

-RESEÑA-

EL ROBLE PARA EL AÑEJAMIENTO DE LAS BEBIDAS ALCOHÓLICAS

Juan Carlos González*¹ y Jorge A. Pino²

¹Laboratorio Central, Cuba Ron SA. Cuba Libre No. 1, Santa Cruz del Norte, Provincia La Habana.
C.P. 32 900.

E-mail: juanca@ronstacruz.co.cu

²Instituto de Investigaciones par la Industria Alimentaria. Carretera al Guatao, km 3 1/2,
La Habana, Cuba, C.P. 19 200.

RESUMEN

Diferentes especies de roble blanco aportan la madera para la confección de barriles destinados al añejamiento de las bebidas alcohólicas, debido a sus propiedades físicas y composición química. Este artículo brinda una recopilación de resultados de investigaciones relativas a las especies más utilizadas, su región de origen, algunas características mecánicas y anatómicas, así como la composición química desde la perspectiva del añejamiento: taninos, lignina, hemicelulosa y otros extractivos como lactona de roble, fenoles volátiles, compuestos nitrogenados, ácidos orgánicos y otros de diversas familias de compuestos. Se concluye la importancia del roble en el añejamiento y su influencia en la tipicidad de las propiedades sensoriales de los vinos y destilados añejados.

Palabras clave: roble, barriles, añejamiento, extractivos del roble.

ABSTRACT

Oak wood for the aging of alcoholic beverages

Different species of white oak supplies the wood for cooperage ought to their physic and chemical properties. This article draws the results of numerous studies dealing to the more used species in cooperage, their geographical origin, some mechanical properties and the chemical composition in terms of: tannin, lignin, hemicelluloses, and other extractives like oak lactones, volatile phenols, nitrogen compounds, organic acids and others of a variety of organic families. It is concluded about the importance of oak in the aging and their influence in the characteristic of sensory properties of aged wine and spirits.

Key words: oak, barrels, aging, oak extractives.

INTRODUCCIÓN

El empleo de los barriles de roble en el añejamiento de las bebidas alcohólicas es un paso fundamental en la producción de las bebidas alcohólicas como el ron, whisky, brandy y los vinos. Esta madera se emplea por tener características mecánicas y químicas que la hacen idónea para contener líquidos y, aunque existen una gran variedad de especies, sólo unas pocas se emplean. Estas especies presentan una composición química variable en dependencia de una serie de factores que hacen que el aporte de las mismas a la composición química de las bebidas y a sus características sensoriales esté en dependencia en buena medida por la especie empleada.

***Juan Carlos González Delgado:** Investigador Auxiliar. Labora en la Ronera Santa Cruz desde 1976 en Control de Calidad e Investigaciones en Cromatografía de Gases, Evaluación Sensorial y Tecnología de Ron. Maestro Ronero. Director Técnico del Laboratorio Central de Cuba Ron S.A. Miembro del CTN de Bebidas Alcohólicas. Ha participado en misiones de trabajo en 11 países y en numerosos congresos y simposios. Tutor de tesis de nivel medio y universitario. Autor de artículos científicos y formulaciones de licores y rones.

El objetivo de este trabajo fue brindar una panorámica de las principales especies, la composición química y su papel en el añejamiento.

Principales especies y características generales

En la confección de barriles, el roble blanco es el más utilizado, fundamentalmente del género *Quercus*, presente en zonas templadas. Su clasificación botánica es: reino: Plantae; subreino: tracheobionta; superdivisión: spermatophyta; división: magnoliophyta; clase: magnoliopsida; subclase: hamamelididae; orden: fagales; familia: fagaceae; género: *Quercus* L. (1). Las principales áreas geográficas que aportan madera son los EE.UU. y Europa. En el primero, de las diez especies empleadas (*Q. garryana*, *Q. bicolor*, *Q. muhlenbergii*, *Q. stellata*, *Q. macrocarpa*, *Q. lyrata*, *Q. prinus*, *Q. virginiana* y *Q. alba*), la más empleada es *Q. alba* y en Europa, (Francia y otros países europeos) lo son *Q. robur* y *Q. petraea*, aunque otras especies pueden ser apropiadas como las especies españolas *Q. pyrenaica* y *Q. faginea* u otras como *Q. cerris*, *Q. pubescens* y *Q. farnetto*. En Europa, *Q. robur* tiene una mayor distribución que *Q. petraea* y es la única encontrada al este de Ucrania, por lo que es dominante en la mayoría de los bosques de Rusia (2-7). Una especie norteamericana (*Q. alba*) y dos europeas (*Q. robur* y *Q. petraea*) son las más empleadas. Las regiones más representadas son Kentucky, Tennessee y Missouri en los EE.UU. y Limousin (*Q. robur*, bosques de Haute-Vienne), Vosges y Allier (*Q. petraea* en los bosques de Bagnolet y Tronçais) en Francia y en una menor extensión Hungría, Bulgaria y Rusia (2, 8, 9).

La madera de roble es porosa-anillada con cada año de crecimiento definido por anillos, cada uno con dos tipos de madera: de primavera (o temprana) y la tardía (o de verano). La primera está constituida fundamentalmente por grandes vasos y varía poco entre temporadas de crecimiento; la segunda contiene mayoritariamente fibras de madera, y es su relativa abundancia la que varía con la velocidad de crecimiento del árbol. Velocidades altas de crecimiento resultan en anillos anuales anchos y una mayor proporción de madera tardía en relación a la de primavera. *Q. robur* presenta anillos más anchos que los de *Q. petraea* (1 a 3 mm) y *Q. alba* (3 a 5 mm), mientras que las dife-

rencias en las estructuras de las tilosas que bloquean los grandes vasos de la madera de primavera puede emplearse para discriminar entre las especies europeas y la americana *Q. alba*. La estructura de las tilosas de *Q. petraea* parecen relativamente más finas (0,1 a 0,5 μm), irregulares y rasgadas en comparación con las de *Q. alba*, más organizadas, gruesas (1 a 2 μm) y fuertes (2,3). Los robles blancos se utilizan en barriles por su excelente resistencia mecánica, flexibilidad, aislamiento térmico e impermeabilidad (10). Otras propiedades que lo hacen apropiado es que presentan amplios rayos multiseriados, presencia adecuada de tñides, gran durabilidad y una gran cantidad de material extraíble, que inhibe el crecimiento de microorganismos causantes de putrefacción, además de que son idóneos desde el punto de vista sensorial (11).

Composición química de la madera de roble

La composición de la madera de roble es variables, especialmente en elementos extraíbles (11). Las diferencias en las propiedades físicas y químicas pueden ser apreciables entre especies, árboles de una misma especie y dentro de un mismo árbol, influyendo también la región geográfica, las condiciones climatológicas y geológicas del suelo, la atención cultural y la edad (7, 10, 12). Presentan una composición promedio de: celulosa, 40 %; lignina, 20 %; hemicelulosa 25 % y sustancias extraíbles totales 5 a 10 % (13). Extractivos del roble, en adición a los tres polímeros principales, conforman una serie de sustancias orgánicas de bajo peso molecular: compuestos fenólicos (lignanos, cumarinas, fenoles simples y taninos); compuestos alifáticos (carbohidratos, ácidos grasos, aldehídos, alcoholes); terpenos y otros compuestos como aldehídos y ácidos aromáticos, compuestos furánicos, lactonas, norisoprenoides, carotenoides derivados de los ácidos gálico y elágico y otros compuestos volátiles, que pueden ser extraídos por las bebidas alcohólicas durante el proceso de añejamiento (4,8,14-18).

La Tabla 1 presenta la composición química de la madera de roble (19-23). En cuanto al efecto sobre la característica organoléptica de las bebidas alcohólicas, los polímeros (celulosa, hemicelulosa y lignina) no pueden afectarlas directamente a menos que estén fragmentadas, debido a que son insolubles. Sin embargo, los elementos extraíbles por el agua y el etanol tienen un efecto potencial inmediato (11).

Tabla 1. Composición aproximada de robles americanos y europeos (%)

Especie	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina	Extractivos	Ceniza
Roble europeo	38	29	25	4,4	0,3
<i>Quercus Robur</i> (a)	39-42	19-26	25-34	3,8-6,1	0,3
Roble francés (b)	22-50	17-30	17-30	2-10	-
<i>Quercus alba</i> (c)	44	24	24	5,4	1,0
<i>Quercus alba</i> (d)	42	28	25	5,3	0,2
<i>Quercus prinus</i> (e)	41	30	22	6,6	0,4
<i>Quercus stellata</i> (f)	38	30	26	5,8	0,5
Madera de corazón	38	29	25	-	-

(a) Conocido como roble inglés, roble de Limousin (Francia), distribuido por Europa

(b) Especie no dada por el autor, se supone *Quercus petraea*

(c) Roble blanco americano de los tierras pantanosas de Georgia (EE.UU.)

(d) Roble blanco americano de las tierras altas y secas de Tennessee (EE.UU.)

(e) Conocido como roble chesnut

(f) Conocido como roble post.

Los componentes fundamentales del roble y su papel en el añejamiento

Taninos

Los taninos del roble presentes en los destilados y vinos son taninos hidrolizables derivados del ácido elágico y son mayorías en relación al total de compuestos polifenólicos extraíbles; presentan alta variabilidad de concentración influido por la especie, el área geográfica e incluso dentro de un mismo tronco con influencia de la edad de la madera y la proporción de tejido contenido en la misma (2,10,11,24-26).

La Tabla 2 resume el contenido promedio de taninos elágicos y catequicos y de polifenoles totales en *Q. robur* y *Q. petraea* de varias regiones francesa y *Q. alba americano*, después de secada la madera (2,26).

La Tabla 3 presenta el contenido de los ocho elagitaninos oligoméricos usualmente identificados y cuantificados (2,10,27), además 33-deoxi-33-carboxivescalagina también ha sido reportado (27).

En general, *Q. alba* y *Q. petraea* presentan menores contenidos de elagitaninos que *Q. robur*, siendo más apropiadas para el añejamiento del vino; *Q. robur* es más idóneo para los destilados (2). La Tabla 4 muestra el contenido de taninos en robles de diferentes orígenes y la fracción que es extraída por un destilado por maceración que varió de 41 a 66 % del total de taninos, lo que indica que hay una relación entre el contenido total y la cantidad extraíble (24).

Tabla 2. Polifenoles totales, taninos elágicos y catequicos (mg/g)

Compuestos	<i>Quercus robur</i>	<i>Quercus petraea</i>	<i>Quercus alba</i>
Polifenoles totales ^a	106,3	80,0	-
Taninos elágicos ^b	10,5-168,0	3,8-114,6	0,0-13,2
Taninos catequicos ^c	0,016-0,064	0,027-0,033	0,000-0,056

^aMétodo espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu. ^bReacción de oxidación de esteres del ácido hexahidroxi-difenílico con glucosa con ácido nítrico en ausencia de oxígeno o por HPLC de los elagitaninos oligoméricos.

^cReacción específica con vainillina sulfúrica y absorción medida a 500 nm.

Tabla 3. Elágitaninos oligoméricos en diferentes maderas de roble (mg/g)

Elagitanino	<i>Quercus robur</i>	<i>Quercus petraea</i>	<i>Quercus alba</i>
Vescalagina	1,60-8,38	1,05-5,79	0,0-0,72
Castalagina	3,40-14,14	1,63-8,87	0,0-1,5
Grandinina	1,00-4,5	1,06-4,07	0,0-0,51
Roburina E	0,69-3,38	0,78-3,43	0,0-0,42
Roburina A	0,39-2,81	0,13-1,64	0,0-0,27
Roburina D	0,40-4,40	0,47-3,27	0,0-0,15
Roburina B	0,62-3,97	0,37-2,39	0,0-0,21
Roburina C	0,35-2,85	0,38-2,25	0,0-0,12

Tabla 4. Contenido total de taninos y cantidad extraída por el brandy (mg/g de madera)

Tipo de roble	Taninos		
	Total	Extraído	% extraído
Robles franceses:			
(<i>Q. petraea</i>) región de Tronçais	135	86,0	63,7
	96	62,6	65,2
	84	52,6	62,4
(<i>Q. robur</i>) región de Limousin	73	29,9	41,0
	154	102,0	66,1
	89	59,0	66,5
(<i>Q. robur</i>) región de Gascony	111	64,6	58,3
	153	82,3	54,0
	120	56,9	47,4
	105	60,8	57,7
	150	90,3	60,2
	80	48,3	60,7
	82	40,0	48,7
Roble búlgaro	79	39,5	49,9
Roble ruso	105	58,3	55,5
Roble blanco americano	39	19,7	51,0

Durante el añejamiento, los taninos son solubilizados en los primeros años y después van desapareciendo por transformaciones debido a hidrólisis, oxidación o por la incorporación de grupos etoxi a su estructura, cambiando sus propiedades organolépticas (6,28,29). No solo son oxidados sino que también son hidrolizados. En brandies añejados en barriles nuevos y viejos, los elagitaninos fueron rápidamente solubilizados en los primeros años, y simultáneamente degradados a ácido elálgico (30). Estudios en vinos mostraron que una pequeña proporción de estos componentes fue extraída, y que la misma varió significativamente entre barriles y entre los ocho elagitaninos medidos. La concentración fue mucho más baja que la esperada a partir de los cálculos basados en la diferencia entre las caras interior y exterior de las duelas del barril, lo que implica una degradación significativa de los elagitaninos después de su extracción (31) y, las diferencias encontradas, no se explican por las variaciones en la estructura de la madera (32).

Los taninos intervienen en los procesos de oxidación que ocurren dentro del barril. Actúan como reguladores de la oxidación, absorbiendo rápidamente el oxígeno disuelto y facilitando la hidropoxidación de los constituyentes del vino y los destilados, proceso que ocurre en tres etapas: 1) reacción con el oxígeno en presencia de un metal de transición: hierro, cobre o manganeso, para liberar oxígeno activado que puede ser representado como peróxido de hidrógeno; 2) el oxígeno activado oxida el alcohol a acetaldehído; 3) el alcohol se combina con el acetaldehído formado en el paso 2 y produce dietilacetil, que tiene gran influencia al dar una nota delicada y de alta calidad. Este proceso es más acentuado en los destilados que en los vinos (33).

LIGNINA

La lignina es un polímero tridimensional de derivados fenilpropano de unidades de guayacil (2-metoxifenol) y siringil (dimetoxifenol), sustituidos en la cuarta posición con una cadena lateral alifática, entrecruzados adicionalmente por oxidación y con el alcohol coniferílico enlazado al polímero a través de la esterificación del grupo fenólico del alcohol; sus principales enlaces intermonoméricos son: enlaces alquil-aril éter entre la cadena lateral de propano de una unidad y el grupo fenólico de la otra unidad y enlaces carbono-carbono con varios patrones de enlace. Es insoluble, a menos que los enlaces alquil-aril-éter sean rotos por medios físicos o químicos: solvolisis con una mezcla etanol/HCL a 120 °C y tratamientos térmicos, lo que sucede en condiciones más suaves durante el secado de las duelas, los tratamientos térmicos a las mismas y el añejamiento de las bebidas espirituosas en barriles de roble (11,31,34).

Durante el añejamiento la lignina es extraída y degradada por un proceso de hidroalcoholisis en medio ligeramente ácido (pH 4 a 5) dando como resultado la presencia de fracciones de lignina y aldehídos y ácidos aromáticos y donde la fracción extraída constituye aproximadamente 4 a 5 % del total de lignina contenida en el roble (6,24,35). La fracción de lignina a partir de la cual se producen los aldehídos y ácidos aromáticos ha sido llamada por los autores franceses como lignina de extracción (36) y «complejo etanol-lignina» por autores norteamericanos (28,29). También son extraídos un sinnúmero de derivados fenólicos productos de la descomposición de la lignina: fenoles monoméricos (fenoles, metroxifenoles, dimetoxifenoles y derivados de estos, alquil-aril éteres y otros éteres);

dímeros y trímeros de lignina; derivados carbonílicos y alcoholes; hidrocarburos alifáticos y aromáticos; derivados terpénicos; derivados benzofuránicos y ésteres grasos, provocada por la hidrotermólisis y pirolisis que se produce con los diferentes tratamientos térmicos a que se someten las duelas de los barriles (35,37,38).

La extracción y degradación de la lignina durante el añejamiento sigue un curso no lineal, con el mejor ajuste a un modelo parabólico $y = a(1 + bx - 1)$, con concentraciones más altas en barriles nuevos que en los viejos (39). La exposición repetida del roble a las soluciones hidroalcohólicas provoca cambios de composición en la lignina y sus derivados, como muestra una duela de barril donde la lignina fue extraída más o menos intensamente desde la cara interior hacia la exterior, en correspondencia con la impregnación de la madera por el destilado (Tabla 5) (24), sin que el análisis de microscopía electrónica revelara diferencias en las estructuras celulares entre la superficie interior y exterior, lo que indica que la extracción es un proceso suave que no altera la estructura. Investigaciones con duelas de diversos grados de agotamiento, tomadas a intervalos de 5 mm mostraron que con el uso, los contenidos de aldehídos aromáticos y sus ácidos se iban reduciendo en los primeros 20 mm de espesor, con concentraciones máximas hacia el centro (40).

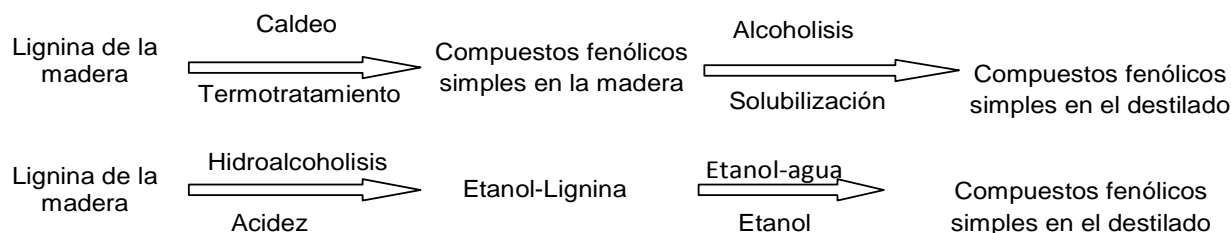
La presencia de los aldehídos y ácidos aromáticos en los destilados añejados responden a dos mecanismos para la degradación de la lignina: el primero ocurre por los tratamientos térmicos a la madera donde la lignina es degradada y los compuestos formados son rápidamente extraídos y el segundo ocurre en la fase hidroalcohólica, especialmente a pH bajos. Se describen ambos de la siguiente manera (6):

HEMICELULOSA

La hemicelulosa es un polímero bidimensional formado por varios azúcares. Los polisacáridos más comunes que la componen son d-xilanos, polímeros de d-xilosa, con enlaces b-1-4 y cadenas laterales de arabinosa y otros azúcares como manosa, galactosa y en algunos casos ramnosa, algunas veces acetiladas. (41). Para el añejamiento de las bebidas alcohólicas, la propiedad más importante es su capacidad de hidrolizarse fácilmente con aportes de carbohidratos que contribuyen a mejorar el sabor de los destilados y vinos, suministrándoles algo de dulzor.

Tabla 5. Gradiente de extracción de lignina de una duela que contuvo brandy durante 80 años

	Profundidad de muestra (mm)	Metoxilos (mg de madera seca)	Porcentaje de metoxilos extraídos
Superficie interior	0,5-2	52,3	8,2
	2-4,5	55,1	3,3
	6-7,5	55,7	2,2
	7,5-9	56,5	0,8
Superficie exterior	9-16	57,0	--



Estudios en whisky mostraron que incrementos de arabinosa, glucosa, xilosa, galactosa y ramnosa fueron rápidos durante los primeros años, similar a la formación de sólidos, pero con velocidades de formación de fructosa y glicerol diferentes, sugiriendo otro patrón de formación al presentar nuevos incrementos en los últimos años que indican que estos compuestos son producidos por diferentes sustratos en la madera o por diferentes mecanismos al de los otros azúcares (42); el glicerol podría ser un producto de la degradación de material graso (glicéridos) de la madera (43). En general, la extracción de estos compuestos en el añejamiento es un proceso continuo en el tiempo (6) y, a medida que el barril es usado y la graduación alcohólica del destilado aumenta, la formación de azúcares será menor (11,43); es un proceso complejo si se considera: 1) los carbohidratos poliméricos que son extraídos deben de continuar hidrolizándose, 2) al analizar las cantidades de sólidos totales extraídos y corregir sus magnitudes con los valores de taninos, lignina y otros componentes, queda una cierta cantidad de sólidos que no son considerados, 3) las cantidades de azúcares identificados en los destilados añejados son medianamente altos, representando una fracción considerable de los sólidos extraídos: los vinos deben de extraer una mayor cantidad de azúcares que los destilados dado el medio más acuoso y ácido que presentan y 4) los taninos hidrolizables producen una cierta cantidad de glucosa (11).

Los glúcidos representan una gran parte de los solutos de los aguardientes, hasta 500 mg/L después de 40 años de añejamiento; se pueden encontrar oligosacáridos cuyo grado de polimerización es inferior a siete, con los di- o tri-sacáridos como los más abundantes, mientras que en los aguardientes jóvenes la proporción de carbohidratos simples libres con respecto a los carbohidratos totales corresponde a 0,6; para los alcoholes de 40 años de añejamiento esta relación es de 0,99 lo que demuestra la degradación de los poliósidos a lo largo del tiempo (6).

Los tratamientos térmicos que sufre el roble en la conformación de los barriles producen rupturas de la hemicelulosa en sus azúcares constituyentes, pasando rápidamente a dar productos de caramelización. El tostado produce furfural, hydroximetilfurfural, maltol, cicloteno y un grupo de otros productos de la conden-

sación de azúcares en ruta a estructuras altamente condensadas que dan el color carmelita del caramelo, formándose también ácido acético y metanol (15,19,44,45). En resumen, el papel de las hemicelulosas en el añejamiento se puede agrupar en tres direcciones: 1) Aporte de monosacáridos como consecuencia de la hidrólisis directa de las hemicelulosas, 2) Aporte de carbohidratos poliméricos que continúan hidrolizándose en monosacáridos después de haber sido extraídos de la madera y 3) Aporte de compuestos que dan color a caramelo, olor y sabor dulce asociados a la azúcar quemada, después que la madera ha sido tostada o quemada.

OTROS COMPONENTES PROVENIENTES DE LA MADERA DE ROBLE

LACTONA DE ROBLE

La b-metil-g-octalactona conocida como «lactona de roble» o «lactona de whisky» ha sido ampliamente estudiada (8-10,15,46-48) y es considerada el principal compuesto volátil del roble (3). Presenta dos formas geométricas con una configuración quiral (3S, 4S) *cis* y (3S, 4R) *trans*. Las maderas de *Q. petraea* y *Q. alba* tienen cantidades mayores de lactona total que *Q. robur* con *Q. alba* más rica en el isómero *cis* (10,46,47). Se ha planteado que los precursores de estas lactonas son el derivado 6'-*O*-galato del ácido (3S, 4S)-4-b-D-glucopiranosiloxi-3-metiloctanoico para el isómero *cis* y el derivado 6'-*O*-galato de un ácido *treo*-4-b-D-glucopiranosiloxi-3-metiloctanoico para el isómero *trans* en *Q. petraea* (49).

Se ha sugerido que estos isómeros están presentes en la madera como un pool para cada uno, conformados por la forma ácida abierta, el éster etílico y la lactona, con una relación fija entre ellos dependiente de las características genéticas de la madera y con un número de equilibrios diferentes que determinarán las cantidades de la forma lactona observadas bajo ciertas circunstancias (50); el contenido de humedad, temperatura, condiciones de secado y el pH intervienen en la conversión de los precursores en la lactona (11) mientras que, en el destilado o el vino influyen las cantidades totales de los grupos de ambos isómeros en la madera, la concentración de etanol y el pH y cualquier tratamiento que podría causar hidratación o deshidratación de la madera (50,51). La presencia de ambos

isómeros así como la relación *cis/trans* revela alta variabilidad, tanto para robles de orígenes americano como europeo (8, 10, 51). Se ha planteado que del análisis de la relación *cis/trans* es posible determinar la fuente de la madera de roble (51), aunque esto se ha cuestionado dada la variabilidad entre las maderas de roble y la dependencia de estos isómeros con el tipo de secado que se utiliza (2). Sin embargo, aunque las concentraciones entre especies, árboles de una misma especie, e incluso dentro de un mismo árbol presentan alta variabilidad, en general se considera que el roble blanco americano (*Q. alba*) y *Q. robur* y *Q. petraea* de Francia, tienen mayores contenidos de lactona de roble que el resto de los robles europeos, con la mayor concentración del isómero *cis* en *Q. alba* (3,8,9,32).

FENOLES VOLÁTILES

Se han reportado en extractos de roble blanco americano y europeos y como provenientes de la lignina: fenol, eugenol, isoeugenol, guayacol, o-cresol, m-cresol, 2,6-dimetoxifenol, 3,4,5-trimetoxifenol, *cis/trans* 2,6-dimetoxi-4-(1-propenil)-fenol, 3,4-dimetoxifenol, 2,6-xilenol, 4-metil-2-(2'-metil-1'-propenil)-fenol, dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol, 4-metilguayacol, 4-etilfenol, 4-etilguayacol, 4-propilguayacol, 4-vinilfenol, 4-vinilguayacol, catecol, resorsinol, hidroquinona. El eugenol se presenta en mayores concentraciones que los demás y esta en mayor proporción en los robles americanos (8,11,18). La escopoletina ha sido reportada en extractos alcohólicos de robles americanos, franceses, españoles y búlgaros de las especies *Q. alba*, *Q. robur*, *Q. petraea*, *Q. pyrenaica* y *Q. faginea* (52-55). La esculetina, perteneciente también a la familia de las cumarinas como la escopoletina, fue encontrada en extractos de robles españoles (55).

COMPUESTOS NITROGENADOS

El tratamiento térmico que se aplica en los trabajos de tonelería produce la degradación de los polisacáridos con formación de aldehídos furánicos (44). Cuando las pentosas se calientan se produce furfural. La ramnosa se convierte en 5-metil-furfural y las hexosas en 5-hidroxi-metil-furfural. Estos dos últimos compuestos fueron identificados en extractos de robles tostados y sin tostar de las especies *Q. robur* y *Q. petraea* de origen húngaro (45). El tostado produce compuestos volátiles con olor a «tostado-caramelo» y, son respon-

sables de este carácter: maltol, cicloteno, 2,3-dihidro-3,5-dihidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona, 4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2H)-furan-3-ona (furaneol), 2,3-dihidro-5-hidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona (dihidromaltol), 2,5-furandicarbaldehído, furilhidroximetilcetona e hidroximaltol, planteándose que un pirolisis directa de los azúcares o una reacción de Maillard pueden ser los responsables de la formación de estos compuestos (15,17). Se ha planteado que cualquier diferencia entre los robles europeos y americanos parece provenir de las diferencias en los tratamientos térmicos aplicados (11).

ÁCIDO ACÉTICO Y CONGÉNERES ÁCIDOS

El ácido acético proveniente del roble presente en los destilados añejados se forma por una hidrólisis directa y extracción posterior de las hemicelulosas (11). En cuanto a ácidos no volátiles, una buena parte de ellos proviene de la madera de roble (28,29,43). Se ha reportado: valérico, hexanoico, 2-furanocarboxílico, fumárico, heptanoico, succínico, etilhexanoico, benzoico, mesacónico, octanoico, fenilacético, 2-hidroxibenzoico, nonanoico, decanoico, cinámico, undecenoico, laúrico, azeálico, tridecanoico, sebácido, tetradecanoico, undecanedioico, pentadecanoico (ramificado), hexadecanoico (ramificado), pentadecanoico, bencenotricarboxílico, ferúlico, palmitoleico, heptadecanoico (ramificado), oftálico, heptadecanoico, oleico, esteárico y hexadecanedioico (56). El ácido ascórbico también ha sido reportado en maderas de roble (40), así como los ácidos cafeínico y protocatequico en *Q. robur* y *Q. petraea* de origen húngaro (45).

OTROS TIPOS DE COMPUESTOS

En robles de origen americano y francés han sido reportados: succinato de dietilo, b-caroteno, luteína y uno de sus precursores, compuestos del tipo norisoprenoides así como varios terpenoides; las llamadas «cetonas de Hibber» (propiovanillona, propiosiringona), megastigmenonas (hidroximegastigmen-2-ona, hidroximegastigmen-3-ona); benzopiranonas (7-hidroxi-6-metoxi-2H-benzopiranonas); los alcoholes dodecanol, tetradecanol, hexadecanol, 1,2-propanediol y 2-dodeciloxietanol (8,11,14,16). En *Q. alba* y *Q. petraea* de origen francés, como responsables del carácter de «se-r-rín» del olor y sabor de vinos y extractos tratados con

roble nuevo: hexanal, 1-hexanol, nonanal, (*E*)-2-octenal, 2-etil-1-hexanol, 2,4-heptadienal, decanal, (*E*)-2-nonenal, (*E*)-2-decenal e identificados tentativamente (*E,Z*)-2,4-heptadienal, (*Z,Z*)-2,4-heptadienal, (*Z,Z*)-2,4-decadienal y (*E*)-2-decenal, asociados al carácter graso/rancio del aroma del serrín (2). Un lignano (lioniresinol), 2,3-dihidroxi-1-guayacilpropan-1-ona, 3-hexanol, nonano, 1,1-dimetoxietano y limoneno han sido reportados en extractos de roble (56,58) y el dimetilaminobenzaldehído solo en robles franceses (8).

De lo revisado hasta aquí puede concluirse que, de las especies de roble empleadas en tonelería, una especie americana (*Q. alba*) y dos europeas (*Q. robur* y *Q. petraea*) son las más empleadas, con estructura anatómica diferenciable y composición química que depende de un número de factores que la hacen muy variable, especialmente en elementos extraíbles como taninos, lignina y hemicelulosa y sus productos de degradación que intervienen en una serie de reacciones que ocurren en el interior del barril, además de otra serie de compuestos volátiles, que contribuyen a la tipicidad de las características organolépticas de las bebidas alcohólicas añejadas, brindando además una diferenciación entre ellas.

REFERENCIAS

1. United State Department of Agriculture. Natural Resources Conservation Service. Plants Database. Plants Profile. *Quercus alba*, 2008. L. Consultado el 12 de febrero 2008 en: www.usda.gov/plants.usda.gov/index.html.
2. Chatonnet, D. y Dubourdieu, D. *Am. J. Enol. Vitic.* 49 (1): 79-85, 1998.
3. Mosedale, J.; Puech, J. y Feuillat, F. *Am. J. Enol. Vitic.* 50 (4): 503-512, 1999.
4. Cadahía, E.; Varea, S.; Muñoz, L.; Fernández de Simón, B. y García-Vallejo, M. *J. Agric. Food Chem.* 49: 3677-3684, 2001.
5. Fernández de Simón, B.; Cadahía, D. y Jalocha, J. *J. Agric. Food Chem.* 51: 7671-7678, 2003.
6. Puech, J.; Leauté, R.; Mosedale, J. y Mourgues, J. Barrica y envejecimiento de los aguardientes en: *Enología. Fundamentos científicos y tecnológicos*, Madrid, Mundi-Presna Libros, C. Flanzy, Ed., 2003. Consultado el 15/05/09 en: <http://books.google.com>
7. Guchu, E.; Díaz-Moroto, M.; Díaz-Moroto, I.; Vila-Lameiro, P. y Pérez-Coello, M. *J. Agric. Food Chem.* 54: 3062-3066, 2006.
8. Perez-Coello, M.; Sans, J. y Cabezano, M. *Am. J. Enol. Vitic.* 50 (2): 162-165, 1999.
9. Díaz-Moroto, M.; Sánchez-Palomo, E. y Pérez-Coello, M. *J. Agric. Food Chem.* 52: 6857-6861, 2004.
10. Masson, G.; Moutounet, M. y Puech, J. *Am. J. Enol. Vitic.* 46 (2): 262-268, 1995.
11. Singleton, V. *Am. J. Enol. Vitic.* 46 (1): 98-115, 1995.
12. Feuillat, F. y Keller, R. *Am. J. Enol. Vitic.* 48 (4): 502-508, 1997
13. Benavent, J. *La cultura del vino. Cata y degustación*, Valencia, Ed. Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Alimentos, 2003. Consultado el 14/05/09 en: <http://books.google.com>
14. Masson, G.; Puech, J. y Moutounet, M. *Bulletin de l'O.I.V.* 69: (785/786), 634-657, 1996.
15. Cutzach, I.; Chatonnet, P.; Henry, R. y Dubourdieu, D. *J. Agric. Food Chem.* 45: 2217-2224, 1997.
16. Masson, G.; Baumes, R.; Puech, J. y Razungles, A. *J. Agric. Food Chem.* 45: 1644-1652, 1997.
17. Cutzach, I.; Chatonnet, P.; Henry, R. y Dubourdieu, D. *J. Agric. Food Chem.* 47: 1663-1667, 1999.
18. Fernández de Simón, B.; Esteruelas, E.; Muñoz, A.; Cadahía, E. y Sanz, M. *J. Agric. Food Chem.* 57: 3217-3227, 2009.
19. Bednar, H. y Fengel, D. *Holz-Roh Werskt.* 32: 99-107, 1974.
20. Wagenfuhr, R. y Schreiber, C. *Holzatlas*, Leipzig, V.E.B. Fachbuchverlag, 1974.
21. Puech, J. *Spirit aged in oak barrel. Extraction and evolution of lignins and its degradation products* (PhD Thesis. University of Paul Sabatier, Toulouse, France) 1978.
22. Pettersen, R. *The chemistry of solid wood*, Washington DC, American Chemical Society, R. Rowell (Ed.) 1984, pp. 57-127
23. Feuillat, F.; Keller, R.; Masson, G. y Puech, J. *Madera de roble en: Enología. Fundamentos científicos y tecnológicos*, Madrid, Mudi-Presna Libros, C. Flanzy Ed., 2003. Consultado el 15 / 05 / 09 en: <http://books.google.com>
24. Puech, J. *Am. J. Enol. Vitic.* 35 (2): 77-81, 1984.
25. Sauvageot, F. y Feuillat, F. *Am. J. Enol. Vitic.* 50 (4): 447-455, 1999.
26. Doussot, F.; de Jéso, E.; Quideau, S. y Pardon, P. *J. Agric. Food Chem.* 50: 5955-5961, 2002.
27. Glasbania, A. y Hofmann, T. *J. Agric. Food Chem.* 54: 3380-3390, 2006.

28. Baldwin, S.; Black, R.; Andreasen, A. y Adams, S. J. *Agric. Food. Chem.* 15: 381-385, 1967.
29. Reazin, G.; Baldwin, S.; Scales, H.; Washinton, H. y Andreasen, A. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 59 (4): 770-776, 1976.
30. Viriot, C.; Scalbert, A.; Lapierre, C y Moutounet, M. *Agric. Food Chem.* 41: 1872-1879, 1993.
31. Puech, J.; Feuillat, F.; Mosedale, J. y Puech, C. *Vitis* 15 (4): 211-214, 1996.
32. Feuillat, F.; Moio, L.; Guichard, E.; Marivnov, M.; Fournier, N. y Puech, J. *Am. J. Enol. Vitic.* 48 (4): 509-515, 1997.
33. Vivas, N. y Glories, y. *Am. J. Enol. Vitic.* 47 (1): 103-107, 1996.
34. Guillén, M. y Ibargoitia, M. *J. Sci. Food Agric.* 79: 1889-1903, 1999.
35. Puech, J. *Am. J. Enol. Vitic.* 32 (2): 111-114, 1981.
36. Deibner, L.; Jouret, C. y Puech, J. *Ind. Alim. Agric.* 93 (4): 401-414, 1976.
37. Faix, O.; Meier, D. y Fortmannm, I. *Holz als Roh und Werkstoff.* 48: 281-285, 1990.
38. Ralph, J. y Hatfield, R. *J. Agric. Food Chem.* 39: 1426-1437, 1991.
39. Puech, J. y Gofinet, B. *J. Food Sci.* 52: 1280-1282, 1301, 1987.
40. Pisarnitskii, A. *App. Biochem. Microbiol.* 31 (1): 126-128, 1995.
41. Lehninger, A. *Bioquímica. Las bases moleculares de la estructura y la función celular*, Barcelona. Ed. OMEGA SA, 1974.
42. Black, K. y Andreasen, A. *J. AOAC.* 57: 111-117, 1974
43. Reazin, G. *Brewersø Guardian* (June): 31-34, 1979.
44. Chatonnet, P. y Boidron, J. *En: Proc. of the 17 Australian Wine Industry Conference. Adelaide, S.A., 13-17 August 1989, 1990.*
45. Laslavik, M.; Gal, L.; Misik, S. y Erdei, L. *Amer. J. Enol. Viticult.* 46 (1): 67-74, 1995.
46. Mosandl, A.; Kustermann, A.; Palm, U.; Doran, H. y Koenig, W. *Zeits. Lebensm. Unters. Forsch.* 188 (6): 517-520, 1989.
47. Guichard, E.; Fournier, M.; Masson, G. y Puech, J. *Amer. J. Enol. Vitic.* 46 (4): 419-423, 1995.
48. Otsuka, K.; Sato, K. y Tamashita, Y. *J. Ferment. Technol.* 58: 395-398, 1980.
49. Masson, E.; Baumes, R.; Le Guernevé, C. y Puech, J. *J. Agric. Food Chem.* 48: 406-409, 2000.
50. Waterhouse, A. y Towey, J. *J. Agric. Food Chem.* 42: 1971-1974, 1994.
51. Towey, J. y Waterhouse, A. *Am. J. Enol. Vitic.* 47 (2): 163-172, 1996.
52. Ortega-Heras, M.; González-San José, M. y González-Huerta, C. *Food Chem.* 103: 1434-1448, 2007.
53. Puech, J. y Moutounet, M. *Assoc. Off. Anal. Chem.* 71 (3): 512-514, 1988.
54. Baran, H. y Schwedt, G. *Zeits. Lebensm. Unters. Forsch.* 196 (4): 370-374, 1993.
55. Puech J. y Moutounet, M. *Lebensm. Wiss. Technol.* 25 (4): 350-352, 1992.
56. Quesada-Granados, J.; Villalon-Mir, M.; López-García-Serrano, H. y López- Martínez, M. *J. Agric. Food Chem.* 44: 1378-1381, 1996.
57. Nykanen, L. *Am. J. Enol. Vitic.* 37 (1): 67-74, 1986.
58. Gómez-Cordovés, C.; Bartolome, B. y Jimenon, M. *J. Agric. Food Chem.* 45: 873-876, 1997.