

Evolución en el contenido de aldehídos furánicos presentes en destilados de vino envejecidos en barriles de roble: ajuste por regresión no lineal

Evolution of furanic aldehydes present in wine distillates aged in oak barrels: adjustment by non lineal regression

QUESADA J., VILLALÓN M., LÓPEZ H. AND LÓPEZ M.C.

Departamento de Nutrición y Bromatología. Facultad de Farmacia. Universidad de Granada.
E-18071 Granada, España.
Email: quesadag@platon.ugr.es

RESUMEN

Se ha conseguido el ajuste mediante funciones matemáticas no lineales de los datos experimentales obtenidos tras la determinación de las concentraciones de aldehídos furánicos presentes en aguardientes de vino envejecidos en barriles de roble Americano de Kentucky y roble Francés del Limousin, de características determinadas y conocidas. Igualmente eran conocidas las condiciones de envejecimiento que sufrieron los aguardientes durante todo el proceso de maduración, encontrándose que la ecuación $Y = e^{(\alpha - \alpha_1/x)}$ reflejaba de manera muy aproximada la evolución en los contenidos de aldehídos furánicos encontrados en las muestras de aguardientes de vino.

PALABRAS CLAVE: Barril de roble. Aldehídos furánicos. Furfural. 5-hidroximetilfurfural. Brandy. Destilados de vino. Regresión no lineal.

ABSTRACT

The adjustment of experimental data obtained after the determination of the concentrations of furanic aldehydes present in wine distillates aged in american oak barrels from Kentucky and French oak barrels from Limousin (with specific and known characteristics) was tried out by non lineal mathematical functions. So, we obtained an equation ($Y = e^{(\alpha - \alpha_1/x)}$) that fits nearly the furanic aldehydes concentrations found in wine distillates samples.

KEY WORDS: Oak barrels. Furanic aldehydes. Furfural. 5-hydroxymethylfurfural. Brandy. Wine distillates. Non lineal regression.

INTRODUCCIÓN

Han sido muchos los autores que han estudiado la composición química de bebidas denominadas espirituosas de distintas edades y envejecidas todas ellas en barriles de roble, aunque en condiciones distintas, tales como Armagnac, Cognac, Whisky, Ron o Brandy. En esta composición química aparecen una serie de compues-

tos extraídos de la madera de roble por la bebida durante su proceso de maduración o envejecimiento (Bricout 1971, Egorov and Borisova 1957, Guymon and Crowell 1968, Hardy 1969, Lehtonen 1983, Puech et al. 1984).

La extracción de compuestos procedentes de la madera por parte de un aguardiente durante el

período de envejecimiento, va a venir determinada por las condiciones en las que se encuentre la madera de roble donde envejece éste. (Marco et al. 1994, Masson et al. 1995, Puech y Goffinet 1987).

Una de estas características o condiciones es el estado de agotamiento en el que se puede encontrar la madera de roble como consecuencia del uso a la que ha sido sometida.

Este agotamiento se caracteriza por la no cesión de sustancias químicas al aguardiente. Algunas de esas sustancias son los aldehídos furánicos.

La extracción de estos compuestos por parte del aguardiente se realiza en tres fases. En la primera se produce una cesión intensa durante un período relativamente corto de tiempo; la segunda fase se caracteriza por una cesión mucho menos intensa y en un período temporal más largo. Esta evolución observada es debida al agotamiento de la madera en estos compuestos furánicos. Por último, la tercera fase viene condicionada por el agotamiento de la madera del barril, por lo que las extracciones de compuestos furánicos son prácticamente nulas.

Puech et al.(1985), Rous y Alderson (1983), estudiaron la evolución de los compuestos fenólicos de la madera de roble en el envejecimiento de vinos y Armagnac. Intentan ajustar las curvas de evolución encontradas mediante funciones lineales, exponenciales e hiperbólicas, encontrando que la función $Y = AX^B$ es la que mejor responde a las curvas teóricas por ellos obtenidas.

De nuevo Puech y Goffinet (1987) estudian la evolución de los compuestos de degradación de la lignina durante el envejecimiento del Armagnac para intentar ajustarlos a un modelo de extracción no lineal, encontrando que dicho modelo reflejaba fielmente el estado de agotamiento de la madera del barril en estos productos de degradación de la lignina.

En este trabajo se pretende realizar un ajuste similar al realizado por Puech y Goffinet (1987) para los productos de degradación de la lignina, pero sobre los aldehídos furánicos extraídos por el aguardiente durante el envejecimiento.

Así, mediante la ecuación de una curva, vamos a intentar ajustar la presencia de estos compuestos en los distintos tipos de aguardientes envejecidos estudiados.

MATERIALES Y MÉTODOS

A. Muestras analizadas. Se han analizado 36 muestras de aguardientes de vino envejecidos de manera tradicional en barriles de roble Americano de Kentucky y roble Francés del Limousin.

Asímismo se ha dispuesto de 6 muestras de aguardientes de vino envejecidos en barriles de roble americano de Kentucky siguiendo el método dinámico de Soleras.

De cada muestra se conocía el tiempo que había estado envejeciendo el aguardiente en el barril de roble, así como las características propias de estos barriles.

De esta forma pudimos clasificar las muestras en cuatro series distintas según la técnica de envejecimiento empleada para su elaboración:

* SERIES A, B y C agrupaban a aguardientes envejecidos siguiendo el método estático Tradicional.

* SERIE D que agrupaba a aquellas muestras que fueron envejecidas siguiendo el método dinámico de Soleras.

Igualmente y atendiendo a las características de los barriles, las muestras se agrupaban en:

* SERIE A: Incluía las muestras envejecidas en barril de roble nuevo y de duelas quemadas.

* SERIE B: Incluía las muestras envejecidas en barril de roble de duelas quemadas y que había sido usado durante cinco años para envejecer otros aguardientes.

* SERIE C: Incluía las muestras envejecidas en barril de roble nuevo, pero cuyas duelas no fueron quemadas.

* SERIE D: Incluía aquellos aguardientes envejecidos mediante Soleras en barriles nuevos y de duelas quemadas de roble americano de Kentucky

Cada serie agrupaba asímismo a muestras correspondientes a los tiempos de envejecimiento de 0, 1, 2, 3, 4 y 5 años.

La Tabla N^o1 resume de manera esquemática las características de cada una de las series de aguardientes estudiadas.

TABLA N^o1: Características de envejecimiento de las muestras estudiadas.

SERIES	ENVEJECIMIENTO	^a ROBLE	^b BARRIL	TIEMPO ENVEJECIMIENTO (AÑOS)
A	Tradicional	K & L	N & Q	0,1,2,3,4 y 5
B	Tradicional	K & L	Q & U	0,1,2,3,4 y 5
C	Tradicional	K & L	NQ	0,1,2,3,4 y 5
D	Solera	K	N & Q	0,1,2,3,4 y 5

^aTipo de Roble: K (Roble Americano de Kentucky); L (Roble Francés del Limousin)

^bTipo de barril: N (Nuevo); Q (Quemado); NQ (No Quemado); U (Usado)

B. Determinación Cromatográfica. En todas las muestras se realizó la determinación de aldehídos furánicos, furfural y 5-hidroximetilfurfural, mediante Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC) siguiendo la técnica desa-

rollada por Villalón et al.(1992) y comprobada posteriormente por Quesada et al.(1995).

Para el tratamiento informático de los resultados se empleó el paquete estadístico denominado STATGRAPHICS v5.0. (Stsc 1991).

RESULTADOS

Los resultados obtenidos en la determinación de los aldehídos furánicos en las muestras, así

como la clasificación de ellas, viene recogido en la Tablas N12 y N13.

TABLA N^o2: Concentraciones de furfural encontradas para las series A, B, C y D. (Resultados expresados en mg/l).

FURFURAL ROBLE AMERICANO DE KENTUCKY & ROBLE FRANCÉS DEL LIMOUSIN

TIEMPO (AÑOS)	SERIE A		SERIE B		SERIE C		SERIE D
	^a K	^b L	K	L	K	L	K
0	3.29	3.29	3.29	3.29	3.29	3.29	3.29
1	7.10	10.97	4.14	3.55	3.20	3.30	3.87
2	8.30	10.64	4.63	3.54	3.19	2.90	4.19
3	8.27	10.94	4.64	3.17	3.20	2.94	4.09
4	8.45	11.84	4.60	3.22	3.59	3.08	4.13
5	8.40	10.22	4.61	3.29	3.64	3.07	4.19
Media	7.30	9.65	4.32	3.34	3.35	3.10	3.96
Des.Estándar	2.03	3.16	0.54	0.16	0.21	0.17	0.35
C.V. (%)	27.80	32.76	12.49	4.87	6.20	5.46	8.81

^aK: Roble Americano de Kentucky

^bL: Roble Francés del Limousin

TABLA N°3: Concentraciones en 5-hidroxitilfurfural encontradas para las series A, B, C y D. (Resultados expresados en mg/l).

5-HIDROXIMETILFURFURAL	ROBLE AMERICANO DE KENTUCKY & ROBLE FRANCÉS DEL LIMOUSIN							
	TIEMPO (AÑOS)	SERIE A ^a K ^b L		SERIE B K L		SERIE C K L		SERIE D K
0		0	0	0	0	0	0	0
1		3.15	2.52	2.05	0	0.10	0	0
2		4.20	2.59	2.14	0	0.25	0	0
3		4.19	2.59	2.12	0.45	0.43	0.29	0
4		4.30	2.56	2.20	0.39	0.46	0.32	0.52
5		4.25	2.57	2.29	0.43	0.45	0.31	0.65
Media		3.34	2.14	1.80	0.21	0.28	0.15	0.20
Des.Estándar		1.70	1.05	0.89	0.23	0.20	0.17	0.30
C.V.(%)		50.69	49.00	49.19	109.90	70.20	109.73	156.35

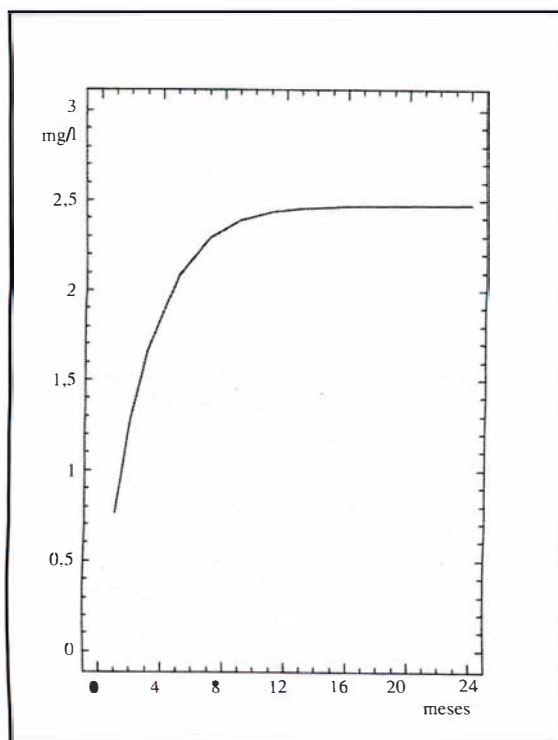
^aK: Roble Americano de Kentucky

^bL: Roble Francés del Limousin

En ellas podemos observar como las concentraciones varían en función del tiempo de envejecimiento y de las características de los barriles (Villalón et al. 1991), describiendo unas curvas semejantes a la representada en la Figura N11. Estas curvas poseen unas características deter-

minadas que se pueden resumir en: describir una primera etapa con gran pendiente; continuar con una suavización de dicha pendiente hasta llegar al comienzo de una meseta; y por último, poseer una tercera etapa de meseta que se alarga indefinidamente.

Figura 1: Curva tipo de la evolución de la extracción de aldehídos furánicos de aguardientes de vino envejecidos en barril de roble.



Con el fin de intentar ajustar los resultados experimentales mostrados anteriormente a funciones matemáticas no lineales que pudieran describir de manera aproximada la evolución en las extracciones de estos compuestos furánicos, se probaron varios tipos de funciones que pudiesen reunir las características anteriormente men-

cionadas. Las funciones que mejor cumplieron estas características fueron las exponenciales. Por ello nuestra búsqueda se centró en funciones de este tipo, encontrando dos de ellas que respondían plenamente a esas características presentando asimismo los mejores coeficientes de regresión. Dichas funciones fueron:

$$Y = \beta_1(1 - e^{-\beta_2 x}) \quad (1)$$

$$Y = e^{(\alpha - \alpha_1/x)} \quad (2)$$

donde β_1 , β_2 y α , α_1 toman valores diferentes en función de las características del barril donde el aguardiente fué envejecido.

Los coeficientes de regresión encontrados para los ajustes entre nuestros datos experimentales y las funciones asignadas aparecen recogidos en la tabla N°4.

TABLA N°4: Coeficientes de regresión obtenidos en los ajustes efectuados entre la funciones no lineales encontradas y los datos experimentales.

AJUSTE 2	Furfural		5-hidroximetilfurfural	
	^a K	^b L	K	L
SERIE A	0.97295	0.96139	0.99211	0.97936
SERIE B	0.91228	0.01271	0.98702	0.95697
SERIE C	0.99266	0.34925	0.98715	0.99355
SERIE D	0.91914		0.98493	
AJUSTE 1	Furfural		5-hidroximetilfurfural	
	^a K	^b L	K	L
SERIE A	0.93938	0.97102	0.98810	0.96893
SERIE B	0.87253	0.02577	0.97061	0.97039
SERIE C	0.97965	0	0.99706	0.98964
SERIE D	0.88511		0.99698	

^aK: Roble Americano de Kentucky

^bL: Roble Francés del Limousin

Observamos como estos coeficientes son muy parecidos para ambas ecuaciones, sin embargo, el ajuste 1, presenta un coeficiente de regresión medio inferior al encontrado para el ajuste 2 (0.82 del ajuste 1 frente a 0.85 del ajuste 2).

De esta forma, la ecuación 2 se ajusta de manera muy aproximada a nuestros datos experimentales encontrados en las muestras analizadas con unos coeficientes de regresión que oscilaban entre 0.912286 y 0.99266, los cuales indican una muy buena fidelidad entre la curva teórica y los puntos experimentales. Sin embargo, hay que hacer notar los casos de las series B y C de roble fran-

cés del Limousin para el furfural, las cuales presentan unos coeficientes de regresión muy por debajo del resto de las series y cercanos al cero. En estos dos casos, si observamos las concentraciones encontradas en las muestras, podemos ver como no siguen la evolución típica descrita de manera general para las otras series, ya que describen una evolución recta que indica la no existencia de extracciones durante el tiempo que el aguardiente permaneció en el barril, sin duda motivado por el estado de agotamiento del barril en esta sustancia consecuencia de su uso prolongado, en el caso de la serie B y consecuencia del

no quemado interior de las duelas del barril en el caso de la serie C.

Por tanto, estos datos nos vienen a confirmar las conclusiones obtenidas anteriormente por Villalón et al.(1991) y Monedero et al.(1998) sobre la influencia que el agotamiento y quema-

do de las duelas de un barril tienen sobre la mayor o menor presencia de compuestos furánicos en aguardientes envejecidos en estos barriles.

Los parámetros propios de cada uno de estos ajustes, aparecen recogidos en las tablas N^o5 a la N^o11.

TABLA N^o5: Coeficientes obtenidos en los ajustes de la serie A de roble americano para el furfural y 5-hidroximetilfurfural				
FURFURAL				
AJUSTE 2				
	estimado	error estándar.	F-ratio	
α	2.13064	0.02155	98.8595	
α_1	0.96797	0.12240	7.9079	
Interacciones totales = 2			Funciones evaluadas = 7	
Análisis de la varianza para la regresión				
Fuente	Sum.cuadrados	gl	Med.cuadrad.	F-ratio
AJUSTE 2	339.9225	2	169.9612	1220.5049
Error	0.5570	4	0.1392	
Total	340.47950	6		
Total(corr.)	20.59348	5		
R-square d =	0.97295			
5-HIDROXIMETILFURFURAL				
AJUSTE 2				
	estimado	error estándar.	F-ratio	
α	1.55175	0.03286	47.2194	
α_1	4.36328	0.82435	5.2929	
Interacciones totales = 2			Funciones evaluadas = 7	
Análisis de la varianza para la regresión				
Fuente	Sum.cuadrados	gl	Med.cuadrad.	F-ratio
AJUSTE 2	81.5728	2	40.7864	1506.3657
Error	0.1083	4	0.0270	
Total	81.68110	6		
Total(corr.)	13.74170	5		
R-square d =	0.99211			

TABLA N^o6: Coeficientes obtenidos en los ajustes de la serie B de roble americano para el furfural y 5-hidroximetilfurfural.

FURFURAL				
AJUSTE 2				
	estimado	error estándar.	F-ratio	
α	1.52300	0.01830	83.1974	
α_1	0.33960	0.05961	5.6961	
Interacciones totales = 1			Funciones evaluadas = 4	
Análisis de la varianza para la regresión				
Fuente	Sum.cuadrados	gl	Med.cuadrad.	F-ratio
AJUSTE 2	113.2147	2	56.6074	1775.0627
Error	0.1275	4	0.0318	
Total	113.34230	6		
Total(corr.)	1.45428	5		
R-squared =	0.91228			
5-HIDROXIMETILFURFURAL				
AJUSTE 2				
	estimado	error estándar.	F-ratio	
α	0.88300	0.02890	30.5525	
α_1	2.50900	0.50551	4.9632	
Interacciones totales = 1			Funciones evaluadas = 4	
Análisis de la varianza para la regresión				
Fuente	Sum.cuadrados	gl	Med.cuadrad.	F-ratio
AJUSTE 2	24.3638	2	12.1819	1007.1008
Error	0.0483	4	0.0120	
Total	24.41220	6		
Total(corr.)	3.72893	5		
R-squared =	0.98702			

TABLA N17: Coeficientes obtenidos en los ajustes de la serie C de roble americano para el furfural y 5-hidroximetilfurfural.**FURFURAL****AJUSTE 2**

	estimado	error estándar.	F-ratio
α	1.29320	0.00171	753.758
α_1	0.10272	0.00457	22.462

Interacciones totales = 2

Funciones evaluadas = 7

Análisis de la varianza para la regresión

Fuente	Sum.cuadrados	gl	Med.cuadrad.	F-ratio
AJUSTE 2	76.7106	2	38.3550	99999.000
Error	0.0007	4	0.0001	
Total	76.71060	6		
Total(corr.)	0.09833	5		
R-squared =	0.99266			

5-HIDROXIMETILFURFURAL**AJUSTE 2**

	estimado	error estándar.	F-ratio
α	-0.7448	0.01974	-37.7192
α_1	1.4810	0.17196	8.6120

Interacciones totales = 2

Funciones evaluadas = 7

Análisis de la varianza para la regresión

Fuente	Sum.cuadrados	gl	Med.cuadrad.	F-ratio
AJUSTE 2	1.0212	2	0.5106	1557.9822
Error	0.0013	4	0.0003	
Total	1.02250	6		
Total(corr.)	0.10208	5		
R-squared =	0.98715			

TABLA Nj8: Coeficientes obtenidos en los ajustes de la serie D para el furfural y 5-hidroximetilfurfural.**FURFURAL****AJUSTE 2**

	estimado	error estándar.	F-ratio
α	1.41878	0.01256	112.951
α_1	0.23168	0.03729	6.212

Interacciones totales = 2

Funciones evaluadas = 7

Análisis de la varianza para la regresión

Fuente	Sum.cuadrados	gl	Med.cuadrad.	F-ratio
AJUSTE 2	94.6490	2	47.3245	3846.705
Error	0.0492	4	0.0123	
Total	94.69820	6		
Total(corr.)	0.60860	5		
R-squared =	0.91914			

5-HIDROXIMETILFURFURAL**AJUSTE 2**

	estimado	error estándar.	F-ratio
α	-0.3916	0.02556	-15.3202
α_1	2.0778	0.34864	5.9597

Interacciones totales = 2

Funciones evaluadas = 7

Análisis de la varianza para la regresión

Fuente	Sum.cuadrados	gl	Med.cuadrad.	F-ratio
AJUSTE 2	1.9667	2	0.9834	1077.0655
Error	0.0036	4	0.0009	
Total	1.97040	6		
Total(corr.)	0.24233	5		
R-squared =	0.98493			

TABLA N^o9: Coeficientes obtenidos en los ajustes de la serie A de roble Francés del Limousin para el furfural y 5-hidroximetilfurfural.				
FURFURAL				
AJUSTE 2				
	estimado	error estándar.	F-ratio	
α	2.43467	0.03013	80.8042	
α_1	1.20734	0.21137	5.7116	
Interacciones totales = 2			Funciones evaluadas = 7	
Análisis de la varianza para la regresión				
Fuente	Sum.cuadrados	gl	Med.cuadrad.	F-ratio
AJUSTE 2	606.76351	2	303.38175	629.1972
Error	1.92869	4	0.48217	
Total	608.6922	6		
Total(corr.)	49.9572	5		
R-squared =	0.9614			
5-HIDROXIMETILFURFURAL				
AJUSTE 2				
	estimado	error estándar.	F-ratio	
α	1.02814	0.35627	28.8580	
α_1	2.40135	0.59140	4.0604	
Interacciones totales = 2			Funciones evaluadas = 7	
Análisis de la varianza para la regresión				
Fuente	Sum.cuadrados	gl	Med.cuadrad.	F-ratio
AJUSTE 2	32.83048	2	16.41524	627.5918
Error	0.10462	4	0.02615	
Total	32.93510	6		
Total(corr.)	5.07095	5		
R-squared =	0.97936			

TABLA N^o10: Coeficientes obtenidos en los ajustes de la serie B de roble Francés del Limousin para el furfural y 5-hidroximetilfurfural.

FURFURAL				
AJUSTE 2				
	estimado	error estándar.	F-ratio	
α	1.20971	0.02500	48.3785	
α_1	0.13233	0.06199	0.2250	
Interacciones totales = 2			Funciones evaluadas = 7	
Análisis de la varianza para la regresión				
Fuente	Sum.cuadrados	gl	Med.cuadrado.	F-ratio
AJUSTE 2	67.06890	2	33.53450	1026.6911
Error	0.13066	4	0.03266	
Total	67.1996	6		
Total(corr.)	0.1323	5		
R-squared =	0.0127			
5-HIDROXIMETILFURFURAL				
AJUSTE 2				
	estimado	error estándar.	F-ratio	
α	-0.80300	0.03577	-22.4485	
α_1	1.40800	0.29305	4.8046	
Interacciones totales = 1			Funciones evaluadas = 4	
Análisis de la varianza para la regresión				
Fuente	Sum.cuadrados	gl	Med.cuadrado.	F-ratio
AJUSTE 2	0.91541	2	0.45770	470.27474
Error	0.00389	4	0.00097	
Total	0.91930	6		
Total(corr.)	0.09048	5		
R-squared =	0.95698			

TABLA N^o11: Coeficientes obtenidos en los ajustes de la serie C de roble Francés del Limousin para el furfural y 5-hidroximetilfurfural.**FURFURAL****AJUSTE 2**

	estimado	error estándar.	F-ratio
α	1.11409	0.02313	48.1612
α_1	-79769	0.05324	-1.4982

Interacciones totales = 2

Funciones evaluadas = 7

Análisis de la varianza para la regresión

Fuente	Sum.cuadrados	gl	Med.cuadrad.	F-ratio
AJUSTE 2	57.58600	2	28.79300	1238.2280
Error	0.09301	4	0.02325	
Total	57.6790	6		
Total(corr.)	0.1429	5		
R-squared =	0.3492			

5-HIDROXIMETILFURFURAL**AJUSTE 2**

	estimado	error estándar.	F-ratio
α	-1.13399	0.01197	-94.6754
α_1	1.16321	0.07944	14.6419

Int

Funciones evaluadas = 7

eracciones

Análisis de la varianza para la regresión

Fuente	Sum.cuadrados	gl	Med.cuadrad.	F-ratio
AJUSTE 2	0.48460	2	0.24230	4112.81260
Error	0.00023	4	0.00005	
Total	0.48480	6		
Total(corr.)	0.03653	5		
R-squared =	0.99355			

Por todo ello, esta función 2 va a ser de utilidad para pronosticar concentraciones de aldehídos furánicos en períodos de tiempo superiores a los estudiados experimentalmente, o en aquellos otros períodos en los que se carece físicamente de la muestra y por tanto resulta imposible su estudio.

También se podrá conocer en todo momento, la evolución de un aguardiente sometido a envejecimiento en las mismas condiciones de barril a los aquí descritos y para los cuales la función fue dada.

CONCLUSIONES

La evolución de las concentraciones de aldehídos furánicos en aguardientes de vino envejecidos en barriles de características conocidas, se puede ajustar de manera fiel y precisa a una función matemática cuyos coeficientes variarán según las características de cada barril empleado. De esta forma, se podrá utilizar este

método de extrapolación para el pronóstico teórico de las concentraciones de aldehídos furánicos presentes, a cualquier tiempo de envejecimiento, en aguardientes de vino envejecidos en barriles de roble Americano de Kentucky y roble Francés del Limousin de características iguales a los aquí descritos y estudiados.

BIBLIOGRAFÍA

- BRICOUT, J. (1971). Analyse de quelques constituents dérivés du chène dans les vieilles eaux de vie d'Armagnac. *Ann. Technol. Agric.*, **20**:217-223.
- EGOROV, J. A., BORISOVA, N. B. (1957). Aromatic aldehydes in brandies. *Biokhim. Vinodel.*, **5**:27-31.
- GUYMON, J. F., CROWELL, E. A. (1968). Separation of vanillin, syringaldehyde and other aromatic compounds in the extracts of French and American oak woods by brandy an aqueous alcohol solutions. *Qual. Plant. Material Veg.*, **12**:320-325.
- HARDY, F. M. (1969). Studies on vanillic, syringic and ferulic acids in aged brandies. Thesis, Univ. of California.
- LEHTONEN, M. (1983). HPLC determination of non-volatile phenolic compounds in matured distilled alcoholic beverages. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **66**:71-76.
- MARCO, J., ARTAJONA, J., LARRECHI, M. S., RIUS, F. X. (1994). Relationship between geographical origin and chemical composition of wood for oak barrels. *Am. J. Enol. Vitic.*, **45**:192-200.
- MASSON, G., MOUTOUNET, M., PUECH, J. L. (1995). Ellagitannin content of oak wood as a function of species and of sampling position in the tree. *Am. J. Enol. Vitic.*, **46**:262-68.
- MONEDERO, L., OLALLA, M., QUESADA, J., LOPEZ, H., LOPEZ, M. C. (1998). Exhaustion techniques in the selection and description of phenolic compounds in Jerez wine extracts obtained by an accelerated aging technique *J. Agric. Food Chem.*, **46**:1754-1764.
- PUECH, J. L., LEAUTÉR, R., GLOT, G., NOMDEDEU, L., MONDIES, H. (1984). Evolution des divers constituants volatils et phenoliques des eaux de vie de cognac au cours de leur vieillissement. *Science des aliments.*, **4**:65-80.
- PUECH, J. L., JOURET, C., GOFFINET, B., MONDIES, H. (1985). Evolution des composés phenoliques du bois de chene au cours du vieillissement de l'Armagnac. *Science des aliments*, **5**:379-391.
- PUECH, J. L., GOFFINET, B. (1987). Adjustment of nonlinear models for lignin and its degradation products during the aging of Armagnac. *J. Food Sci.*, **52**:1280-82.
- QUESADA, J., VILLALÓN, M., LÓPEZ, H., LÓPEZ, M. C. (1995). Comparison of spectrophotometric and chromatographic methods of determination of furanic aldehydes in wine distillates. *Food Chem.*, **52**:203-8.
- ROUS, C., ALDERSON, B. (1983). Phenolic extraction curves for white wine aged in French and American oak barrels. *Am. J. Technol. Vitic.*, **34**:51-55.
- STSC, INC. (1991). *Statgraphics v5.0. Reference Manual*. Ed. Stsc, Inc. Rockville, Maryland .
- VILLALÓN, M., LÓPEZ, H., LÓPEZ, M. C., QUESADA, J. (1991). The influence of oak on the furanic aldehyde contents of distillates subjected to aging. *J. Liquid Chromatogr.*, **14**:3615-21.
- VILLALÓN, M., QUESADA, J., LÓPEZ, H., LÓPEZ, M. C. (1992). High Performance Liquid Chromatography determination of furanic compounds in commercial brandies and caramels. *J. Liquid Chromatogr.*, **15**:513-24.