el grado brix como el grado probable son inferiores a los de la vendimia madura, como cabría esperar. Estos dos parámetros están directamente relacionados con la densidad y el azúcar, que también se muestran inferiores en el caso de la vendimia premadura. Además, el pH es algo inferior y por tanto la acidez es más elevada en el caso de la uva premadura, por lo que podemos decir que es más favorable a la hora de elaborar vinos base para vinos espumosos ya que con este adelanto de la vendimia se consigue bajar el grado alcohólico probable y aumentar ligeramente la acidez de la uva.

En segundo lugar, estos parámetros se volvieron a medir, en ambos casos, una vez se terminaron las fermentaciones tras realizar el tiraje, y transcurridos 9 meses de crianza sobre lías en la botella, tanto para la elaboración tradicional conocida como testigo (T), como en la maceración carbónica (MC).

En la Tabla 2 se observó la acidez ligeramente inferior en el vino base de maceración carbónica con respecto al de estrujado-despalillado, y su mayor contenido en potasio.

En los vinos espumosos, se mantiene este menor contenido de acidez total en el caso de la maceración carbónica y la mayor concentración de potasio. El grado alcohólico en ambas vinificaciones se mantiene,

umentando en 1,2%vol tras la segunda fermentación en botella. Esto es porque ambas vinificaciones se realizaron con la misma uva premadura, y no debería ser diferente.

Tabla 2: Parámetros enológicos clásicos de los vinos de estudio. (PM-T) Vinificación tradicional uva premadura; (PM-MC) maceración carbónica uva premadura; (VB) vino base; (T9) 9 meses de crianza sobre lías.

		pH	A.T. ¹ (g/L)	SO ₂ ¹ (mg/L)		°Alcoholico (%vol)	Potasio (mg/L)	Ac. volátil (g/L)
				Libre	Total			
PM-T	VB	3,6	5,7			11,2	799	0,23
	T9	3,4	5,6	<6	37	12,4	744	0,38
PM-MC	VB	3,5	5,3			11,2	923	0,28
	T9	3,5	5,2	<6	48	12,4	854	0,34

¹ A.T.: Acidez Total expresada en g/L de ácido tartárico; SO₂: Sulfuroso expresado en mg/L de ácido sulfuroso.

La evolución de los parámetros generales en el paso de vino base a vino espumoso con crianza sobre lías no entrañó grandes diferencias.

En el caso de la técnica de maceración carbónica, la evolución es muy similar. Se produce una mínima bajada de la acidez total, aunque el pH se mantiene, el potasio disminuye y la acidez volátil aumenta pero mucho menos que en el caso de la vinificación tradicional.

Los dos espumosos conseguidos se distinguen principalmente en la acidez y el potasio, ya que el pH permanece prácticamente igual, y la acidez volátil es muy similar. El grado alcohólico por el contrario, es idéntico en ambos casos.

Sin embargo, todas estas diferencias no son significativas, por lo que se consideran como meras apreciaciones que no se pueden contrastar por la falta de repeticiones en los análisis y por lo tanto de una desviación, que determinaría la presencia de dichas diferencias.

Los resultados que Spranger et al., 2004 obtuvieron en una vinificación mediante la técnica de maceración carbónica llevada a cabo a 35°C se encuentran en la Tabla 3.

Tabla 3: Parámetros enológicos clásicos de vinificación mediante la técnica de maceración carbónica. (MC 35°C) Maceración carbónica a 35°C.

	°Alcoholico (%vol)	A.T. ¹ (g/L)	Ac. volátil (g/L)	pH	SO ₂ ¹ (mg/L)	
					Libre	Total
MC 35°C	12,2	5,70	0,68	3,33	23	89

MC 35°C: Maceración Carbónica llevada a cabo a 35°C.

¹ A.T.: Acidez Total expresada en g/L de ácido tartárico; SO₂: Sulfuroso expresado en mg/L de ácido sulfuroso.

Comparando estos datos con los obtenidos en el ensayo, se observa que en este último el grado alcohólico es similar, al igual que el pH, y por el contrario tanto la acidez total como la volátil son más bajas.

Por otro lado, hay que tener en cuenta los parámetros de color, ya que se trata de vinos tintos espumosos y éste es un parámetro muy importante. Además, los componentes que confieren dicho color pueden influir en la calidad de la espuma. Los resultados obtenidos de color, en cuanto al Índice de Color (IC) y la Tonalidad (To) se muestran en la Tabla 4.

El Índice de Color y la Tonalidad son mayores en el caso del testigo, en el vino base, así como en el vino con 9 meses de crianza en botella. Sin embargo, el Índice de Color disminuye notablemente tras la crianza, al igual que en el caso de la maceración carbónica, aunque esta disminución es menor. La Tonalidad también es mayor en el caso de los testigos, pero tras la crianza, en ambas vinificaciones, aumenta ligeramente.

Tabla 4: Parámetros de color.

	VB		T9	
	PM-T	PM-MC	PM-T	PM-MC
IC	8,5	5,5	6,6	5,1
To	0,627	0,581	0,637	0,614

(VB) vino base; (T9) 9 meses de crianza sobre lías; (PM-T) Testigo uva premadura; (PM-MC) maceración carbónica uva premadura.

El color fue mayor en el caso de la vinificación tradicional debido al procesado de la uva, ya que el estrujado y el despalillado favorecen la extracción de compuestos presentes en el hollejo de la uva, que es donde se encuentran los antocianos, responsables del color. La madurez influye además en la concentración de los mismos (Tabla 5), por lo que al tratarse de uvas premaduras, el contenido esperado es menor al de una uva madura (Martínez-Lapuente, 2015).

Polifenoles: Para poder determinar la influencia de estos compuestos en la calidad de la espuma, en primer lugar, analizaremos las diferentes familias por separado, y cómo la técnica de vinificación y la crianza sobre lías influyen en las mismas.

En cuanto a los antocianos totales, como se observa en la Tabla 5, no hubo diferencia significativa en cuanto a los tratamientos, sin embargo, sí la

hubo entre etapas, es decir, entre la fase de vino base y la de vino espumoso con crianza, o lo que es lo mismo, tras la crianza del vino. Este resultado tiene sentido ya que todos los antocianos de forma individual presentaron el mismo patrón en cuanto a diferencias entre tratamientos y etapas.

Destacando la malvidina, que es el compuesto mayoritario dentro de los antocianos totales, tanto glucosidada como acetilada y cumarilada, se observó que esta contribuye en gran medida a los antocianos totales, glucosidados, acetilados y cumarilados, respectivamente.

Sin embargo, antes de realizar el ensayo se esperaba obtener una diferencia significativa entre ambos tratamientos, y en concreto, una mayor extracción en la técnica tradicional ya que el estrujado y el despallado deberían contribuir a facilitar dicha extracción por la rotura de los hollejos donde están contenidos.

Las disminuciones de antocianos obtenidas tras la crianza de ambos vinos se pudo producir por el efecto de la polimerización de estos compuestos con los taninos del vino, a medida que aumenta el tiempo de crianza del mismo.

Tabla 5: Concentración mg/L antocianos en vinificación testigo y maceración carbónica.

	VB		T9	
	PM-T	PM-MC	PM-T	PM-MC
Delfinidina-3-glucósido	23,08±1,15 a 1	16,32±0,82 a 1	4,50±0,23 a 2	2,58±0,13 a 2
Cianidina-3-glucósido	0,85±0,04 a 1	0,78±0,04 a 1	0,30±0,01 a 2	0,29±0,01 a 2
Petunidina-3-glucósido	25,97±1,30 a 1	19,71±0,98 a 1	5,11±0,26 a 2	3,33±0,17 a 2
Peonidina-3-glucósido	5,17±0,26 a 1	3,78±0,19 a 1	0,97±0,05 a 2	0,62±0,03 a 2
Malvidina-3-glucósido	100±5 a 1	82±4 a 1	18±1 a 2	13±1 a 1
Delfinidina acetilada	0,96±0,05 a 1	1,65±0,08 a 1	1,44±0,07 a 2	1,87±0,09 a 2
Cianidina acetilada	0,36±0,02 a 1	0,49±0,02 a 1	0,51±0,02 a 2	0,42±0,02 a 1
Petunidina acetilada	0,90±0,04 a 1	1,08±0,05 a 1	0,10±0,00 a 2	0,13±0,01 a 2
Peonidina acetilada	1,59±0,08 a 1	1,73±0,09 a 1	0,81±0,04 a 2	0,67±0,03 a 2
Malvidina acetilada	3,82±0,19 a 1	3,06±0,15 a 1	0,30±0,01 a 2	0,31±0,01 a 2
Delfinidina cumarilada	3,23±0,16 a 1	2,07±0,10 a 1	0,09±0,00 a 2	0,09±0,00 a 2
Cianidina cumarilada	1,10±0,05 a 1	0,74±0,04 a 1	0,27±0,01 a 2	0,31±0,01 a 2
Petunidina cumarilada	3,37±0,17 a 1	2,09±0,10 a 1	0,34±0,02 a 2	0,26±0,01 a 2
Peonidina cumarilada	n.c	n.c	n.c	n.c
Malvidina cumarilada	11,29±0,56 a 1	8,05±0,40 a 1	0,31±0,02 a 2	0,14±0,01 a 2
Antocianos no acilados	155±5 a 1	123±4 a 1	29±1 a 2	20±1 a 2
Antocianos acetilados	7,63±22 a 1	8,02±0,20 a 1	3,15±0,09 a 2	3,41±0,10 a 2
Antocianos cumarilados	18,99±0,61 a 1	12,94±0,43 a 1	1,01±0,03 a 2	0,81±0,02 a 2
Antocianos totales	182±5 a 1	144±4 a 1	33±1 a 2	24±1 a 2

(VB) vino base; (T9) 9 meses de crianza sobre lías; (PM-T) Testigo uva premadura; (PM-MC) maceración carbónica uva premadura. n.c.: no cuantificable.

Los valores son medias \pm S.D. ($n=3$). Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas ($p<0,05$) entre tratamientos, dentro de una misma etapa. Números diferentes en la misma fila indican diferencias significativas ($p<0,05$) entre etapas.

Los ácidos hidroxicinámicos totales, al igual que los antocianos, presentaron diferencias significativas en relación a la crianza, pero no a los dos tratamientos. Durante el envejecimiento sobre lías, los ácidos totales, así como los ácidos esterificados, disminuyeron, mientras que los ácidos libres aumentaron ya que lo hicieron el ácido cafeico y el ácido cumárico. Todos estos datos se recogen en la Tabla 6.

Estos ácidos también pueden actuar como copigmentos al unirse con los antocianos (Pozo-Bayón, 2004) por lo que su presencia es favorable en el caso de los vinos tintos espumosos a la hora de mantener el color. El mayor contenido en el caso de la maceración carbónica, de estos ácidos, es uno de los aspectos positivos de la técnica con respecto a la técnica tradicional, y puede ser debida a las acciones que tienen lugar en la fermentación endógena.

El resveratrol también presentó diferencias significativas etapas, disminuyendo en ambos casos su contenido con la crianza.

Tabla 6: Concentración (mg/L) de ácidos hidroxicinámicos, resveratrol y ácidos.

	VB		T9	
	PM-T	PM-MC	PM-T	PM-MC
Cis-caftárico	0,97 \pm 0,05 a 1	1,47 \pm 0,07 a 1	0,62 \pm 0,03 a 2	0,86 \pm 0,04 a 2
Trans-caftárico	45,17 \pm 2,26 a 1	55,73 \pm 2,79 a 1	27,82 \pm 1,39 a 2	34,26 \pm 1,71 a 2
Cis-cutárico	6,12 \pm 0,31 a 1	6,93 \pm 0,35 a 1	3,73 \pm 0,19 a 2	4,14 \pm 0,21 a 2
Trans-cutárico	32,31 \pm 1,61 a 1	35,40 \pm 1,77 a 1	1,93 \pm 0,10 a 2	2,39 \pm 0,12 a 2
Ácido cafeico	1,53 \pm 0,08 a 1	2,33 \pm 0,12 a 1	22,23 \pm 1,11 a 2	25,19 \pm 1,26 a 2
Trans-fertárico	2,53 \pm 0,13 a 1	2,51 \pm 0,12 a 1	1,80 \pm 0,09 a 2	1,47 \pm 0,07 a 2
Ácido cumárico	1,20 \pm 0,06 a 1	0,67 \pm 0,03 a 1	1,71 \pm 0,08 a 2	1,95 \pm 0,10 a 2
Ácido ferúlico	11,49 \pm 0,57 a 1	8,50 \pm 0,42 a 1	0,51 \pm 0,02 a 2	0,72 \pm 0,04 a 2
Trans-resveratrol-glucósido	1,12 \pm 0,06 a 1	0,87 \pm 0,04 a 1	0,70 \pm 0,03 a 2	0,70 \pm 0,03 a 2
Trans-resveratrol	0,70 \pm 0,03 a 1	0,60 \pm 0,03 a 1	0,37 \pm 0,02 a 2	0,24 \pm 0,01 a 2
Ácidos libres	14,22 \pm 0,58 a 1	11,49 \pm 0,44 a 1	24,44 \pm 1,11 a 2	27,86 \pm 1,26 a 2
Ácidos esterificados	87 \pm 3 a 1	102 \pm 3 a 1	36 \pm 1 a 2	43 \pm 2 a 2
Ácidos totales	101 \pm 3 a 1	113 \pm 3 a 1	60 \pm 2 a 2	71 \pm 2 a 2
Resveratrol total	1,82 \pm 0,07 a 1	1,47 \pm 0,05 a 1	1,07 \pm 0,04 a 2	0,94 \pm 0,04 a 2

(VB) vino base; (T9) 9 meses de crianza sobre lías; (PM-T) Testigo uva premadura; (PM-MC) maceración carbónica uva premadura.

Los valores son medias \pm S.D. ($n=3$). Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas ($p<0,05$) entre tratamientos, dentro de una misma etapa. Números diferentes en la misma fila indican diferencias significativas ($p<0,05$) entre etapas.

Los flavonoles, por su parte, presentaron diferencias significativas tanto entre tratamientos como entre etapas. Como se observó en la Tabla 7, el contenido en flavonoles totales fue mayor en el caso de la técnica de vinificación tradicional, ya que tanto en el vino base como a los 9 meses de crianza el contenido fue mayor.

En cuanto a la crianza se observó que transcurrida ésta el contenido disminuyó en ambas vinificaciones.

Tabla 7: Concentración (mg/L) de Flavonoles.

	VB		T9	
	PM-T	PM-MC	PM-T	PM-MC
Quercitina-3-galactósido	1,31±0,06 a 1	0,70±0,03 b 1	1,5±0,08 a 2	0,96±0,05 b 2
Quercitina-3-glucósido + Quercitina-3-glucurónido	21,13±1,06 a 1	12,28±0,61 b 1	12,54±0,63 a 2	5,74±0,29 b 2
Miricetina	1,92±0,09 a 1	1,74±0,09 b 1	0,51±0,03 a 2	0,71±0,03 b 2
Quercitina	2,86±0,14 a 1	3,07±0,15 b 1	1,41±0,07 b 2	1,93±0,10 b 2
Kaempferol	0,89±0,4 a 1	0,82±0,02 b 1	0,49±0,02 a 2	0,55±0,03 b 2
Isoramnetina	n.c.	n.c.	0,07±00 a	0,09±0,00 a
Flavonoles totales	28,10±1,07 a 1	18,61±0,64 b 1	16,52±0,64 a 2	9,97±0,31 b 2

(VB) vino base; (T9) 9 meses de crianza sobre lías; (PM-T) Testigo uva premadura; (PM-MC) maceración carbónica uva premadura. n.c.: no cuantificable.

Los valores son medias ± S.D. (n=3). Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas (p<0,05) entre tratamientos, dentro de una misma etapa. Números diferentes en la misma fila indican diferencias significativas (p<0,05) entre etapas.

La catequina y el ácido sirínico presentaron diferencias significativas solamente entre etapas, mientras que el ácido gálico las presentó entre etapas y también entre tratamientos.

El contenido del ácido gálico resultó mayor en el caso de la maceración carbónica para ambos momentos, pero en ambos casos, dicho contenido disminuyó con la crianza.

La catequina y el ácido sirínico disminuyeron aproximadamente a la mitad su contenido tras la crianza, pero las diferencias de contenido entre tratamientos no fueron significativas.

Tabla 8: Concentración (mg/L) de catequina, ácido gálico y ácido siríngico.

	VB		T9	
	PM-T	PM-MC	PM-T	PM-MT
Ácido gálico	54±3 a 1	112±6 b 1	48±2 a 2	96±5 b 2
Catequina	11,72±0,59 a 1	13,40±0,67 a 1	5,82±0,43 a 2	9,81±0,49 a 2
Ácido Siríngico	62±3 a 1	67±3 a 1	32±2 a 2	32±2 a 2

(VB) vino base; (T9) 9 meses de crianza sobre lías; (PM-T) Testigo uva premadura; (PM-MC) maceración carbónica uva premadura.

Los valores son medias ± S.D. (n=3). Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas (p<0,05) entre tratamientos, dentro de una misma etapa. Números diferentes en la misma fila indican diferencias significativas (p<0,05) entre etapas.

Para finalizar se analizaron los taninos en ambos tipos de vinificación y en distintos momentos, y únicamente se observaron diferencias significativas en los taninos totales, para el proceso de crianza. El resto de resultados no presentaron diferencias significativas, por lo que de nuevo se desmiente que la técnica tradicional, mediante el estrujado y el despalillado, extraiga mayor contenido de taninos que en el caso de la maceración carbónica donde no se manipula mecánicamente la pepita hasta el prensado.

El contenido en taninos disminuyó en ambos casos tras la crianza, donde se redujeron prácticamente también a la mitad. El grado de polimerización de los taninos, en este caso, no da ninguna información relevante.

Tabla 9: Concentración (mg/L) de proantocianidinas y grado de polimerización (mDP).

	VB		T9	
	PM-T	PM-MC	PM-T	PM-MC
Taninos totales	715±9 a 1	651±17 a 1	455±7 a 2	373±5 a 2
mDP	11,69±0,66 a 1	11,70±0,46 a 1	12,83±0,72 a 1	11,17±0,21 a 1

(VB) vino base; (T9) 9 meses de crianza sobre lías; (PM-T) Testigo uva premadura; (PM-MC) maceración carbónica uva premadura. mDP: grado de polimerización.

Los valores son medias ± S.D. (n=3). Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas (p<0,05) entre tratamientos, dentro de una misma etapa. Números diferentes en la misma fila indican diferencias significativas (p<0,05) entre etapas.

Los compuestos polifenólicos en general, pueden dificultar el inicio de la segunda fermentación de los vinos espumosos (Jackson, 2000) por lo que este problema se disminuye ligeramente en el caso de la vinificación mediante la técnica de la maceración carbónica, al poseer estos vinos un contenido polifenólico menor, aun no siendo las diferencias entre vinificaciones significativas.

De los resultados obtenidos cabe destacar la escasa influencia de la técnica de vinificación en la extracción de estos compuestos, y la importante influencia, por el contrario, de la crianza sobre lías en los vinos. Durante este proceso se produjo una disminución de los compuestos fenólicos, a excepción de la catequina (Tabla 8), por dos motivos. Uno de ellos es la adsorción de los mismos por parte de las bentonitas que se adicionan en la fase de tiraje, y el otro es la adsorción por parte de las paredes celulares de las levaduras. Por lo tanto, cuando se realiza el degüello para eliminar las lías, los polifenoles adheridos también se eliminan y su contenido en el vino queda reducido. (Martínez-Lapuente, 2015; Puig-Deu, 1999; Morata, 2003; Ibern-Gómez, 2000). Además, durante la crianza sobre lías también se estabiliza el color del vino (Fornairon-Bonnefond, 2002).

Espuma: Los parámetros que se midieron en la espuma, como se dijo anteriormente fueron la espumabilidad, la permanencia de la espuma y el tiempo de estabilidad de la espuma, que se pueden observar en la Tabla 10.

En este caso, el análisis se realizó solamente sobre los vinos una vez criados ya que los vinos base carecen de espuma al obtenerse ésta tras la segunda fermentación en botella.

Tabla 10: Parámetros de la espuma.

	PM-T	PM-MC
HM (mm)	95,67±3,84 a	108,33±3,43 b
HS (mm)	32,67±1,53 a	25,67±0,69 b
TS (seg)	183,00±2,52 a	149,00±12,10 b

(HM) espumabilidad; (HS) espuma sostenida; (TS) tiempo de estabilidad de la espuma. (PM-T) Testigo uva premadura; (PM-MC) maceración carbónica uva premadura.

Los valores son medias ± S.D. (n=3). Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas ($p < 0,05$) entre tratamientos, dentro de una misma etapa.

A partir de los resultados obtenidos, se observó que existen diferencias significativas en los tres parámetros medidos, para ambas vinificaciones. La vinificación mediante la técnica de maceración carbónica produjo mayor espumabilidad, pero sin embargo, la estabilidad espuma sostenida y el tiempo de estabilidad fue superior en la vinificación tradicional.

Tras relacionar el contenido en antocianos totales (Tabla 5) de ambos tipos de vinificación con los parámetros de la espuma (Tabla 10), se observó que a mayor concentración de antocianos se obtiene un mayor tiempo de estabilidad de la espuma y una mayor espuma sostenida. Sin embargo, la mayor concentración o cantidad de antocianos disminuye la espumabilidad.

Otra comparación a tener en cuenta es la relación entre los ácidos hidroxicinámicos totales (Tabla 6) y los parámetros de la espuma (Tabla 10), donde se observó lo contrario a los antocianos. A medida que aumenta el contenido de estos ácidos, la espuma sostenida y el tiempo de estabilidad de la misma son menores, sin embargo, se incrementa ligeramente la espumabilidad con respecto al caso en el que hay menos ácidos hidroxicinámicos, donde son mayores el tiempo de estabilidad y la espuma sostenida.

Teniendo en cuenta las proantocianidinas se llegó a la conclusión de que a medida que aumenta su concentración, la espuma sostenida y el tiempo de estabilidad son mayores y la espumabilidad menor, en comparación con una muestra con menor cantidad de proantocianidinas.

En el caso de la espuma, al contrario que en los polifenoles, la técnica de vinificación sí que influye ya que los tres parámetros presentan diferencias significativas entre ambas. Esto es debido a la diferente composición de los vinos obtenidos mediante ambas técnicas.

CONCLUSIONES

Las técnicas de vinificación de estudio no influyeron sobre los polifenoles y su efecto en el vino, pero sí sobre la espuma. Sin embargo, se consiguió una menor extracción de polifenoles en el caso de la maceración carbónica, con lo que se vio favorecida la segunda fermentación. En relación a la espuma, el vino espumoso de maceración carbónica presentó una mayor espumabilidad, y una menor permanencia y un menor tiempo de estabilidad.

La crianza sobre lías influyó notablemente sobre todos los polifenoles, disminuyéndolos, y estos a su vez sobre la espuma favoreciendo la espuma sostenida y el tiempo de estabilidad a mayor contenido.

El color, importante en los vinos espumosos tintos fue menor en el caso de la maceración carbónica, pero gracias a la crianza sobre lías y a la presencia de compuestos como los ácidos hidroxicinámicos, éste se estabilizó.

BIBLIOGRAFÍA

- Bartolomé, B.; Moreno-Arribas, V.; Pueyo, E. & Polo, M.C., (1997). On-line HPLC Photodiode Array Detection and OPA derivatization for partial identification of small peptides from White wine). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 3374-3381.
- (a) Coelho, E.; Reis, A.; Domingues, M.R.M.; Rocha, S.M. & Coimbra, M.A., (2011). Synergistic effect of high and low molecular weight molecules in the foamability and foam stability of sparkling wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 3168-3179.
- (b) Coelho, E.; Rocha, S.M. & Coimbra, M.A., (2011). Foamability and foam stability of molecular reconstituted model sparkling wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 8770-8778.
- Escot, S.; Feuillat, M.; Dalau, L. & Charpentier, C., (2001). Release of polysaccharides by yeasts and the influence of released polysaccharides on colour stability and wine astringency. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 7, 153-159.
- Fornairon-Bonnefond, C.; Camarasa, C.; Moutounet, M. & Salmon, J.M., (2002). New trends on yeast autolysis and wine ageing on lees: a bibliographic review. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 36, 49-69.
- Glories, Y., (1984). La couleur des vins rouges. 2^{ème} partie. Mesure, origine et interprétation. *Connaissance da la Vigne et du Vin*, 18, 253-271.
- Gómez Alonso, S.; García Romero, E.; Hermosín Gutiérrez, I., (2007). HPLC analysis of diverse grape and wine phenolics using direct injection and multidetection by DAD and fluorescence. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20, 618-626.
- Gómez-Mínguez, M.; González-Miret, M.L., & Heredia, F.J., (2007). Evolution of color and anthocyanin composition of Syrah wines elaborated with pre-fermentative cold maceration. *Journal of Food Engineering*, 79, 271-278.
- Gribau-Solá, T.; López-Tamames, E.; Buján, J. & Buxaderas, S. (2002). Foam Aptitude of Trepát and Monastell Red Varieties in Cava Elaboration. 1. Base Wine Characteristics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 5596-5599.
- Guadalupe, Z.; Martínez, L. & Ayestarán, B., (2010). Yeast mannoproteins in red winemaking: effect on polysaccharide, polyphenolic, and color composition. *American Journal of Enology and Viticulture*, 61, 191-200.

- Guadalupe, Z.; Soldevilla, A.; Sáenz Navajas M.O.; Ayestarán B., (2006). Analysis of polymeric phenolics in red wines using different techniques combined with gel permeation chromatography fractionation. *Journal of Chromatography A*, 1112, 112-120.
- Hidalgo Togores, J. Elaboración de vinos carbónicos. *Tratado de Enología*, (2011). 2ª Edición. Volumen 2, 1155-1158 y 1197-1201. Editorial Mundi-Prensa Libros. Madrid.
- Ibern-Gómez, M.; Andrés-Lacueva, C.; Lamuela-Raventós, R.M.; Buxaderas, S.; Singleton, V.L. & de la Torre-Boronat, M.C., (2000). Browning of cava (sparkling wine) during aging in contact with lees due to the phenolic composition. *American Journal of Enology and Viticulture*, 51, 29-36.
- Jackson, R.S. *Wine science. Principles, practice and perception*, (2000). 2ª Edición. San Diego, CA: Academic Press.
- Lao, C.; Santamaria, A.; López-Tamames, E.; Bujan, J.; Buxaderas, S. & De la Torre-Boronat, M.C. (1999). Effect of grape pectic enzyme treatment on foaming properties of White musts and wines. *Food Chemistry* 65, 169-173.
- Llaudy, C. Contribución al estudio de los factores que afectan la astringencia del vino tinto, (2006). Tesis Doctoral. Universidad Rovira i Virgili.
- López-Barajas, M.; Viu-Marco, A.; López-Tamames, E.; Buxaderas, S. & De la Torre-Boronat, M.C. (1997). Foaming in Grape Juices of White Varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 2526-2529.
- Martínez-Lapuente, L. Estudio químico-sensorial de vinos espumosos elaborados con variedades de uva tradicionales de vinos tranquilos (2015). Tesis Doctoral. Universidad de La Rioja.
- Martínez-Lapuente, L.; Guadalupe, Z.; Ayestarán, B. & Pérez-Magariño, S. (2015). Role of major wine constituents in the foam properties of White and rosé sparkling wines. *Food Chemistry*, 174, 330-338.
- Martínez de Toda, F.; Sancha, J.C.; Zheng, W. & Balda, P. (2014). Leaf area reduction by trimming, a growing technique to restore the anthocyanins: sugars ratio decoupled by the warming climate. *Vitis* 53 (4), 189-192.
- Maujean, A.; Poinssaut, P.; Dantan, H.; Brissonet, F.; Cossiez, E., (1990). Étude de la tenue et de la qualité de mousse des vins effervescents. II. Mise au point d'une technique de mesure de la moussabilité de la tenue et de la stabilité de la mousse des vins effervescents. *Bulletin de l'O.I.V.*, 63, 405-427.

- Molan, P.C.; Edwards, M.; Eschenbruch, R., (1982). Foaming in winemaking. II. Separation and partial characterisation of foaminducing proteins excreted by a pure culture wine yeast. *European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology*, 16, 110-13.
- Morata, A.; Gómez-Cordovés, M.C.; Suberviola, J.; Bartolomé, B.; Colomo, B. & Suárez, J.A., (2003). Adsorption of anthocyanins by yeast cell walls during the fermentation of red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 4084-4088.
- O.I.V. Los vinos espumosos (2014).
- O.I.V. Compendium of international methods of analysis of wine and musts (1990). Organization Internationale de la Vigne et du Vin: Paris.
- Pace, C.; Giacosa, S.; Torchio, F.; Río, S.; Cagnasso, E. & Rolle, L. (2014). Extraction kinetics of anthocyanins from skin to pulp during carbonic maceration of winegrape berries with different ripeness levels. *Food Chemistry* 165, 77-84.
- Parenti, A.; Spugnoli, P.; Calamai, L., S. (2004) Effects of cold maceration on red wine quality from Tuscan Sangiovese grape. *European Food Research and Technology*. 218, 360-366.
- Pozo-Bayón, M.A.; Monagas, M.; Polo, M.C. & Gómez-Cordovés, C., (2004). Occurrence of pyranoanthocyanins in sparkling wines manufactured with red grape varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 1300-1306.
- Puig-Deu, M.; López-Tamames, E.; Buxaderas, S., & Torre-Boronat, M.C., (1999). Quality of base and sparkling wines as influenced by the type of fining agent added pre-fermentation. *Food Chemistry*, 66, 35-42.
- Rodriguez, D. El consumo de los vinos espumosos se generaliza (2015). *Enoviticultura Julio/Agosto*, n°35, 14-19.
- Sarker D.K.; Wilde P.J. & Clark D.C. (1995) Control of Surfactant-Induced Destabilization of Foams through Polyphenol-Mediated Protein - Protein Interactions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43, 295-300.
- Spranger, M.I.; Clímaco, M.C.; Sun, B.; Eiriz, N.; Fortunato, C.; Nunes, A.; Leandro, M.C.; Avelar, M.L. & Belchior, A.P. (2004). Differentiation of red winemaking technologies by phenolic and volatile composition. *Analytica Chimica Acta* 513, 151-161.
- Zamora, F. Factores que determinan la composición en compuestos fenólicos de la uva y La vinificación en tinto: influencia sobre la extracción estabilización de la materia colorante. *Elaboración y Crianza del vino*

Tinto: Aspectos científicos y prácticos (2003). 77-82 y 97-101.
Ediciones Mundi-Prensa; AMV Ediciones.