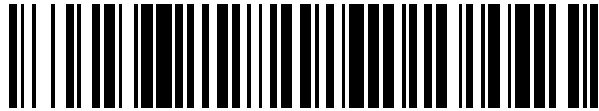


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 249**

51 Int. Cl.:

G01N 33/46 (2006.01)

G01N 33/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.02.2009 PCT/EP2009/051565**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2009 WO09103640**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2009 E 09713368 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 2255182**

54 Título: **Procedimiento de control de la contaminación de barricas**

30 Prioridad:

22.02.2008 FR 0851143

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

20.05.2019

73 Titular/es:

**LABORATOIRE EXCELL (100.0%)
Parc Innolin 10 rue du Golf
33700 Merignac, FR**

72 Inventor/es:

**CHATONNET, PASCAL y
BOUTOU, STÉPHANE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 713 249 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Procedimiento de control de la contaminación de barricas

La presente invención se refiere a un procedimiento de control de la contaminación de las barricas que están destinadas de manera general a la crianza de una bebida alcohólica como el vino, aguardiente, y más particularmente al control de ciertos contaminantes presentes en las piezas de madera de las barricas, haciendo estas últimas inadecuadas para su uso.

Pero es evidente que el procedimiento de la invención puede aplicarse de manera más general al control de la contaminación de todo tipo de recipiente realizado a base de madera destinado a la crianza de una bebida alcohólica.

Se conoce que el paso de un vino, de un mosto, de una bebida alcohólica en el recipiente de madera y principalmente en barrica permite a este cargarse poco a poco con un cierto número de constituyentes de la madera por fenómenos de difusión. Evidentemente los constituyentes cedidos varían en función del origen de la madera, en función del tostado de las duelas.

El documento Moutounet M et al., SCIENCES DEL ALIMENTS, vol. 9, nº 1, enero 1989, páginas 35-51, divulga un estudio analítico con HPLC (cromatografía líquida de alta resolución por sus siglas en inglés) llevado a cabo sobre maceraciones alcohólicas de virutas, una solución hidroalcohólica almacenada en barrica de roble y un vino Chardonnay vinificado y criado en barrica de roble durante 12 meses, con el fin de determinar mejor la influencia de la madera de roble sobre la composición de los vinos. El documento Chatonnet P et al., REVUE FRANCAISE OENOLOGIE, vol. 179, noviembre 1999, páginas 20-24, se refiere a la prevención y detección de las contaminaciones por Brettanomyces (y sus metabolitos específicos como los etil-fenoles) a lo largo de la vinificación y la crianza de los vinos.

Por lo tanto la calidad del vino está íntimamente ligada a la calidad de las maderas que se utilizarán para fabricar la barrica nueva. Las maderas contaminadas pueden por lo tanto, ceder igualmente a la bebida a lo largo de la crianza contaminantes como compuestos de la familia de los fenoles, compuestos de la familia de los cloroanisoles, lo que provoca así una alteración organoléptica y/o incluso un riesgo para salud del ser humano.

En el caso de las barricas nuevas, esta contaminación puede tener lugar a lo largo del secado al aire libre de las tablas para duelas que están almacenadas en un depósito de madera y que puede durar 1 a 3 años. También puede deberse a los compuestos utilizados en el tratamiento de las maderas.

Para remediar estos problemas de contaminación, antes de la fabricación de las barricas, los toneleros proceden a un control de la contaminación que consiste en tomar una muestra localmente de los trozos de madera y de manera aleatoria entre las tablas para duelas almacenadas o las duelas que componen la barrica terminada para saber si las maderas están contaminadas antes de proceder a la fabricación de las barricas.

Sin embargo se sabe que la contaminación no afecta de manera uniforme a las piezas de madera, a veces solo una pequeña zona de una pieza de madera puede estar afectada por una contaminación extremadamente localizada y más o menos profunda. Además, solo una fracción de los contaminantes presentes en la madera es susceptible de migrar al vino. Además, las tomas de muestras efectuadas sobre la barrica terminada son susceptibles de afectar su integridad.

Tal procedimiento de control de contaminación del estado de la técnica no permite determinar por lo tanto de manera exacta y cuantitativa el grado de contaminación. Además, las medidas obtenidas que reflejan la contaminación de una zona localizada no son representativas de la totalidad de la superficie de la madera que se pondrá en contacto con el vino.

En función de las necesidades y de los gustos, los viticultores se ven obligados a cambiar sus barricas cada dos o tres años, véase todos los años. Generalmente estas barricas usadas son reutilizadas para la vinificación de cierto tipo de vino cuya exigencia en las calidades organolépticas son menores. Cuando la barrica sana se ha utilizado para criar un vino contaminado, los compuestos contenidos en este vino contaminado podrán contaminar igualmente las barricas al estar retenidos en los poros de la madera. Entonces esta barrica podrá a su vez contaminar un vino sano durante su crianza.

El procedimiento de control de contaminación tal como se ha descrito anteriormente no está adaptado para determinar el grado de contaminación de las barricas usadas. Necesita de toma de muestras de madera de las barricas usadas, lo que conlleva un desmontaje de la barrica usada, incluso la destrucción de la barrica.

La presente invención pretende proporcionar también un procedimiento que permite determinar la contaminación de la totalidad o la casi totalidad de la superficie de las barricas que serán puestas en contacto directo con el vino a criar, contrariamente a las medidas del procedimiento existente que son medidas aleatorias y no representativas de la superficie realmente en contacto con el producto a elaborar. El procedimiento propuesto es rápido y simple de realizar, además no necesita el desmontaje de las barricas.

El concepto principal de la presente invención es poder determinar la contaminación directamente sobre las barricas nuevas terminadas listas para la crianza o sobre las barricas usadas partiendo de la idea de que ciertos contaminantes como los cloroanisoles y los clorofenoles por ejemplo son fácilmente extraíbles, es decir susceptibles de migrar fácilmente y rápidamente a los vinos contenidos en las barricas.

5 También, en lugar de tomar muestras de madera de manera aleatoria, la solución de la presente invención permite analizar directamente las aguas de escaldado utilizadas durante la etapa de control de estanqueidad de las barricas o de preparación del rellenado para los usuarios finales. Esta solución tiene la ventaja de tener en cuenta fácilmente la totalidad de la superficie de intercambio del casco interno, de ser rápido ya que no necesita operaciones
10 suplementarias por parte de los toneleros. Además, el hecho de utilizar aguas de escaldado permite extraer más fácilmente en caliente los contaminantes sin ser destructivo.

A este efecto, la invención tiene por objetivo un procedimiento de control de la contaminación de un lote que comprende al menos un recipiente de madera (1), estando dicho recipiente destinado a la crianza de una bebida
alcohólica.

Según la invención, dicho procedimiento comprende

15 Una fase de preparación de la muestra destinada a la valoración de los contaminantes en la que:

- a) se recupera una muestra de un volumen de agua que ha estado en contacto bajo agitación con toda la superficie interna de dicho al menos un recipiente del lote a controlar, habiendo sido dicho volumen de agua
20 utilizado una sola vez por cada recipiente;
- b) dicha muestra recuperada en el caso en el que el lote comprenda un solo recipiente o la mezcla en la misma proporción del conjunto de las muestras de aguas recuperadas por cada recipiente del lote a controlar, se envía luego a un recipiente (3) cerrado para una fase de valoración de los contaminantes;

y una fase de valoración de los contaminantes en la que:

- c) se determina previamente un valor umbral de la concentración de los contaminantes correspondientes a un estado de riesgo de contaminación del recipiente;
- 25 d) se realiza una valoración de los contaminantes de la muestra recuperada o de la mezcla obtenida;
- e) se realiza un estudio comparativo entre la concentración de los contaminantes medida con respecto al valor umbral para determinar si el lote está contaminado; y ventajosamente,
- f) cuando la concentración es superior al valor umbral correspondiente a un estado contaminado del lote y cuando dicho lote comprende al menos dos recipientes, se repiten las operaciones de las etapas a) a e)
30 para cada uno de los recipientes de dicho lote de manera a localizar el o los recipiente(s) contaminados del lote.

Así como se viene de ver, la idea de base de la presente invención es determinar el riesgo de contaminación en la utilización a partir de la valoración de los contaminantes presentes en una muestra de aguas que ha estado en
contacto con toda la superficie interna de cada recipiente del lote.

35 La concentración de los contaminantes en las aguas permite averiguar el grado de contaminación de los recipientes.

La solución propuesta por la presente invención puede aplicarse para controlar un lote que comprende uno o varios recipiente(s).

40 Con el fin de reducir el coste del procedimiento, es posible no aplicar el procedimiento para cada recipiente individualmente sino para el lote entero. Por lo tanto se procederá a recuperar las aguas de todos los recipientes del lote y se mezclan las aguas de manera a efectuar una valoración de los contaminantes para cada lote.

El número de recipientes por lote depende del grado de riesgo de contaminación que se desea tener en cuenta para efectuar la valoración. En efecto, cuanto más importante es este número, más diluida estará la mezcla. A razón de los límites de detección y de cuantificación que dependen de la técnica de análisis utilizada, y en función del tipo de contaminante, el número de recipientes está comprendido entre 5 y 20 o más por cada lote.

45 A título de ejemplo, para la valoración del riesgo de contaminación de 2,4,6-tricloroanisoles (TCA) cuyo umbral de defecto está alrededor de 3 ng/L, está desaconsejado de mezclar más allá de 20 recipientes. Y para una mayor seguridad, es deseable una mezcla de 5 recipientes.

Se entiendo por umbral de defecto, el umbral correspondiente a una concentración de contaminante en el vino por encima de la cual el defecto organoléptico es perceptible.

50 Preferiblemente, dicho procedimiento comprende una etapa b') en la que se rellena el recipiente con dicha muestra

recuperada o dicha mezcla del conjunto, estando dicho recipiente cerrado de manera estanca por medio de un tapón inerte, enviándose dicho recipiente luego a la fase de valoración de los contaminantes.

En una forma ventajosa de la invención, se incorpora un agente estabilizante en el recipiente antes de su taponado. Esta agente estabilizante es un antiséptico mineral que puede ser fluoruro de sodio, metabisulfito de sodio, silicato de sodio o benzoato de sodio.

La concentración de este agente estabilizante es preferiblemente inferior a 100 mg/l.

Incluso si el recipiente está cerrado herméticamente y estabilizado, es aconsejable el recipiente que contiene la mezcla a analizar en las 24 horas siguientes a la toma de muestra de la mezcla de las aguas calientes o a temperatura ambiente con el fin de evitar la degradación o la contaminación de la muestra por el medioambiente durante su almacenamiento y su transporte antes del análisis.

Preferiblemente, el tiempo de puesta en contacto del agua con la superficie interna del recipiente es al menos superior a 100 segundos para extraer las moléculas atrapadas en los poros de la madera del recipiente bajo agitación constante para tener bien en cuenta toda la superficie del recipiente de madera.

Preferiblemente, el agua utilizada en la etapa a) es agua llevada a una temperatura controlada comprendida entre 50 y 80°C o agua a temperatura ambiente.

Preferiblemente, se incorpora etanol en el agua de manera a ajustar la solvatación del agua.

Ventajosamente la calidad del agua utilizada durante la etapa a) se controla periódicamente, al menos una vez al mes, lo que permite así asegurar que la eventual contaminación proviene efectivamente de la madera contaminada y no del agua.

En una forma particularmente ventajosa, el agua recuperada durante la etapa a) es el agua utilizada para controlar la estanqueidad del recipiente. Así para los fabricantes toneleros, la solución de la presente invención no implica una etapa suplementaria, puesto que la etapa de control de estanqueidad es una etapa obligatoria en el proceso de fabricación de un recipiente de madera tal como una barrica. Además la fase de preparación de la muestra para la valoración no necesita una competencia particular por parte del operador.

Preferiblemente, los contaminantes a valorar están constituidos por uno de los constituyentes del grupo de los haloanisoles que comprenden 2,4,6-tricloroanisol (TCA), 2,4,6-tribromoanisol (TBA), 2,3,4,6-tetracloroanisol (TeCA), pentacloroanisol (PCA), uno de los constituyentes del grupo de los clorofenoles que comprende 2,4,6-triclorofenol (TCP), 2,3,4,6-tetraclorofenol (TeCP), y pentaclorofenol (PCP), de la familia de los fenoles volátiles que comprende 4-etilfenol y 4-etilguaicol, uno de los constituyentes del grupo de hidrocarburo aromático policíclico, ácido acético o acetato de etilo.

En otra forma particularmente ventajosa de la presente invención, el procedimiento comprende una etapa suplementaria en la que para cada contaminante, se realiza una curva de correlación entre la concentración del contaminante en la bebida después de haber pasado un tiempo determinado en el recipiente y la concentración del contaminante correspondiente del recipiente, de manera a extraer un valor umbral de rechazo en el control de la contaminación correspondiente a un contenido de contaminante susceptible de afectar la calidad organoléptica de la bebida.

Este valor umbral de rechazo en el control de la contaminación para el contaminante TCA está comprendido entre 0,2 ng/L y 1,0 ng/L.

Por lo tanto se entiende en este texto por concentración del contaminante en la bebida, la concentración del contaminante efectivamente migrado a la bebida en contacto con la superficie de las maderas durante un tiempo determinado. La duración puede ser de 6 meses a dos años.

Se entiende por concentración del contaminante del recipiente, la concentración del contaminante determinada a partir de las muestras de aguas puestas en contacto con la superficie interna del recipiente.

De manera general, el presente procedimiento puede aplicarse a todo tipo de recipientes de madera, está particularmente adaptado para las barricas de roble nuevas o usadas destinadas a la crianza de vinos tintos.

Otras ventajas y características de la invención aparecerán con la descripción de algunos de sus modos de realización particulares, efectuándose esta descripción a título no limitativo con ayuda de las figuras sobre las que:

- la figura 1 muestra un organigrama de las diferentes etapas del procedimiento de control de la contaminación según la invención;
- la figura 2 muestra resultados de control de la contaminación que ilustran el procedimiento para 6 lotes de barricas, estando constituido cada lote por 5 barricas;

- la figura 3 muestra resultados de control de la contaminación para cada barrica individualmente de un lote contaminado,
- la figura 4 muestra una curva de correlación entre la concentración de TCA migrado efectivamente al vino y la concentración de TCA controlada de la barrica.

5 La figura 1 ilustra las diferentes etapas de un ejemplo de realización del procedimiento de la presente invención tal como se ha descrito anteriormente.

En una primera etapa (a), se recupera una muestra de un volumen de agua caliente que se ha puesto en contacto bajo agitación con toda la superficie interna de cada barrica 1 de un lote a controlar. Este volumen de agua caliente se utiliza una sola vez por cada barrica y se lleva a una temperatura controlada. Esta agua caliente ha sido proyectada sobre la superficie interna de la barrica con una presión controlada comprendida entre 0,2 y 0,5 bares. Preferiblemente, el agua caliente utilizada para esta etapa es agua pura caliente llevada a una temperatura comprendida entre 50 y 80°C.

Podemos prever igualmente la utilización del agua a temperatura ambiente. Sin embargo la eficacia de la extracción de los contaminantes es reducida.

15 En una forma ventajosa de la invención, es posible incorporar etanol en el agua pura hasta 10 a 13 % lo que permite aumentar por sus propiedades de solvatación, la extracción de los contaminantes buscados y de bajar el umbral de detección analítica. El porcentaje de etanol puede ajustarse de cualquier manera en función del procedimiento de control y del umbral de detección analítica.

La etapa (a) se efectúa para cada uno de los recipientes del lote a controlar.

20 En una segunda etapa (b), se mezcla a proporciones iguales el conjunto de las muestras de aguas calientes recuperadas por cada barrica del lote a controlar de manera a obtener una mezcla representativa homogénea. En el caso en el que el lote comprenda un solo recipiente, es la muestra recuperada del volumen de agua utilizado para ese recipiente que servirá para la fase de valoración de los contaminantes.

25 En una etapa (b'), se rellena un recipiente 3 de 30 ml por ejemplo de la mezcla así obtenida, cerrándose dicho recipiente de manera estanca por medio de un tapón inerte 2. Luego este recipiente se envía al laboratorio para la fase de valoración de los contaminantes. El recipiente lleva el mismo identificador que el lote para permitir una identificación rápida. Preferiblemente, este recipiente es de uso único. Con el fin de aumentar la estabilidad de la mezcla antes de proceder al análisis, se incorpora antes de su taponado un agente estabilizante en la mezcla. Este agente estabilizante puede ser por ejemplo un compuesto del tipo fluoruro de sodio.

30 Las etapas (a), (b) y (b') se realizan *in situ*, es decir directamente por el fabricante de las barricas el mismo por el viticultor para las barricas usadas.

La fase de valoración de los contaminantes comprende las etapas siguientes en las que:

35 - en la etapa (c), se determina de manera experimental previamente un valor umbral de la concentración de los contaminantes o el umbral de rechazo en el control de la contaminación correspondiente a un estado de riesgo de contaminación del recipiente que puede afectar la calidad del vino criado en tal recipiente contaminado. Este valor se determina a partir de un ensayo realizado previamente sobre el mismo tipo de recipiente. Generalmente este valor umbral es inferior al umbral de defecto perceptible. A título de ejemplo, el umbral de defecto organoléptico perceptible del TCA es del orden de 1,5 a 3 ng/L, correspondiente al umbral detectable por un degustador de vino.

40 - en la etapa (d), se realiza una valoración de los contaminantes de la mezcla contenida en el recipiente por diversos métodos analíticos conocidos tal como la cromatografía en fase gaseosa asociada a una espectrometría de masas.

- en la etapa (e), se realiza un estudio comparativo entre la concentración medida con respecto al valor umbral para determinar si el lote está contaminado.

45 Cuando la concentración es superior al umbral de rechazo correspondiente a un estado contaminado del lote, entonces es necesario proceder a una etapa suplementaria (f) que consiste en repetir las operaciones de las etapas a) a e) para cada uno de los recipientes del lote contaminado individualmente de manera a localizar el o los recipiente(s) contaminado(s) del lote. La repetición de las operaciones está autorizada con miras a nuevos análisis y esto al menos por tres veces sin riesgo de falsear los resultados de los ensayos, en efecto la extracción de los contaminantes por las operaciones de escaldado es ínfima y parcial.

50 Así esta etapa permite identificar de manera muy precisa y cuantitativa el o los recipientes que pertenecen al mismo lote contaminado que están realmente contaminados y son inadecuados para su uso, y en particular para la crianza de un vino.

Hay que resaltar que el procedimiento de la invención puede llevarse a cabo para controlar la contaminación de todo tipo de recipiente de madera utilizado para la crianza de toda bebida alcohólica (vino, aguardiente, cerveza, etc...), está particularmente adaptado para determinar los contaminantes que son fácilmente extraíbles de las maderas del recipiente tal como los compuestos del grupo de los haloanisoles y los compuestos del grupo de los halofenoles cuya presencia por encima de un cierto umbral afecta al gusto organoléptico de la bebida.

De manera general los contaminantes a valorar pueden estar constituidos por uno de los constituyentes del grupo de los haloanisoles que comprende 2,4,6-tricloroanisol (TCA), 2,4,6-tribromoanisol (TBA), 2,3,4,6-tetracloroanisol (TeCA), y pentacloroanisol (PCA), uno de los constituyentes del grupo de los halofenoles que comprende 2,4,6-triclorofenol (TCP), 2,3,4,6-tetraclorofenol (TeCP), y pentaclorofenol (PCP), uno de los constituyentes de la familia de los fenoles volátiles que comprende 4-etilfenol y 4-etilguaicol, uno de los constituyentes del grupo de hidrocarburo aromático policíclico, pero también el ácido acético o el acetato de etilo.

Una aplicación del procedimiento tal como se ha descrito anteriormente al control de los contaminantes TCA, TeCA, TBA y PCA que forman parte del grupo de los haloanisoles va a ser descrita a continuación en referencia a la figura 2.

El diagrama mostrado en la figura 2 es un ejemplo del diagrama obtenido a consecuencia de la fase de valoración, representa el nivel de riesgo (eje Y referenciado 5) medido para cada uno de los 6 lotes de barricas (eje X referenciado 6).

En el ejemplo ilustrado del procedimiento de la invención, el umbral de rechazo correspondiente al trazo horizontal referenciado 4 está fijado en este texto a título de ejemplo a 1 que corresponde a la relación de la concentración de contaminante medida por el umbral de aceptabilidad de esta molécula. Por encima de este umbral, la concentración de contaminante del recipiente es tal que hay un riesgo de deterioro de la calidad organoléptica del vino criado en tal barrica contaminada.

Evidentemente, este valor puede ser más o menos importante en función del grado de riesgo de contaminación.

Los resultados mostrados conciernen a 6 lotes de 5 barricas, estando cada lote referenciado por un identificador, concretamente M+5, M+6, M+7, M+8, M+9 y M+10. Este identificador puede ser por ejemplo un número seguido del día de la toma de muestra de las aguas. La mezcla de las aguas calientes que proviene de cada barrica del lote está realizada *in situ* por un operador. Esta fase de toma de muestra y de mezcla no necesita ninguna competencia técnica específica por parte del operador contrariamente a la técnica existente.

Los recipientes se envían para el análisis preferiblemente en las 24 horas siguientes a la toma de muestra con el fin de evitar toda contaminación posterior por el medioambiente de almacenamiento y de transporte.

Preferiblemente, los recipientes se cierran herméticamente con un tapón de material inerte.

El diagrama muestra que entre los 6 lotes analizados, los contaminantes TBA y PCA no se detectan. Esta no detección no corresponde obligatoriamente a la ausencia de estos contaminantes, puede deberse a una concentración muy baja para ser detectada por los métodos analíticos utilizados. Sin embargo para los lotes que llevan los identificadores M+5, M+8 y M+9, el nivel de riesgo para el TCA y TeCA es ampliamente superior al umbral de rechazo fijado. Convendrá en este caso pasar a una etapa suplementaria (f) en la que se repiten las etapas a) a e) para controlar la calidad de cada barrica del lote M+5, M+8 y M+9 con el fin de determinar individualmente la o las barrica(s) contaminada(s).

La figura 3.A y la figura 3.B ilustran un ejemplo de determinación individual de cada barrica de un lote contaminado referenciado 615d constituido por 5 barricas. Se repitieron las etapas a) a e) para cada barrica identificada por una referencia, concretamente 615d1, 615d2, 615d3, 615d4, y 615d5.

El diagrama muestra sobre la figura 3.A cuyo eje Y representa el nivel de riesgo y el eje X la referencia de la muestra, muestra que las barricas que llevan la referencia 615d1 y 615d4 no son conformes al criterio de calidad fijado, es decir la concentración de TCA medida es superior al umbral de rechazo fijado.

Para determinar la pertinencia de este control de contaminación, se situó voluntariamente vino tinto (12%) en la barrica contaminada referenciada 615d1 durante 6 meses. Luego se analizó el vino al término de este periodo, en particular el contenido de TCA, TeCA, PCA y TBA en el vino para conocer la proporción de la cantidad de moléculas indeseables realmente migradas al vino tinto a lo largo de este periodo. La tabla de la figura 3.B muestra claramente que el vino criado en tal barrica está contaminado con TCA con contenidos detectables al gusto, concretamente 5,2 ng/L, es decir ampliamente superior al umbral de percepción organoléptica en un vino tinto que es generalmente del orden de 3 ng/L.

Estos ensayos muestran claramente que una determinación del contenido en contaminantes a partir de muestras de aguas calientes permite ejercer eficazmente un control de la contaminación de las barricas. Así gracias a este control cuantitativo de la contaminación de la o las barrica(s), los fabricantes de barricas pueden someter estas barricas a un tratamiento apropiado antes de expedirlas a los viticultores.

La figura 4 muestra resultados que permiten hacer corresponder la concentración de los contaminantes de la bodega determinada a partir del procedimiento de la invención con respecto a la concentración de los contaminantes realmente migrados al vino criado en un mismo tipo de bodega.

5 La curva mostrada sobre la figura 4 es una curva de correlación referenciada 9, que representa la concentración de TCA de la bodega (eje X referenciado 8) en función de la concentración de TCA migrada al vino en bodega (eje Y referenciado 7). La curva obtenida es una recta que tiene por coeficiente de linealidad alrededor de 1.

La tabla de la figura 4 resume los otros compuestos de la misma familia del TCA.

10 Así a partir de estos resultados, entonces es posible extraer el umbral de rechazo en el control de las bodegas limitando la curva de correlación por el umbral de defecto organoléptico perceptible representado por un trazo punteado horizontal referenciado 10, teniendo en cuenta la incertidumbre de la valoración, el límite de detección analítico y el límite de valoración analítica.

15 En el ejemplo ilustrado sobre la figura 4, para el TCA, el umbral de defecto en un producto terminado tal como el vino del TCA está fijado en 1,5 ng/L, el límite de detección está fijado en 0,04 ng/L, el límite de valoración está fijado en 0,14 ng/L y la incertidumbre de la valoración es de +/- 0,03 ng/L, por consiguiente el umbral de rechazo en el control de las bodegas según el procedimiento de la presente invención es de 0,2 ng/L, ampliamente inferior al umbral de defecto.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de control de la contaminación de un lote que comprende al menos un recipiente de madera (1), destinado a la crianza de una bebida alcohólica, caracterizado por que dicho procedimiento comprende:

una fase de preparación de la muestra destinada a la valoración de los contaminantes en la que:

- 5 a) se recupera una muestra de un volumen de agua caliente o a una temperatura ambiente que ha sido puesta en contacto bajo agitación con toda la superficie interna de dicho al menos un recipiente del lote a controlar, utilizándose dicho volumen de agua una sola vez por cada recipiente;
- b) dicha muestra recuperada en el caso en el que el lote comprenda un solo recipiente o la mezcla a proporciones iguales del conjunto de las muestras de aguas recuperadas para cada recipiente del lote a controlar se envía luego en un recipiente (3) cerrado para una fase de valoración de los contaminantes,
- 10 y una fase de valoración de los contaminantes en la que:
- c) se determina previamente un valor umbral de la concentración de los contaminantes correspondiente a un estado de riesgo de contaminación del recipiente;
- d) se realiza una valoración de los contaminantes de la muestra recuperada o de la mezcla obtenida;
- 15 e) se realiza un estudio comparativo entre la concentración de los contaminantes medida con respecto al valor umbral para determinar si el lote está contaminado.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que comprende una etapa suplementaria f) en la que cuando la concentración es superior al valor umbral correspondiente a un estado contaminado del lote y cuando dicho lote comprende al menos dos recipientes, se repiten las operaciones de las etapas a) a e) para cada uno de los recipientes de dicho lote de manera a localizar el o los recipiente(s) contaminados del lote.

20

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que en la etapa b), habiendo rellenado el recipiente (3) con dicha muestra recuperada o con dicha mezcla así obtenida, estando dicho recipiente cerrado de manera estanca por medio de un tapón inerte (2), se incorpora en dicho recipiente (3) antes de su taponado un agente estabilizante.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que dicho agente estabilizante es un compuesto del tipo fluoruro de sodio, metabisulfito de sodio, silicato de sodio, o benzoato de sodio, siendo la concentración del agente estabilizante inferior a 100 mg/L.

25

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que dicho lote está constituido por al menos cinco recipientes de madera.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la valoración de los contaminantes se efectúa en las veinticuatro horas siguientes a la toma de muestra realizada en la etapa b).

30

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el tiempo de puesta en contacto del agua con la superficie interna del recipiente es al menos superior a cien segundos.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el agua caliente utilizada en la etapa a) es agua llevada a una temperatura controlada comprendida entre 50 y 80°C.

35

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que se incorpora etanol al agua de manera a ajustar la solvatación del agua.

10. Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, caracterizado por que la calidad del agua utilizada durante la etapa a) está controlada periódicamente, al menos una vez al mes.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado por que el agua utilizada en la etapa a) es agua utilizada para controlar la estanqueidad del recipiente.

40

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que los contaminantes a valorar están constituidos por uno de los constituyentes del grupo de los haloanisoles que comprenden 2,4,6-tricloroanisoles (TCA), 2,4,6-tribromoanisoles (TBA), 2,3,4,6-tetracloroanisoles (TeCA), y pentacloroanisol (PCA), uno de los constituyentes del grupo de los clorofenoles que comprende 2,4,6-triclorofenoles (TCP), 2,3,4,6-tetraclorofenoles (TeCP), y pentaclorofenoles (PCP), de la familia de los fenoles volátiles que comprenden 4-etilfenol y 4-etilguaicol, uno de los constituyentes del grupo de hidrocarburo aromático policíclico, ácido acético o acetato de etilo.

45

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que comprende una etapa suplementaria en la que para cada contaminante, se realiza una curva de correlación entre la concentración del contaminante en la bebida después de haber pasado un tiempo determinado en el recipiente y la concentración del

50

contaminante correspondiente del recipiente, de manera a determinar el valor umbral de la concentración de los contaminantes.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que el valor umbral de rechazo en el control de la contaminación para el contaminante TCA está comprendido entre 0,2 ng/l y 1 ng/L.

5 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que los recipientes son barricas de madera, principalmente de roble, nuevas o usadas destinadas a la crianza de vinos o bebidas espirituosas en general.

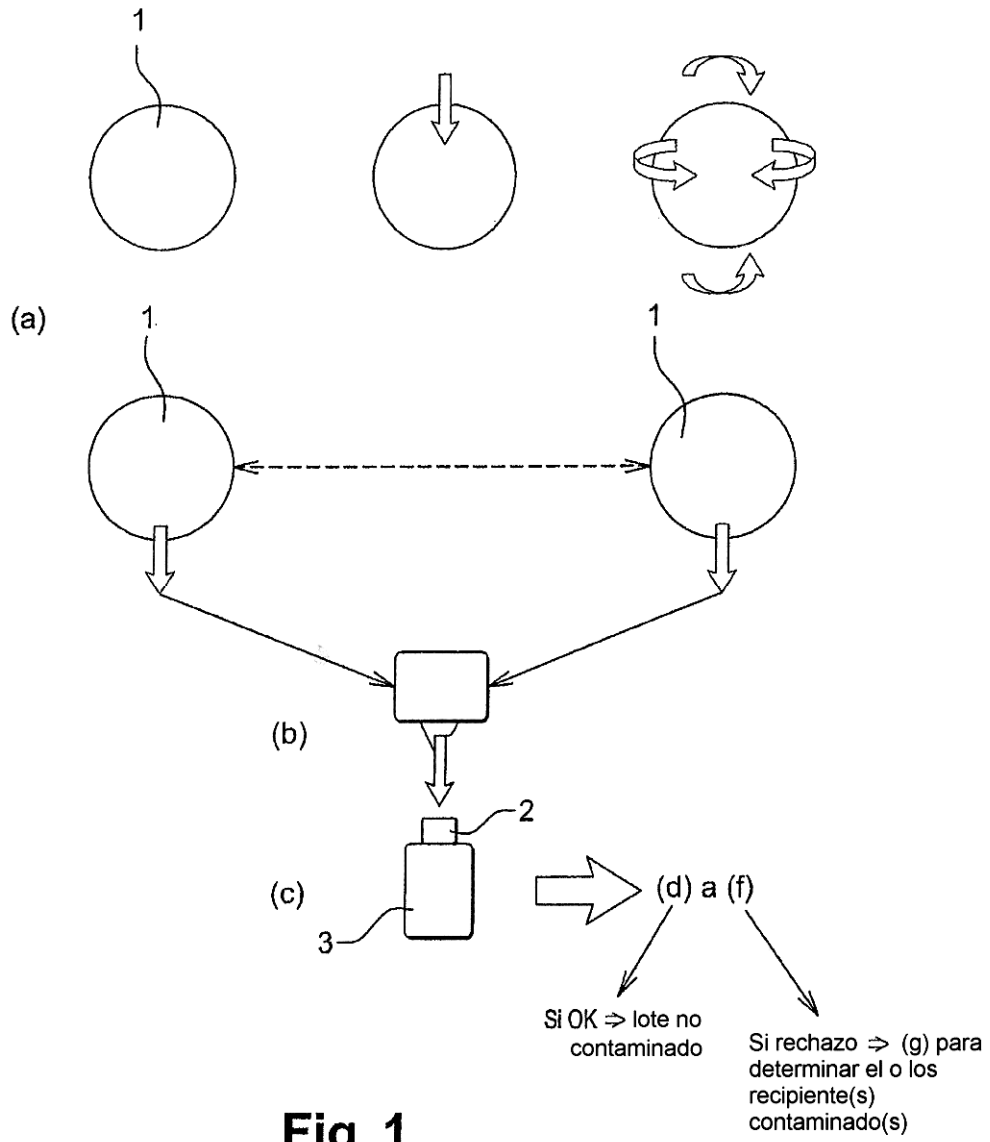


Fig. 1

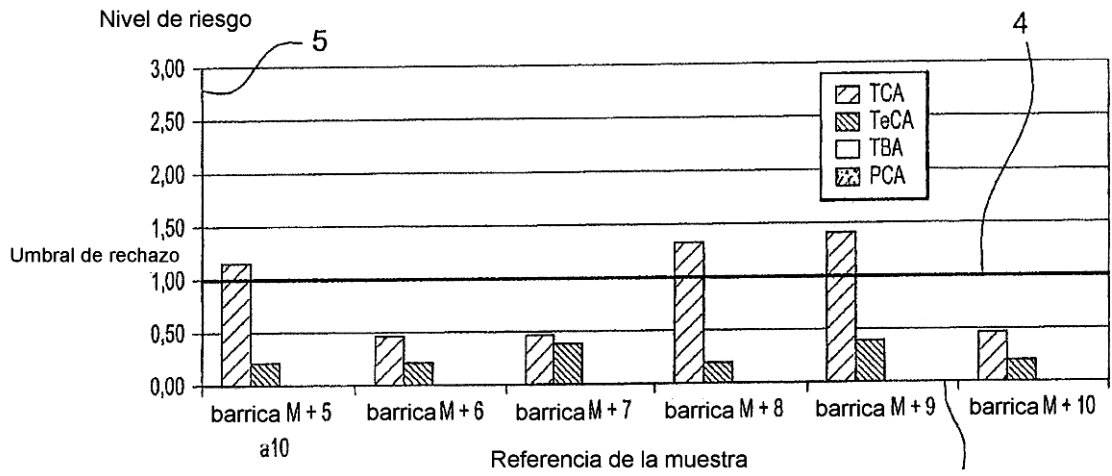


Fig. 2

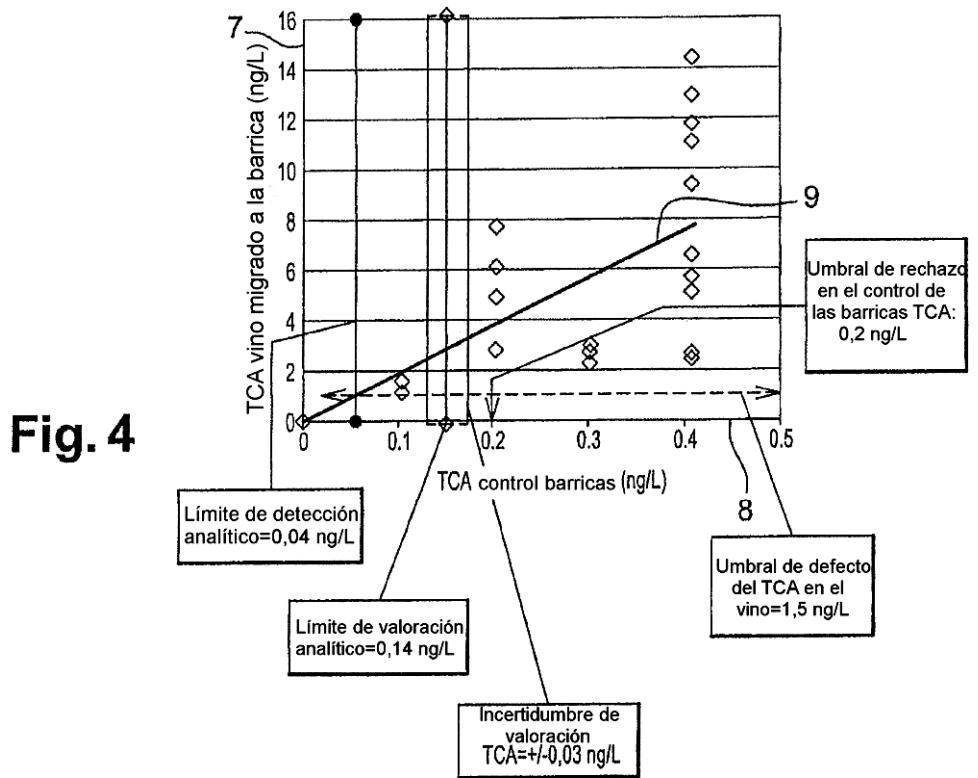


Fig. 4

Moléculas	Límite detección	Límite cuantificación	+/- Incertidumbre	Intervalo	Linealidad R ²
TCA	0,04	0,14	0,03	0,1-1	1,000
TeCA	0,05	0,18	0,03	0,1-1	0,998
PCA	0,05	0,16	0,04	0,1-1	1,000
TBA	0,06	0,20	0,05	0,1-1	0,999

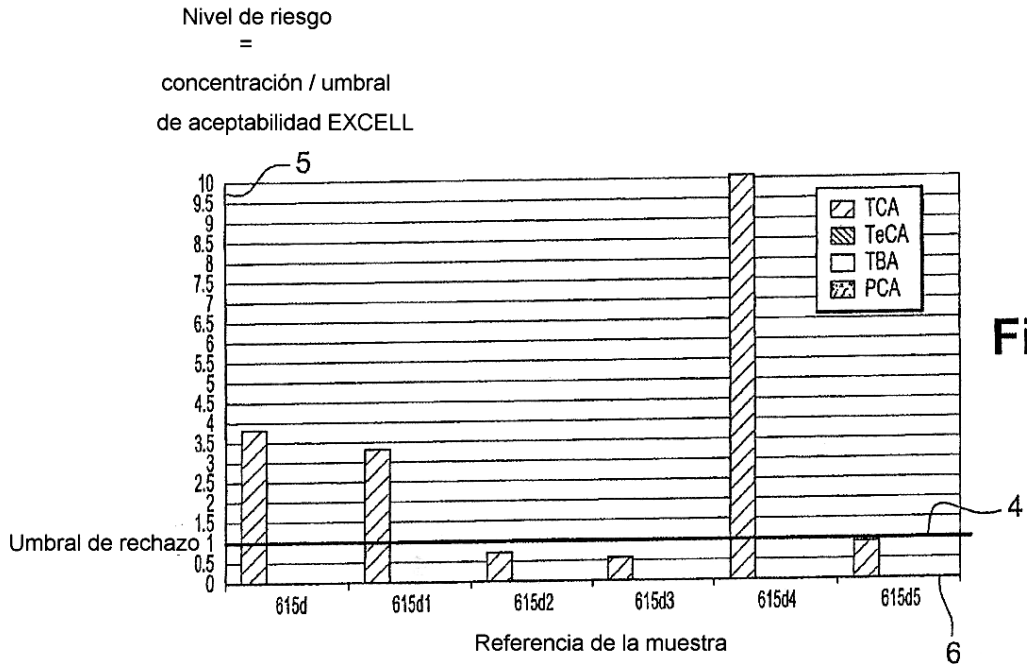


Fig. 3A

Referencia:	TCA	TeCA	PCA	TBA
Vino introducido en la bodega 615d1	5,2	nd	nd	nd

Fig. 3B