

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**

**Departamento de Tecnología de Alimentos**



**CARACTERIZACIÓN DE VINOS TINTOS DE VARIAS DENOMINACIONES DE ORIGEN CATALANAS EN BASE A LOS VINOS PRESENTES EN EL MERCADO. DO TARRAGONA, DO CONCA DE BARBERÀ Y DOQ PRIORAT.**

**TESIS DOCTORAL**

**Presentada por:**

**Xoán Lois Elorduy Vidal**

**Dirigida por:**

**Dra. Neus Sanjuán Pellicer**

**Dra. M. Carme Masqué Tell**

**Valencia, Enero 2014**



...

Primo pro nummata vini,  
ex hac bibunt libertini;  
semel bibunt pro captivis,  
post hec bibunt ter pro vivis,  
quater pro chistianis cunctis,  
quinqies pro fidelibus defunctis,  
sexies pro militibus silvanis.

Octies pro fratibus perversis,  
nonies pro monachis dispersis,  
decies pro navigantibus  
undecies pro discordantibus,  
duodecies pro penitentibus,  
tredecies pro iter agentibus.  
Tam pro papa quam pro rege  
bibunt omnes sine lege.

...

Anónimo bavaro alto medieval.  
Monasterio de Benediktbeuern

A todos aquellos que con su generosidad, paciencia y colaboración ha sido posible esa Tesis. A mis Directoras de Tesis, a mis compañeros de trabajo y especialmente a toda mi familia por su paciencia y buenos consejos.

Muchas gracias a todos





**Da. NEUS SANJUÁN PELLICER, CATEDRÁTICA DE UNIVERSIDAD DEL DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA Y Da. M. CARME MASQUÉ TELL, INVESTIGADORA Y RESPONSABLE DEL LABORATORIO DE LA ESTACIÓN DE VITICULTURA Y ENOLOGIA DE REUS DEL INSTITUT CATALÀ DE LA VINYA I EL VI**

**CERTIFICAN:**

Que la memoria titulada “**CARACTERIZACIÓN DE VINOS TINTOS DE VARIAS DENOMINACIONES DE ORIGEN CATALANAS EN BASE A LOS VINOS PRESENTES EN EL MERCADO. DO TARRAGONA, DO CONCA DE BARBERÀ Y DOQ PRIORAT**”, que para aspirar al grado de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Alimentos presenta D. Xoán Elorduy Vidal, realizada bajo nuestra dirección en el Departamento de Tecnología de Alimentos de la Universidad Politécnica de Valencia, cumple las condiciones adecuadas para su aceptación como Tesis Doctoral, por lo que

**AUTORIZAN:**

Al interesado a su presentación en el Departamento de Tecnología de Alimentos de la Universidad Politécnica de Valencia.

Y para que conste a los efectos oportunos, presentamos la referida memoria, firmando el presente certificado en Valencia a 1 de julio de 2013.

Fdo. Da. Neus Sanjuán Pellicer

Fdo. Da. M. Carme Masqué Tell



## ÍNDICE GENERAL

Resumen	1
1. Nomenclatura	15
2. Introducción. Antecedentes.	19
2.1. Definición del origen geográfico. Las Denominaciones de Origen en Catalunya.	21
2.1.1. La Denominación de Origen Calificada Priorat (DOQP).	30
2.1.2. La Denominación de Origen Tarragona (DOT).	33
2.1.3. La Denominación de Origen Conca de Barberà (DOCB).	39
2.2. Caracterización de los vinos.	43
2.2.1. Los compuestos fenólicos	44
2.2.1.1. Estructura de los compuestos fenólicos	49
2.2.1.2. Determinación de los compuestos fenólicos.	56
2.2.2. Compuestos volátiles.	58
2.2.3. Análisis estadístico multivariante aplicado a la caracterización de vinos	59
2.2.3.1. Análisis discriminante	61
2.2.3.2. Análisis de clusters.	64
2.2.3.3. Aplicación de técnicas multivariantes en la caracterización de vinos	67
3. Objetivos.	71
4. Materiales y métodos.	75
4.1. Planificación experimental	77
4.2. Materia prima	78
4.3. Métodos analíticos.	80
4.3.1. Índice de polifenoles totales (IPT)	81
4.3.2. Antocianos totales (ANT), antocianos libres (ANL), antocianinas coloreadas (ANCO) y antocianinas totales (ACIT)	82
4.3.3. Parámetros Cielab, Intensidad colorante (IC), Tonalidad (TON) y Absorbancia a 420, 520 y 620 nm (A420, A520 y A620)	85
4.3.4. Taninos (TAN).	86
4.3.5. Fenoles flavonoides (FLV) y no flavonoides (NFLV)	87
4.3.6. Ortodihroxifenoles (ODHF)	89
4.3.7. Índice de Gelatina (IGEL)	90
4.3.8. Índice de Clorhídrico (IHCL)	91
4.3.9. Índice de Etanol (IET)	92
4.3.10. Índice de DMACH (IDM)	94
4.3.11. Catequinas (CAT)	95

4.3.12. Índice de Folin-Ciocalteu (IFC) y polifenoles totales (PFT)	97
4.3.14. Otros parámetros analíticos	98
4.3.13.1. Grado alcohólico (GAV)	98
4.3.13.2. Acidez total (AT)	99
4.3.13.3. Acidez volátil (AV)	100
4.3.13.4. Sulfuroso total (SO <sub>2</sub> )	101
4.3.13.5. pH	102
4.4. Métodos estadísticos	103
5. Resultados y discusión	105
5.1. Diferenciación inter DO	108
5.1.1. Comparación de los valores medios de los parámetros	108
5.1.2. Análisis de funciones discriminantes inter-DO.	117
5.1.2.1. Introducción de parámetros “paso a paso”	118
5.1.2.2. Introducción de la totalidad de los parámetros analizados en el modelo	123
5.2. Diferenciación intra DO	129
5.2.1. Los “Vi de Vila” de la DOQ Priorat	129
5.2.1.1. Comparación de los valores medios de los parámetros. “Vi de Vila” de la DOQP	133
5.2.1.2. Análisis de funciones discriminantes. “Vi de Vila” DOQP.	141
5.2.1.3. Método con la utilización de los parámetros obtenidos en el caso 5.1. inter-DO	157
5.2.2. El Sumoll de la DO Tarragona. Comparación y diferenciación de los vinos monovarietales de Sumoll frente a los vinos plurivarietales de la misma área de producción	167
5.2.2.1. Comparación mediante funciones discriminantes	172
6. Conclusiones	179
7. Recomendaciones	185
8. Bibliografía	189
9. Anexos	205



## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1.</b> Distribución por categorías de las exportaciones de vino con DO catalanas. 2004–2011.	24
<b>Figura 2.2.</b> Distribución % por categorías de vino de la comercialización en el mercado estatal por DO 2011.	26
<b>Figura 2.3.</b> Distribución por DO de las exportaciones totales de vino. 2011.	27
<b>Figura 2.4.</b> Situación geográfica de la DO Tarragona, DOQ Priorat y DO conca de Barberà.	29
<b>Figura 2.5.</b> Diagrama ombrotérmico de la DO Tarragona.	37
<b>Figura 2.6.</b> Diagrama Ombrotérmico de la DO Conca de Barberà	41
<b>Figura.2.7.</b> Formula estructural de los compuestos no flavonoides.	49
<b>Figura.2.8.</b> Estructura general de los compuestos fenólicos flavonoides	49
<b>Figura 2.9.</b> Estructura general de los ácidos hidroxicinámicos	50
<b>Figura 2.10.</b> Estructura general de los ácidos hidroxibenzoicos	51
<b>Figura 2.11.</b> Estructura general del trans-resveratrol.	52
<b>Figura 2.12.</b> Estructura general de las agliconas de los flavonoles de la uva	52
<b>Figura 2.13.</b> Estructura general de los flavanoles	53
<b>Figura 2.14.</b> Forma química de la malvidina-3-O-glucósido	54
<b>Figura 2.15.</b> Estructura general de una antocianidina	55
<b>Figura.2.16.</b> Estructura general (+)- catequina y procianidina	55
<b>Figura 2.17.</b> Esquema de proceso del análisis discriminante	63
<b>Figura 2.18.</b> Esquema de proceso del análisis de clusters	65
<b>Figura 4.1.</b> Diagrama general del plan de trabajo.	78
<b>Figura 5.1.</b> Diferencia porcentual entre las medias de cada DO respecto de los valores de DOCB. Parámetros GAV, AT, AV, pH y SO <sub>2</sub> . Caracterización inter-DO.	111
<b>Figura 5.2</b> Diferencia porcentual entre las medias de cada DO respecto de los valores de DOCB. Parámetros ODFH, CAT, ANT, ANCO, TAN, NFLV y FLV.	113
<b>Figura 5.3.</b> Composición porcentual por variedades de la superficie plantada en cada DO. Caso diferenciación inter-DO.	115
<b>Figura 5.4</b> Diferencia porcentual entre las medias de cada DO respecto de los valores de DOCB. Parámetros IFC, IHCL, IDM, IGEL Y IET. Caso diferenciación inter-DO.	115
<b>Figura 5.5.</b> Diferencia porcentual entre las medias de cada DO respecto de los valores de DOCB. Parámetros A420, A520, A620, IC, TON, a, S, L, C y H. Caso diferenciación inter-DO.	116
<b>Figura 5.6.</b> Gráfica de funciones discriminantes canónicas. Introducción de parámetros “paso a paso”. Caso diferenciación inter-DO	122
<b>Figura 5.7.</b> Gráfica de funciones discriminantes canónicas para la caracterización inter-DO. 30 parámetros en el modelo. Caso diferenciación inter-DO.	125
<b>Figura 5.8.</b> Términos municipales de la DOQP. Caso “Vi de Vila” de la DOQP	131
<b>Figura 5.9.</b> Delimitación territorial de los “Vi de Vila” de la DOQP	132

<b>Figura 5.10.</b> Porcentaje de variación de los parámetros IFC, PFT, FLV, NFLV y ODHF respecto a las muestras sin zonificar. Caso intra-DO, "vi de Vila" DOQP.	135
<b>Figura 5.11.</b> Porcentajes de distribución varietal por zonas. Garnatxa, Samsó y Resto de tintas. Caso intra-DO, "vi de Vila" DOQP.	137
<b>Figura 5.12.</b> Porcentaje de variación de IPT, ANT, TAN, IDM, CAT y IGL por zonas. Caso "Vi de Vila" DOQP.	138
<b>Figura 5.13.</b> Porcentaje de variación de GAV, AV, AT y pH por zonas. Caso "Vi de Vila" DOQP.	139
<b>Figura 5.14.</b> Porcentaje de variación de A420, A520, A620, IC y TON por zonas. Caso "Vi de Vila" DOQP.	140
<b>Figura 5.15:</b> Porcentaje de variación de a, b, L, C, H y S por zonas. Caso "Vi de Vila" DOQP.	141
<b>Figura 5.16.</b> Representación de las muestras de las zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10 según las dos primeras funciones discriminantes canónicas. Introducción de parámetros "paso a paso". "Vi de vila" de la DOQP.	145
<b>Figura 5.17.</b> Representación de las muestras de las zonas 2, 9, 11 y 12 según las dos primeras funciones discriminantes canónicas. Introducción de parámetros "paso a paso". Caso "vi de Vila" de la DOQP	149
<b>Figura 5.18.</b> Representación de las muestras de las zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10 según las dos primeras funciones discriminantes canónicas. Introducción de todos los parámetros. Caso "vi de Vila" de la DOQP.	153
<b>Figura 5.19.</b> Representación de las muestras de las zonas 2, 9, 11 y 12 según las dos funciones discriminantes canónicas principales. Introducción de todos los parámetros. Caso "vi de Vila" de la DOQP	157
<b>Figura 5.20.</b> Representación de las muestras de las Zonas 1, 3, 4, 5, 6, 7 y 10 según las dos primeras funciones discriminantes canónicas. Introducción de los parámetros seleccionados en el caso diferenciación inter-DO. Caso "Vi de Vila" de la DOQP	161
<b>Figura 5.21.</b> Representación de las muestras de las Zonas 2, 9, 11 y 12 según las dos primeras funciones discriminantes canónicas. Introducción de los parámetros seleccionados en el Caso diferenciación inter-DO. Caso "Vi de Vila" de la DOQP	163
<b>Figura 5.22.</b> Porcentaje de variación de IPT, ANT, ACIT, ANCO, TAN y IET para los grupos G1 y G3 en relación al G2. Vinos tintos. Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT	170
<b>Figura 5.23.</b> Porcentaje de variación de A420, A520, A620, IC y TON para los grupos G1 y G3 en relación al G2. Vinos tintos. Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT	171
<b>Figura 5.24.</b> Porcentaje de variación de GAV, AV, SO <sub>2</sub> , AT, pH para los grupos G1 y G3 en relación al G2. Vinos tintos. Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT	171
<b>Figura 5.25.</b> Áreas de distribución de las muestras por Grupos. Parámetros introducidos "paso a paso". Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT.	174
<b>Figura 5.26.</b> Áreas de distribución por grupos. Introducción de todos los parámetros. Caracterización y diferenciación del Sumoll.	176

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2.1.</b> Evolución en la producción de hectolitros calificados por las DO catalanas. Campañas 2005-06 a 2010-11	23
<b>Tabla 2.2.</b> Comercialización de vino tranquilo embotellado en el mercado estatal por parte de las diferentes DO catalanas (Hectolitros, 2011).	25
<b>Tabla 2.3.</b> Comercialización de vino tranquilo embotellado en el mercado exterior por parte de las diferentes DO catalanas (hectolitros, 2011).	27
<b>Tabla 2.4.</b> Superficie de viña destinada a VQPRD (ha). DOQ Priorat.	31
<b>Tabla 2.5.</b> Superficies de viña por variedades (en ha). DOQ Priorat.	32
<b>Tabla 2.6.</b> Numero de Viticultores inscritos. Del 2005-06 al 2010-11.	32
<b>Tabla 2.7.</b> Bodegas inscritas en la DOQ Priorat.	32
<b>Tabla 2.8.</b> Evolución en la producción de hectolitros calificados. Del 2004-05 al 2010-11.	33
<b>Tabla 2.9.</b> Superficie de viña destinada a VQPRD (ha)	37
<b>Tabla 2.10.</b> Número de Viticultores inscritos. Del 2004-05 al 2010-11.	38
<b>Tabla 2.11.</b> Evolución en la producción de hectolitros calificados Del 2004-05 al 2010-11.	38
<b>Tabla 2.12.</b> Hectáreas de viña según la variedad. DO Tarragona 2011.	39
<b>Tabla 2.13.</b> Superficie de viña destinada a VQPRD (ha).	41
<b>Tabla 2.14.</b> Hectáreas de viña según la variedad, DO Conca de Barberà, 2011	42
<b>Tabla 2.15:</b> Número de Viticultores inscritos.	42
<b>Tabla 2.16:</b> Evolución en la producción de hectolitros calificados	42
<b>Tabla 2.17.</b> Ácidos hidroxibenzoicos	51
<b>Tabla 2.18.</b> Antocianinas presentes en la uva.	55
<b>Tabla 4.1.</b> Muestras y asignación territorial.	80
<b>Tabla 4.2.</b> Parámetros analizados, abreviaturas y unidades.	81
<b>Tabla 4.3.</b> Determinación de PFT.	82
<b>Tabla 4.4.</b> Determinación de ANT, ANL, ANCO y ACIT	83
<b>Tabla 4.5.</b> Proceso de análisis de TAN	87
<b>Tabla 4.6.</b> Determinación de FLV y NFLV	88
<b>Tabla 4.7.</b> Determinación de ODHF	89
<b>Tabla 4.8.</b> Determinación del IHCL	92
<b>Tabla 4.9.</b> Determinación del IET	93
<b>Tabla 4.10.</b> Determinación del índice de DMACH	94
<b>Tabla 4.11.</b> Realización de la recta de calibración para la determinación de CAT.	95
<b>Tabla 4.12.</b> Realización de la recta de calibración	96
<b>Tabla 4.13.</b> Realización lectura en la muestra de vino	96
<b>Tabla 5.1.a</b> Significación estadística, medias y desviación típica de los parámetros analizados. Caso de diferenciación inter-DO.	109

<b>Tabla 5.1.b</b> Significación estadística, medias y Desviación típica de los parámetros analizados. Caso de diferenciación inter-DO (continuación).	110
<b>Tabla 5.2.</b> Superficie (ha) plantada por variedades y peso relativo sobre el total de cada DO. Caso diferenciación inter-DO.	114
<b>Tabla 5.3.</b> Prueba de Box sobre igualdad de las matrices de covarianza. Resultados de la prueba. Caso diferenciación inter-DO.	118
<b>Tabla 5.4.</b> Resumen de parámetros introducidos en el modelo de funciones discriminantes. $\lambda$ de Wilks, F de Snedecor y significación estadística (Sig. F) para cada parámetro introducido. Introducción de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO.	119
<b>Tabla 5.5.</b> Resumen de las funciones canónicas discriminantes. Autovalores de las funciones discriminantes. Introducción de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO.	120
<b>Tabla 5.6.</b> Coeficientes estandarizados de las funciones discriminantes canónicas. Introducción de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO.	121
<b>Tabla 5.7.</b> Coordenadas de los centroides de los grupos para las dos funciones discriminantes. Introducción de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO.	121
<b>Tabla 5.8.</b> Resultados de la clasificación. Introducción de los parámetros "paso a paso". 18 parámetros en el modelo. Caso diferenciación inter-DO.	123
<b>Tabla 5.9.</b> Autovalores y porcentaje de la varianza para las funciones canónicas. Introducción de la totalidad de los parámetros. 30 parámetros. Caso diferenciación inter-DO.	124
<b>Tabla 5.10.</b> Coeficientes estandarizados de las funciones discriminantes canónicas. Introducción de la totalidad de los parámetros. 30 parámetros. Caso diferenciación inter-DO.	124
<b>Tabla 5.11.</b> Coordenadas de los centroides de las 3 DO. Introducción de la totalidad de los parámetros. 30 parámetros. Caso diferenciación inter-DO.	125
<b>Tabla 5.12.</b> Resultados de la clasificación. Introducción de todos los parámetros. 30 parámetros en el modelo. Caso diferenciación inter-DO.	126
<b>Tabla 5.13.</b> Resultados porcentuales de la clasificación inter-DO. Comparación entre métodos.	127
<b>Tabla 5.14.</b> Número de muestras y asignación territorial dentro de la DOQP.	130
<b>Tabla 5.15.a.</b> Medias y significación estadística de los parámetros utilizados en la caracterización de los "Vi de Vila" de la DOQP.	133
<b>Tabla 5.15.b.</b> Medias y significación estadística de los parámetros utilizados en la caracterización de los "Vi de Vila" de la DOQP (continuación).	134

<b>Tabla 5.16.</b> Superficie (ha) plantada por variedad y zona. Distribución porcentual. Caracterización de los "Vi de Vila" de la DOQP	136
<b>Tabla 5.17.</b> Resultados de la prueba M de Box. Introducción de parámetros "paso a paso". Zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10. "Vi de Vila" de la DOQP.	142
<b>Tabla 5.18.</b> Resumen de las funciones canónicas discriminantes. Autovalores de las funciones discriminantes. Porcentaje de la varianza explicado y porcentaje acumulado. Zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10. Introducción de parámetros "paso a paso". "Vi de Vila" de la DOQP.	143
<b>Tabla 5.19.</b> Coeficientes estandarizados de las funciones discriminantes canónicas. Zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10. Introducción de parámetros "paso a paso". "Vi de Vila" de la DOQP.	143
<b>Tabla 5.20.</b> Coordenadas de los centroides de los grupos para las seis funciones discriminantes. Zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10. Introducción de parámetros "paso a paso". "Vi de Vila" de la DOQP.	144
<b>Tabla 5.21.</b> Resultados de la clasificación para las zonas con nº de muestras inferior a 50. Validación original y cruzada. Zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10. Introducción de parámetros "paso a paso". "Vi de Vila" de la DOQP.	144
<b>Tabla 5.22.</b> Resultados de la prueba M de Box. Zonas 2, 9, 11, 12. Introducción de parámetros "paso a paso". Caso "Vi de Vila" de la DOQP.	146
<b>Tabla 5.23.</b> Resumen de las funciones canónicas discriminantes. Autovalores de las funciones discriminantes. Porcentaje de la varianza explicado y porcentaje acumulado. Zonas 2, 9, 11, 12. Introducción de parámetros "paso a paso". "Vi de Vila" de la DOQP.	147
<b>Tabla 5.24.</b> Coeficientes estandarizados de las funciones discriminantes canónicas. Zonas 2, 9, 11, y 12. Introducción de parámetros "paso a paso". "Vi de Vila" de la DOQP	147
<b>Tabla 5.25.</b> Coordenadas de los centroides de los grupos para las tres funciones discriminantes. Zonas 2, 9, 11 y 12. Introducción de parámetros "paso a paso". "Vi de Vila" de la DOQP	148
<b>Tabla 5.26.</b> Resultados de la clasificación para las zonas 2, 9, 11 y 12. Introducción de parámetros "paso a paso". Validación original y cruzada. Caso "Vi de Vila" DOQP.	148
<b>Tabla 5.27.</b> Resultados de la prueba M de Box. Zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10. Introducción de todos los parámetros. Caso "Vi de Vila" de la DOQP.	150
<b>Tabla 5.28.</b> Resumen de las funciones canónicas discriminantes. Autovalores de las funciones discriminantes. Porcentaje de la varianza explicado y porcentaje acumulado. Zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10. Introducción de todos los parámetros. "Vi de Vila" de la DOQP.	150

<b>Tabla 5.29.</b> Coeficientes estandarizados de las funciones discriminantes canónicas. Zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10. Introducción de todos los parámetros. "Vi de Vila" de la DOQP	151
<b>Tabla 5.30.</b> Coordenadas de los centroides de los grupos para las seis funciones discriminantes. Zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10. Introducción de todos los parámetros. "Vi de Vila" de la DOQP	151
<b>Tabla 5.31.</b> Resultados porcentuales de la clasificación Zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10. Introducción de todos los parámetros. Validación original y cruzada. "Vi de Vila" de la DOQP	152
<b>Tabla 5.32.</b> Resultados de la prueba M de Box. Zonas 2, 9, 11, 12. Introducción de todos los parámetros. Caso "Vi de Vila" de la DOQP.	154
<b>Tabla 5.33.</b> Resumen de las funciones canónicas discriminantes. Autovalores de las funciones discriminantes. Porcentaje de la varianza explicado y porcentaje acumulado. Zonas 2, 9, 11 y 12. Introducción de todos los parámetros. "Vi de Vila" de la DOQP.	154
<b>Tabla 5.34.</b> Coeficientes estandarizados de las funciones discriminantes canónicas. Zonas 2, 9, 11 y 12. Introducción de todos los parámetros. "Vi de Vila" de la DOQP.	155
<b>Tabla 5.35.</b> Coordenadas de los centroides de los grupos para las tres funciones discriminantes. Zonas 2, 9, 11 y 12. Introducción de todos los parámetros. "Vi de Vila" de la DOQP.	155
<b>Tabla 5.36.</b> Resultados de la clasificación para las zonas 2, 9, 11 y 12. Introducción de todos los parámetros. Validación original y cruzada. Caso "Vi de Vila" DOQP.	156
<b>Tabla 5.37.</b> Resultados de la prueba M de Box. Zonas 1, 3, 4, 5, 6, 7 y 10. Introducción de los parámetros seleccionados en el Caso diferenciación inter-DO. Caso "Vi de Vila" de la DOQP.	158
<b>Tabla 5.38.</b> Resumen de las funciones canónicas discriminantes. Autovalores de las funciones discriminantes. Porcentaje de la varianza explicado y porcentaje acumulado Zonas 1, 3, 4, 5, 6, 7 y 10. Introducción de los parámetros seleccionados en el Caso diferenciación inter-DO. Caso "Vi de Vila" de la DOQP.	158
<b>Tabla 5.39.</b> Coeficientes estandarizados de las funciones discriminantes canónicas. Zonas 1, 3, 4, 5, 6, 7 y 10. Introducción de los parámetros seleccionados en el caso diferenciación inter-DO. Caso "Vi de Vila" de la DOQP.	159
<b>Tabla 5.40.</b> Coordenadas de los centroides de los grupos para las tres funciones discriminantes. Zonas 1, 3, 4, 5, 6, 7 y 10. Introducción de los parámetros seleccionados en el caso diferenciación inter-DO. Caso "Vi de Vila" de la DOQP	159

<b>Tabla 5.41.</b> Resultados de la clasificación para las zonas con nº de muestras inferior a 50. Clasificación por pasos. Validación original y cruzada. Zonas 1, 3, 4, 5, 6, 7 y 10. Introducción de los parámetros seleccionados en el Caso diferenciación inter-DO. Caso "Vi de Vila" de la DOQP.	160
<b>Tabla 5.42.</b> Resultados de la prueba M de Box. Zonas 2, 9, 11 y 12. Introducción de los 18 parámetros del Caso diferenciación inter-DO. Caso "Vi de Vila" de la DOQP.	161
<b>Tabla 5.43.</b> Resumen de las funciones canónicas discriminantes. Autovalores de las funciones discriminantes. Porcentaje de la varianza explicado y porcentaje acumulado. Zonas 2, 9, 11 y 12. Introducción de los 18 parámetros del caso diferenciación inter-DO. "Vi de Vila" de la DOQP.	162
<b>Tabla 5.44.</b> Coeficientes estandarizados de las funciones discriminantes canónicas. Zonas 2, 9, 11 y 12. Introducción de los 18 parámetros del caso diferenciación inter-DO. "Vi de Vila" de la DOQP.	162
<b>Tabla 5.45.</b> Coordenadas de los centroides de los grupos para las tres funciones discriminantes. Zonas 2, 9, 11 y 12. Introducción de todos los parámetros. "Vi de Vila" de la DOQP	163
<b>Tabla 5.46.</b> Resultados de la clasificación para las zonas 2, 9, 11 y 12. Introducción de los 18 parámetros del caso diferenciación inter-DO. Validación original y cruzada. Caso "Vi de vila" de la DOQP	164
<b>Tabla 5.47.</b> Resultados porcentuales de clasificación global correcta. Comparación entre métodos. Caso "Vi de Vila" de la DOQP	164
<b>Tabla 5.48.</b> Resultados porcentuales de clasificación de las muestras analizadas. Comparación entre métodos. Caso "vi de Vila" de la DOQP	165
<b>Tabla 5.49.</b> Parámetros analizados. Vinos tintos. Caracterización y diferenciación del Sumoll de Rodonyà. DOT.	168
<b>Tabla 5.50.</b> Grupos y número de muestras de vino tinto. Caracterización y diferenciación del Sumoll de la DOT.	169
<b>Tabla 5.51.</b> Valores medios de los parámetros analizados por grupos. Vino tinto. Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT.	169
<b>Tabla 5.52.</b> Prueba de Box sobre igualdad de las matrices de covarianza. Introducción de parámetros "paso a paso". Resultados de la prueba. Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT	172
<b>Tabla 5.53.</b> Resumen de las funciones canónicas discriminantes. Autovalores de las funciones discriminantes. Porcentaje de la varianza explicado y porcentaje acumulado. Introducción de parámetros "paso a paso". Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT	173
<b>Tabla 5.54.</b> Coeficientes estandarizados de las funciones discriminantes canónicas. Introducción de parámetros "paso a paso". Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT	173

<b>Tabla 5.55.</b> Coordenadas de los centroides de los grupos para las tres funciones discriminantes. Introducción de parámetros "paso a paso". Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT.	173
<b>Taula 5.56.</b> Validación original y cruzada. Parámetros introducidos "paso a paso". Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT.	174
<b>Tabla 5.57.</b> Resumen de las funciones canónicas discriminantes. Autovalores de las funciones discriminantes. Porcentaje de la varianza explicado y porcentaje acumulado. Introducción de todos los parámetros. Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT.	175
<b>Tabla 5.58.</b> Coeficientes estandarizados de las funciones discriminantes canónicas. Introducción de todos los parámetros. Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT.	175
<b>Tabla 5.59.</b> Coordenadas de los centroides de los grupos para las tres funciones discriminantes. Introducción de todos los parámetros. El Sumoll de la DOT.	176
<b>Tabla 5.60.</b> Clasificación y pronóstico de las muestras por zonas. Validación original y cruzada. Introducción de todas las variables. Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT.	177
<b>Tabla A.1.1.1</b> Pasos y parámetros incluidos en el modelo. Inclusión de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO.	207
<b>Tabla A.1.1.2.</b> Pasos y parámetros incluidos en el modelo. Inclusión de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO. Continuación.	209
<b>Tabla A.1.1.3.</b> Pasos y parámetros incluidos en el modelo. Inclusión de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO. Final.	210
<b>Tabla A.1.2.1.</b> Pasos y parámetros no incluidos en el modelo. Inclusión de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO.	211
<b>Tabla A.1.2.2.</b> Pasos y parámetros no incluidos en el modelo. Inclusión de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO. Continuación.	212
<b>Tabla A.1.2.3.</b> Pasos y parámetros no incluidos en el modelo. Inclusión de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO. Continuación.	213
<b>Tabla A.1.2.4.</b> Pasos y parámetros no incluidos en el modelo. Inclusión de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO. Continuación.	214
<b>Tabla A.1.2.5.</b> Pasos y parámetros no incluidos en el modelo. Inclusión de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO. Continuación.	216
<b>Tabla A.1.2.6.</b> Pasos y parámetros no incluidos en el modelo. Inclusión de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO. Continuación	217



<b>Tabla A.1.2.7.</b> Pasos y parámetros no incluidos en el modelo. Inclusión de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO. Continuación.	218
<b>Tabla A.1.2.8.</b> Pasos y parámetros no incluidos en el modelo. Inclusión de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO. Continuación.	219
<b>Tabla A.1.2.9.</b> Pasos y parámetros no incluidos en el modelo. Inclusión de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO. Final.	220
<b>Tabla A.1.3.1.</b> Parámetros introducidos en el modelo. Introducción de parámetros "paso a paso". Zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10. "Vi de Vila" de la DOQP.	221
<b>Tabla A.1.3.2.</b> Parámetros introducidos en el modelo. Introducción de parámetros "paso a paso". Zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10. "Vi de Vila" de la DOQP. Continuación.	222
<b>Tabla A.1.3.3.</b> Parámetros introducidos en el modelo. Introducción de parámetros "paso a paso". Zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10. "Vi de Vila" de la DOQP. Final	223
<b>Tabla A.1.4.1.</b> Parámetros introducidos en el modelo. Introducción de parámetros "paso a paso". Zonas 2, 9, 11 y 12. "Vi de Vila" de la DOQP.	224
<b>Tabla A.1.4.2.</b> Parámetros introducidos en el modelo. Introducción de parámetros "paso a paso". Zonas 2, 9, 11 y 12. "Vi de Vila" de la DOQP. Final.	225



## **RESUMEN**



## RESUMEN

Durante muchos años se ha pretendido acreditar de forma objetiva el origen varietal e incluso tecnológico de los vinos mediante técnicas analíticas. Diversos estudios de investigación han propuesto para la caracterización de los vinos utilizar herramientas basadas en el análisis del color y compuestos fenólicos. De igual manera, la Organización Internacional del Vino ha expresado en su resolución VITI 4/2006 la importancia que esta organización concede a la zonificación vitivinícola, así como la necesidad de impulsar los estudios técnicos necesarios para profundizar en su conocimiento.

Los compuestos fenólicos son de particular importancia en las características y calidad del vino ya que le confieren una especificidad que se relaciona con sus características cromáticas, organolépticas (sensación de astringencia y amargor) y composición química. También los compuestos aromáticos volátiles tienen gran importancia en la caracterización de los vinos, tanto en sus características olorosas y de sabor como en su caracterización varietal.

Se puede definir el “*Terroir*” como aquella área geográfica de protección de determinada tipología de vinos, a la vez que una acción de planeación y ordenamiento en vistas al desarrollo de las zonas así definidas. Históricamente la zonificación se plantea desde un enfoque agronómico ligado a las características edafoclimáticas de determinados territorios con la inclusión de la acción del viticultor como un factor más de variabilidad del modelo.

La caracterización se puede definir como la determinación de atributos particulares de un sujeto o grupo de sujetos de modo que sean claramente diferenciables de otro conjunto de elementos. Esta definición no está ligada al concepto de “calidad”, ya que ésta se refiere a las preferencias, muchas veces subjetivas, que el público consumidor final tiene en relación a un determinado producto.

En el caso del vino se encuentran en la bibliografía tres grandes líneas de investigación orientadas a la caracterización de un determinado tipo de vino en función de las variedades de uva, a la determinación de las diferencias cualitativas de los vinos de idénticas variedades según diferentes técnicas de vinificación y al análisis de la influencia del *terroir*.

En base a todas estas premisas, parece indudable el interés que puede tener recurrir a parámetros objetivos de los vinos, permitiendo así reforzar los vínculos entre el producto ofrecido al consumidor final y el lugar de origen del vino en cuestión. Por tanto es lógico el interés creciente del sector vitivinícola en elaborar un modelo analítico que permita la caracterización fenólica de los vinos, para tipificar de forma objetiva los vinos de cada zona, herramienta

importante para mantener la calidad y el prestigio de los vinos de cada Denominación de Origen (DO).

El objetivo de la presente tesis es obtener una herramienta de fácil acceso para los Consejos Reguladores de tres DO de la provincia de Tarragona que les permita, por una parte, caracterizar los vinos obtenidos de diversas variedades y subzonas para presentar al público consumidor una diferenciación real en base a los productos que efectivamente se encuentran en el mercado y, por otra, dotarlos de capacidad para defender sus características intrínsecas comparadas con las producciones de otras áreas de producción. Para ello el plan de trabajo desarrollado consiste en tres casos de estudio. En el primero de ellos se realiza una caracterización inter-DO de los vinos de las DO Tarragona, DO Conca de Barberà y DOQ Priorat. El segundo caso de estudio consiste en una caracterización intra-DO en la que se clasifican los vinos de la DOQ Priorat por subzonas (“vi de vila”), mientras que el tercer caso de estudio consiste en la diferenciación de vinos de la DO Tarragona en base a la combinación de su área geográfica de procedencia (municipio de Rodonyà y alrededores) y a su composición varietal (monovarietales de Sumoll o no).

Con este fin, a lo largo de cinco campañas se han realizado determinaciones analíticas sobre la totalidad de las muestras de vino tinto sometidas a controles de calidad por parte de las bodegas que forman parte de las tres DO citadas (DO Tarragona, DO Conca de Barberà y DOQ Priorat). El hecho de que las muestras utilizadas en el estudio sean todas las presentadas a calificación como aptas para su comercialización como vino de Denominación de Origen presenta la ventaja de que se someten a análisis la totalidad de los vinos tintos de cada DO que posteriormente llegan al mercado de consumo final. Igualmente, proporciona un elevado número de muestras y éstas a su vez representan perfectamente la realidad productiva de cada DO al alcance del consumidor. Pero, por el contrario, no permite discriminar según las variedades de uva utilizadas, ya que la gran mayoría de los vinos son “coupatges” de diferentes variedades, ni por métodos de elaboración y/o crianza.

Se escogieron un total de 31 parámetros relacionados con el color, el contenido fenólico, la capacidad de crianza y la definición de las características evaluables para su consideración como vinos aptos para su comercialización bajo la categoría de vino con denominación de origen. Estos parámetros se seleccionaron porque proporcionan información sobre los aspectos tecnológicos que tienen incidencia en la calidad del vino. Dichos análisis consistieron mayoritariamente en técnicas espectrofotométricas, sencillas y económicas que posibilitan su aplicación en las propias DO.

La herramienta estadística utilizada ha sido el análisis discriminante, que permite generar funciones discriminantes de los parámetros en un conjunto de datos y los valores devueltos por las funciones discriminantes en cada caso. Este análisis supone que los parámetros se han extraído de las poblaciones con distribuciones normales y que tienen varianzas iguales. Los objetivos del análisis discriminante se pueden sintetizar en dos: analizar diferencias inter-grupos en relación a su comportamiento con respecto a los parámetros analizados y describir procedimientos de clasificación de individuos de origen desconocido entre los grupos estudiados.

Como resultado de los análisis realizados se ha generado una base de datos de 1.874 muestras y 56.109 valores de los parámetros analizados para las tres DO. La creación y mantenimiento de una base de datos lo más amplia posible es fundamental para una buena descripción y asignación de las muestras a los diferentes grupos de agregación.

Para el caso Inter-DO, comparación entre los vinos tintos de la DO Tarragona, DO Conca de Barberà y DOQ Priorat, el procedimiento escogido clasifica correctamente mediante funciones discriminantes, introducción de parámetros "paso a paso" y validación cruzada el 97,4% de las muestras de la DOQ Priorat, el 75,2% de las de DO Conca de Barberà y el 73,2% de los vinos de la DO Tarragona.

En el caso de la zonificación de la DOQ Priorat ("vi de vila") la importante diferencia en el número de muestras aportadas por cada zona de estudio llevó al estudio comparativo de éstas en base a dos grupos. El modelo demuestra asimismo una importante robustez, ya que se consiguen clasificaciones correctas que varían del 70% para las muestras de vinos de la zona de Gratallops al 60 % para muestras de la zona de La Vilella Baixa.

En la diferenciación de vinos de la DO Tarragona analizados en base a la combinación de su área geográfica de procedencia (municipio de Rodonyà y alrededores) y a su composición varietal (monovarietales de Sumoll o no), las clasificaciones correctas alcanzan el 100% para el grupo de vinos monovarietales de Sumoll de la zona de Rodonyà.

El modelo propuesto no es de aplicación en el ámbito de la inspección y control, ya que los porcentajes de asignaciones incorrectas son excesivamente altos para poder ser utilizado con consecuencias administrativas

Sin embargo, el modelo sí permite valorar la variable "terroir" entendida como un conjunto de efectos (tierra, variedades, climatología, prácticas culturales y prácticas enológicas) que dan lugar a una repercusión cuantitativa en los vinos presentados a control de Calificación de las DO estudiadas. Esa

diferenciación es asignable a cada DO, lo que confirma el sistema de diferenciación geográfica en el que se basa la normativa europea de vinos de calidad producidos en regiones determinadas (VCPRD).

El sistema de estudio propuesto en esta tesis permite también trabajar en hipótesis de zonificación intra-DO, lo que ayuda a dar robustez a las decisiones que se puedan tomar por parte de los Consejos Reguladores que quieran iniciar o validar procesos de diferenciación de sus productos.

Por lo tanto la tesis presentada define una herramienta útil a nivel usuario (Consejos Reguladores de las Denominaciones de Origen, bodegas, etc...) para dar respuesta a las exigencias de la normativa europea (R(CE)491/2009) en lo que hace referencia al "vínculo" entre los vinos producidos y sus zonas de origen.



## RESUM

Al llarg dels anys s'ha pretès acreditar de forma objectiva l'origen varietal i tecnològic dels vins mitjançant tècniques analítiques. Diversos estudis d'investigació han proposat per a la caracterització dels vins utilitzar eines basades en l'anàlisi del color i dels compostos fenòlics. D'igual manera, l'Organització Internacional del Vi (OIV, 2006) ha expressat en la seva resolució VITI 4/2006 la importància que aquesta organització concedeix a la zonificació vitivinícola així com la necessitat d'impulsar els estudis tècnics necessaris per a profunditzar en el seu coneixement.

Els compostos fenòlics son de particular importància dins les característiques físiques i qualitatives del vi ja que confereixen una especificitat que es relaciona amb les seves característiques cromàtiques, organolèptiques (sensació d'astringència i amargor) i composició química. També els compostos aromàtics volàtils tenen gran importància en la caracterització dels vins, tant en les seves característiques aromàtiques i de gust com en la seva caracterització varietal.

Es pot definir el "*Terroir*" com aquella àrea geogràfica de protecció de determinada tipologia de vins, a la mateixa vegada que una acció de planejament i ordenament en vistes al desenvolupament de les zones així definides. Històricament la zonificació es planteja des d'un punt de vista agronòmic lligat a les característiques edafo-climàtiques de determinats territoris amb la inclusió de la acció del viticultor como un factor més de variabilitat del model.

La caracterització es pot definir como la determinació d'atributs particulars de un subjecte o grup de subjectes de manera que siguin clarament diferenciables d'altre conjunt d'elements. Aquesta definició no està lligada al concepte de "qualitat", ja que aquesta es refereix a les preferències, moltes vegades subjectives, que el públic consumidor final té en relació a un determinat producte.

En el cas del vi es troben tres grans línees d'investigació orientades a la caracterització d'un determinat tipus de vi en funció de les varietats de raïm, a la determinació de les diferències qualitatives dels vins d'ídèntiques varietats segons diferents tècniques de vinificació i a l'influència del *terroir*.

A partir d'aquestes premisses, sembla indubtable l'interès que pot tenir recórrer a determinacions colorimètriques que avaluin i relacionin el color i la riquesa fenòlica dels vins permetent així reforçar els vincles entre el producte ofert al consumidor final i el lloc d'origen del vi en qüestió. Per tant es lògic l'interès creixent del sector vitivinícola en elaborar un model analític que

permeti la caracterització fenòlica dels vins, per a tipificar de forma objectiva els vins de cada zona, eina important per a mantenir la qualitat i el prestigi dels vins de cada Denominació d'Origen (DO).

L'objectiu d'aquesta tesi es obtenir una eina de fàcil accés per als Consells Reguladors de tres DO de la província de Tarragona que els permeta, per una banda, caracteritzar els vins obtinguts de diverses varietats i subzones per a presentar al públic consumidor una diferenciació real basada en els productes que efectivament es troben en el mercat i, per altra, dotar-los de capacitat per a defensar les seues característiques intrínseques comparades amb les produccions d'altres àrees de producció. Amb aquesta finalitat, el pla de treball desenvolupat consisteix en tres casos d'estudi. En el primer es realitza una caracterització inter-DO dels vins de les DO Tarragona, DO Conca de Barberà i DOQ Priorat. El segon cas d'estudi consisteix en una caracterització intra-DO en la que es clasifiquen els vins de la DOQ Priorat per subzones (vi de vila), mentres que el tercer cas d'estudio consisteix en la diferenciació de vins de la DO Tarragona a partir de la combinació de l'àrea geogràfica de procedència (municipi de Rodonyà i alrevedors) i a la seva composició varietal (monovarietals de Sumoll o no).

Amb aquesta finalitat, al llarg de cinc campanyes s'han realitzat determinacions analítiques sobre la totalitat de les mostres de vi negre sotmeses a controls de qualitat per part dels cellers que formen part de les tres DO citades (DO Tarragona, DO Conca de Barberà y DOQ Priorat). El fet que les mostres utilitzades en l'estudi siguin totes les presentades a qualificació com aptes per a la seva comercialització com vi de Denominació d'Origen presenta l'avantatge de que es sotmeten a anàlisi la totalitat dels vins negres de cada DO que posteriorment arriben al mercat de consum final. Igualment, proporciona un elevat número de mostres i aquestes a la seva vegada representen perfectament la realitat productiva de cada DO a disposició del consumidor. Però, pel contrari, no permet discriminar segons les varietats de raïm utilitzades, ja que la gran majoria dels vins son "coupatges" de diferents varietats, ni per mètodes d'elaboració i/o criança.

Es van escollir un total de 31 paràmetres relacionats amb el color, el contingut fenòlic, la capacitat de criança i la definició de les característiques avaluable per a la consideració com vins aptes per a la seva comercialització baix la categoria de vi amb denominació d'origen. Aquests paràmetres es seleccionaren per que van donar major informació sobre els aspectes tecnològics que tenen incidència en la qualitat del vi. Aquests anàlisis consistiren majoritàriament en tècniques espectrofotomètriques, senzilles i econòmiques que possibiliten la seva aplicació en les pròpies DO.

L'eina estadística escollida ha estat l'anàlisi discriminant que permet generar funcions discriminants dels paràmetres en un conjunt de dades i els valors

retornats per les funcions discriminants en cada cas. L'anàlisi suposa que els paràmetres s'han extret de les poblacions amb distribucions normals i que tenen variàncies iguals. Els objectius de l'anàlisi discriminant es poden sintetitzar en dos: analitzar diferències inter-grups en relació al seu comportament amb respecte als paràmetres analitzats i descriure procediments de classificació d'individus d'origen desconegut entre els grups estudiats.

S'ha generat una base de dades de 1.874 mostres i 56.109 valors dels paràmetres analitzats per a les tres DO. La creació i manteniment d'una base de dades el més amplia possible es fonamental per a una bona descripció i assignació de les mostres als diferents grups d'agregació.

Pel cas Inter-DO, comparació entre els vins negres de la DO Tarragona, DO Conca de Barberà i DOQ Priorat, el procediment escollit classifica correctament mitjançant funcions discriminants, introducció de paràmetres "pas a pas" i validació creuada el 97,4% de les mostres de la DOQ Priorat, el 75,2% de les de DO Conca de Barberà i el 73,2% dels vins de la DO Tarragona.

En el cas de la zonificació de la DOQ Priorat ("vi de vila") la important diferència en el número de mostres aportades per cada zona d'estudi porta a realitzar l'estudi comparatiu d'aquestes en base a dos grups. El model demostra així mateix una important robustesa, ja que s'aconsegueixen classificacions correctes que varien del 70% per a les mostres de vins de la zona de Gratallops al 60 % per a mostres de la zona de La Vilella Baixa.

En la diferenciació de vins de la DO Tarragona analitzats en base a la combinació de la seva àrea geogràfica de procedència (municipi de Rodonyà i rodalies) i a la seva composició varietal (monovarietals de Sumoll o no), les classificacions correctes arriben al 100% per al grup de vins monovarietals de Sumoll de la zona de Rodonyà.

Els valors de mostres correctament classificades fan que el modelo proposat no sigui d'aplicació en l'àmbit de la inspecció i control ja que els percentatges d'assignacions incorrectes son excessivament alts per a poder ser utilitzat amb conseqüències administratives.

Per contra, el model si permet la valoració del paràmetre "terroir" entesa com un conjunt d'efectes (terra, varietats, climatologia, pràctiques culturals i pràctiques enològiques) que donen lloc a una repercussió quantitativa en els vins presentats a control de Qualificació de les DO estudiades. Aquesta diferenciació és assignable a cada DO, la qual cosa confirma el sistema de diferenciació geogràfica en el que es basa la normativa europea de vins de qualitat produïts en regions determinades (VCPRD).

El sistema d'estudi proposat en aquesta tesi permet treballar en hipòtesis de zonificació intra-DO, la qual cosa ajuda a donar robustesa a les decisions que es puguin prendre per part dels Consells Reguladors que vulguin iniciar o validar processos de diferenciació dels seus productes.

En resum, la tesi presentada defineix una eina útil a nivell usuari (Consells Reguladors de les Denominacions d'Origen, cellers, etc...) per donar resposta a les exigències de la normativa europea (R(CE)491/2009) en allò que fa referència al "Vincle" entre els vins produïts i les seves zones d'origen.

## ABSTRACT

For many years, analytical techniques have been used in order to try to prove objectively the varietal and even technological origin of wine. Several research studies have proposed characterising wines using analysis tools based on color and phenolic compounds. Similarly, the International Wine Organisation (OIV, 2006) has expressed in resolution VITI 4/2006 the importance the organization attaches to zoning wine as well as the need to develop the necessary technical studies to deepen their knowledge.

Phenolic compounds are of particular importance in the characteristics and quality of wine because they give it a specificity which relates to their chromatic characteristics, organoleptic qualities (sense of astringency and bitterness) and chemical composition. Volatile aromatic compounds also have great importance in the characterization of wines, both in flavor and odor characteristics and in their varietal characterization.

"Terroir" can be defined as a geographic area which is planned and managed to protect a specific wine type. Historically zoning arises from an agronomic approach linked to the soil and climatic characteristics of certain territories to include vintner action as a factor of variability of the model.

Characterisation can be defined as the determination of particular attributes of a subject or group of subjects so as to be clearly distinguishable from another set of elements. This definition is not tied to the concept of "quality", as it relates to those preferences, oftentimes subjective, that the public final consumer has in relation to a particular product.

In the case of wine there are three main lines of research found in the literature: the first line is oriented to the characterization of a certain type of wine based on grape varieties that compose it. The second line of research focuses on the use of various statistical tools to determine the qualitative differences of wines of identical varieties obtained from different winemaking techniques. The third line of study would be the analysis of the influence of *terroir* on wine produced in bounded areas, which aims to obtain differentiation systems for wines produced in specific areas.

Based on these premises, it seems certain that there is a benefit in using colorimetric determinations to assess and relate the color and richness of wine phenolic and to reinforcing the links between the product offered to the final consumer and the place of origin of the wine in question. Understandably there is growing interest in the wine sector in developing an analytical model that allows the characterization of phenolic wines, to establish objectively the wines of each area, an important tool to maintain the quality and prestige of the wines from each Denomination of Origin (DO).

This thesis aims to propose an easily accessible tool for the Regulatory Councils of three DO of Tarragona which will enable them on the one hand to characterize wines from different varieties and sub-areas to allow the different DO's to present to the public real differentiation based on products actually available on the market and, secondly, provide them with the capacity to defend their merits relative to output from other production areas. Thus the work plan consists of three case studies. In the first one an inter-DO characterization of the wine of DO Tarragona, DO Conca de Barberà and DOQ Priorat is carried out. The second case study consists of an intra-DO characterization in which wines of the DOQ Priorat are classified according to subareas ("vi de villa"), whereas the third case study consists of the differentiation of wines from DO Tarragona based on the combination of their geographical origin (municipality of Rodonyà and outskirts) and on the varietal composition.

To this aim, over five seasons analytical determinations were made on all wine samples subjected to quality checks by the wineries that are part of the three DOs (DO Tarragona, DO Conca de Barberà and DOQ Priorat). The fact that the samples used in the study are all submitted to qualification as suitable for marketing as Denomination of Origin wine has the advantage that all the red wines of every DO that subsequently reach the market for final consumption undergo analysis. It also provides a large number of samples, and these in turn represent the production reality of each DO within reach of the consumer. But on the other hand, it cannot discriminate between varieties of grapes used, since the vast majority of wines are "coupatges" of different varieties, due to processing methods and/or elaboration.

We chose a total of 31 color-related parameters, the phenolic content, the ability to mature and defined measurable characteristics for consideration as wines suitable for marketing under the category of wine with designation of origin. These parameters were selected because they gave more information about the technical aspects that impact on wine quality. These consisted mainly in spectrophotometric analysis, simple and inexpensive techniques to enable their application in their own DO. Indices were sought to reflect the following:

The statistical tool applied has been discriminant analysis, which generates discriminant functions of the variables in a data set and the values returned by those functions in each case. This analysis assumes that the variables are drawn from populations with normal distributions and present equal variances. Discriminant analysis objectives can be summarized into two points: analyze intergroup differences according to their behavior with respect to the analyzed variables and to describe classification procedures for individuals of unknown origin between the study groups.

A database has been generated of 1874 samples and 56,109 analyzed parameters values for the three DO. The creation and maintenance of a database as comprehensive as possible is essential for a good description and allocation of samples to different aggregation groups.

For the Inter-DO case, comparing red wines of the DO Tarragona, DO Conca de Barbera and DOQ Priorat, the chosen procedure correctly classified using discriminant functions, "step by step" parameter input and 97.4% cross validation samples of the DOQ Priorat, 75.2% of DO Conca de Barberà and 73.2% of the wines of the DO Tarragona.

In the case of zoning of the DOQ Priorat ("vi de villa") the significant difference in the number of samples supplied by each study area led to the comparative study of these based on two groups. The model demonstrates its own strength, as it achieved correct classifications ranging from 60% for samples from the La Vilella Baixa to 70% for samples of local wines Gratallops.

In the differentiation of wines from the DO Tarragona analyzed based on the combination of their geographic area of origin (Rodonyà Township and vicinity) and varietal composition (monovarietal Sumoll or not) correct classifications reach 100% for monovarietal wines from Sumoll in the Rodonyà area.

The numbers of correctly classified samples make the proposed model inapplicable in the field of Inspection and Control since the percentage of incorrect assignments is too high to be used where there are administrative consequences.

However, the model does allow assessing the "terroir" variable, understood as a set of effects (land, varieties, climate, cultural practices and oenological practices) that lead to a quantitative impact on the wines presented under the control of the DO Qualification studied. With that differentiation being able to be allocated to each DO, the system of geographical differentiation that is based on European standards of quality wines produced in specified regions (VCPRD) is confirmed.





## **1. NOMENCLATURA**



## 1. NOMENCLATURA

a: coordenadas en el eje rojo/verde  
A420 / A520 / A620: Absorbancia a 420 nm / 520 nm / 620 nm.  
ACIT: antocianinas totales  
ACS: acetil CoA-sintetasa  
ANCO: antocianinas coloreadas  
ANL: antocianos libres  
ANT: antocianos totales  
AT: acidez total  
ATP: adenosin-5'-trifosfato  
AV: acidez volátil  
b: coordenadas en el eje amarillo/azul  
C: cromaticidad  
CAT: catequizas  
CIE: comisión internationale de l'eclairage  
cm: centímetro  
CoA: coenzima A  
CR: Consejo regulador  
CS: citratosintetasa  
DHC: Dihidroxicinamatos  
DO: Denominación de Origen  
DOCB: Denominación de Origen Conca de Barberà  
DOP: Denominación de Origen Protegida  
DOQ: Denominación de 'Origen calificada  
DOQP: Denominación de Origen Calificada Priorat  
DOT: Denominación de Origen Tarragona  
EtOH: etanol  
EVE: Estación de viticultura y enología.  
FLV: compuestos flavonoideos.  
GAV: grado alcohólico volumétrico  
H: tono  
ha: hectárea  
hl: hectolitro  
IC: intensidad colorante  
IDM: índice de DAMCH  
IET: índice de etanol  
IFC: índice de Folin Ciocalteu  
IGEL: índice de gelatina  
IGP: indicación Geográfica Protegida  
IHCL: índice de clorhídrico  
INCAVI: Institut Català de la Vinya i el Vi

IPT: índice de polifenoles totales  
Kg: quilogramo  
L: luminosidad  
L-MDH: L-malato deshidrogenasa  
MARM: Ministerio de Medio ambiente, rural y Marino  
mm: milímetros  
NAD: adenindinucleotido  
NFLV: compuestos no flavonoideos  
nm: nanometros  
NW: noroeste  
°C : grado centígrado  
OCM: Organización común de Mercado  
ODHF: Ortodihidroxifenoles  
OIV: Organización Internacional del Vino  
OVVCC: Observatori de la Vinya, el Vi i el Cava de Catalunya  
P(mm): Precipitación, en milímetros  
PAL: fenilalanina amonioliassa  
PFT: polifenoles totales  
pH:  $-\log [H^+]$   
R(CE): Reglamento de la Unión Europea  
RVC: Registre vitivinícola de Catalunya  
S: saturación  
SO<sub>2</sub>: anhídrido sulfuroso total  
SW: suroeste  
T<sup>a</sup>: temperatura  
TAN: taninos  
TON: tonalidad  
ua: unidades de absorbancia.  
UE: unión europea  
UV/VIS: ultravioleta / visible  
VQPRD: Vino de calidad producido en una región determinada  
XCAC: Xarxa Caracterització Agroclimàtica de Catalunya  
µL: micro litros

## **2. INTRODUCCIÓN. ANTECEDENTES**



## 2. INTRODUCCIÓN. ANTECEDENTES

### 2.1. DEFINICIÓN DEL ORIGEN GEOGRÁFICO. LAS DENOMINACIONES DE ORIGEN EN CATALUNYA

Citando a Vaudour (2003, 2005), se puede definir el “Terroir” como aquella área geográfica de protección de determinada tipología de vinos, a la vez que una acción de planeación y ordenamiento en vistas al desarrollo de las zonas así definidas. Históricamente la zonificación se plantea desde un enfoque agronómico ligado a las características edafoclimáticas de determinados territorios (Asselin et al., 2001, Tonietto y Carbonneau, 2000; Tonietto, 2003; Queijeiro et al., 2006) con la inclusión de la acción del viticultor como un factor mas de variabilidad del modelo (Deloire, 2003).

La asamblea general de la Organización Internacional del Vino (OIV, 2010b) celebrada en Tbilisi el 25 de junio de 2010 decidió fijar la siguiente definición de terroir: “El *terroir* vitivinícola es un concepto que se refiere a un espacio sobre el cual se desarrolla un saber colectivo de las interacciones entre un medio físico y biológico identificable y las prácticas vitivinícolas aplicadas, que confieren unas características distintivas a los productos originarios de este espacio. El *Terroir* incluye características específicas del suelo, de la topografía, del clima, del paisaje y de la biodiversidad”.

La reglamentación de la Unión europea (UE) para el sector vitivinícola en el marco de la Organización Común de Mercado (OCM) es una de las más complejas de la política agraria común. Este amplio conjunto de normativas se viene aplicando desde 1962, con modificaciones sucesivas que han finalizado en el reglamento R(CE) 491/2009 del Consejo por el que se modifica el R(CE) 1234/2007 por el que se crea una organización común de mercados agrícolas (Reglamento único para las OCM). Este reglamento entró en vigor el 1 de agosto de 2009.

A su vez el reglamento 491/2009 se ha desplegado, entre otros, con los R(CE) 555/2008 de la Comisión, relativo a los programas de apoyo, el comercio con terceros países, el potencial productivo y los controles en el sector vitivinícola; el R(CE) 606/2009 de la Comisión, relativo a las categorías de los productos vitícolas, las prácticas enológicas y las restricciones aplicables y el R(CE) 607/2009 de la Comisión relativo a las denominaciones de origen (DO) e indicaciones geográficas protegidas, a los términos tradicionales, al etiquetado y a la presentación de determinados productos vitivinícolas.

En lo que se refiere a la regulación de las DO es el R(CE) 607/2009 de la Comisión el que desarrolla el articulado del R(CE) 491/2009 en lo relativo a la solicitud de protección (capítulo II, sección 1), los procedimientos de examen, oposición, protección, modificaciones y cancelación, controles (secciones 2 a 6 del capítulo II); asimismo se regulan los términos tradicionales utilizados en cada uno de los estados miembros (capítulo III), el etiquetado y presentación (capítulo IV). La comisión explicita la necesidad de que las Denominaciones de Origen Protegidas tengan una clara delimitación geográfica, incluidos los factores humanos y naturales así como una detallada información sobre las características del producto que se deban fundamental o exclusivamente al medio geográfico, estas mismas concreciones se demandan para las Indicaciones Geográficas Protegidas (IGP). En la actual OCM, rompiendo con la línea de la anterior, la reglamentación comunitaria reserva a la Comisión el derecho de autorización de nuevas DOP así como su derogación en los casos que contempla la norma europea, a cada Estado miembro se le reserva la obligación del control, aplicación y transposición de la norma básica.

A nivel de Cataluña el marco legal vigente se resume en la “Llei d’Ordenació vitivinícola” 15/2002 aprobada por el Parlament de Catalunya el 29 de mayo de 2002 (Generalitat de Catalunya 2002) que tal y como cita el legislador “*És objectiu d’aquesta llei crear instruments vàlids que serveixin perquè el sector pugui encarar el futur de les denominacions d’origen, les denominacions d’origen qualificades, les indicacions geogràfiques, els vins de taubla, els vins de la terra i les denominacions d’àmbit geogràfic més reduït, amb garanties d’eficàcia, tant del punt de vista social com des de l’econòmic i el professional*”. Esta ley se encuentra en la actualidad en fase de adaptación a la nueva normativa europea de la OCM del vino que se ha descrito en los párrafos anteriores.

Es en este marco en el que se desarrolla el sistema de vinos con denominación de origen, su producción, comercialización y reconocimiento por parte del consumidor final.



El vino tiene en Catalunya una larga tradición constituyendo una región vinícola histórica con unas peculiaridades propias. El subsector del vino y derivados ocupa el cuarto lugar dentro del sector agroalimentario catalán. La producción anual es de más de 380 millones de botellas de las que unas dos terceras partes se destinan a la exportación. Aproximadamente, el 35% de la producción va destinada a su comercialización como vino tranquilo y el resto es destinado a la venta como Cava (Elorduy et al., 2012).

La evolución en la producción total de vino tranquilo elaborado en las DO de Catalunya, según los datos publicados por el Observatori de la Vinya el Vi i el Cava de Catalunya (Elorduy et al., 2012) (serie temporal que incluye la DO Cataluña) se muestra a la tabla 2.1. El gran descenso que se observa entre la campaña 2006-07 y la 07-08 responde a los cambios de criterios en la asignación de hectolitros calificados, con el objetivo de evitar las duplicidades entre DO.

Tabla 2.1. Evolución en la producción de hectolitros calificados por las DO catalanas. Campañas 2005-06 a 2010-11. (INCAVI 2012).

DO	05-06	06-07	07-08	08-09	09-10	10-11
Alella	7.451	3.487	6.949	4.750	3.810	4.378
Conca de Barberà	13.623	25.767	5.190	7.663	6.787	6.118
Costers del Segre	75.338	81.796	73.590	46.947	53.999	37.711
Empordà	51.158	45.980	35.513	35.616	31.222	33.267
Montsant	41.161	26.150	40.665	20.266	27.760	21.533
Penedès	380.802	402.853	249.251	224.074	168.576	167.190
Pla de Bages	8.250	8.889	9.520	10.346	7.569	7.081
Priorat	4.593	5.961	5.156	4.613	6.568	7.314
Tarragona	70.900	78.436	83.537	32.878	33.504	32.036
Terra Alta	34.276	23.955	22.264	29.597	32.186	31.507
<b>Subtotal</b>	<b>687.552</b>	<b>703.274</b>	<b>531.635</b>	<b>416.750</b>	<b>371.981</b>	<b>348.135</b>

Nota: Las DO Cataluña y Cava no se incluyen en el sumatorio para evitar duplicar datos.

El consumo de vino en los hogares catalanes en el período 2001-2011 se situó de media entorno a los 16 litros por cápita, muy por encima de la media española, de 11,2 litros por cápita (MARM, 2012). En Cataluña, el consumo de vino total doméstico en el año 2009 experimenta un cambio de tendencia, rompiendo con la disminución continuada observada en los años anteriores. Aun así, el incremento experimentado respecto al 2008 es reducido (3,7%). Paralelamente, en España, el consumo de vino doméstico vuelve a reducirse (-4,1%), después de haber experimentado un muy ligero incremento el año 2008.

El incremento más importante en el consumo de vino en el hogar en Cataluña, corresponde a la categoría de otros vinos (16,8%), seguida de la categoría de *Vins de Qualitat Produïts en una Regió Determinada* (VQPRD), con un 5,1%, que reinicia la tendencia creciente después de una parada en

2008. El vino de mesa continua con la tendencia decreciente, aun más acusada en el último año (-14,2%).

Por lo que respecta al consumo de vino en el ámbito doméstico en España, la reducción experimentada por el total de vinos se debe a una disminución en todas las categorías de vino representadas, con la excepción del VQPRD, que mantiene su consumo (0,7%). La reducción más importante se da en la categoría de otros vinos (-17,1%) (OVVCC, 2010).

Las exportaciones de vino catalanas mayoritarias son las de vino espumoso y cava, que concentran un 61,9% de las exportaciones de vino total (promedio 2004-11) (figura 2.1). Su tendencia es estable, con una ligera reducción en las ultimas tres campañas.

La siguiente categoría de vino exportado es el VQPRD tinto y rosado, que presenta una tendencia creciente, y concentra, en 2011, un 21,3% de las exportaciones de vino. Respecto al VQPRD, el valor de las exportaciones, así como su proporción, se han mantenido bastante constantes en los últimos años, concentrando, de promedio, un 25,7% de las exportaciones (2004-11). De esta manera, el crecimiento en las exportaciones VQPRD tinto y rosado, ha ido en detrimento del VQPRD blanco. El resto de vinos tienen una representación minoritaria, siendo el principal el vino de mesa que, en total, concentra un 8,2% de las exportaciones catalanas de vino referenciadas al año 2011 (OVVCC, 2012).

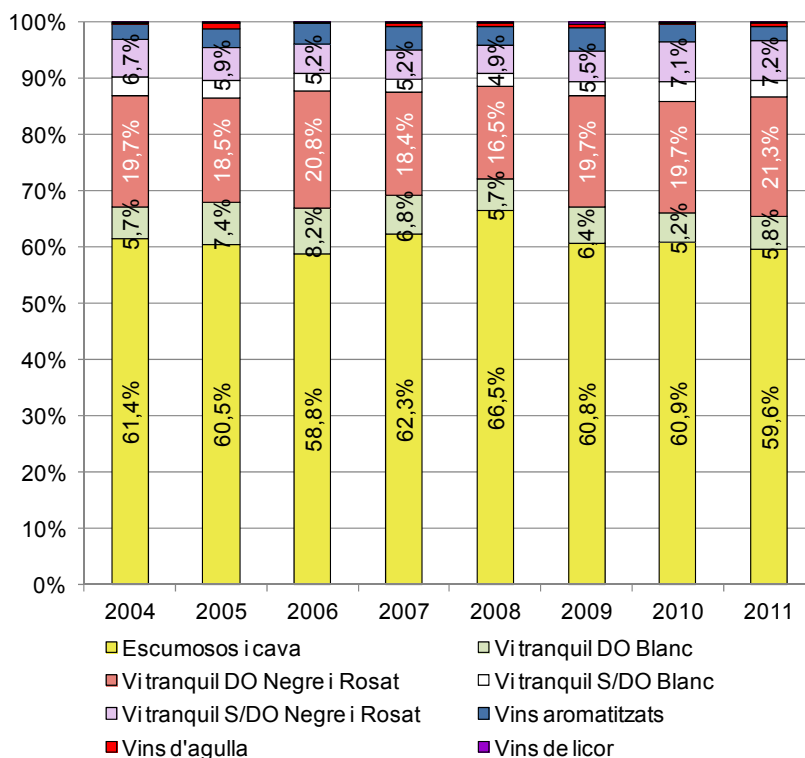


Figura 2.1. Distribución por categorías de las exportaciones de vino con DO catalanas. 2004–2011. Fuente: INCAVI, OVVCC 2012.

Por lo que respecta a las importaciones, el principal vino importado es el espumoso, que concentra un 61,7% de las importaciones de vino (promedio 2002-11), alcanzando unos máximos del 76,0% y del 78,8%, los años 2007 y 2008, respectivamente, y con una tendencia creciente en valor absoluto.

Si se analiza la balanza comercial del vino, se observa como la categoría de vino espumoso y cava es la que aporta más al saldo positivo de Cataluña. En segundo lugar, y presentando una tendencia creciente, sigue el VQPRD tinto y rosado. Destacan los saldos negativos, especialmente del 2006, de los vinos de licor y, sobretodo, de los vinos de aguja.

En la tabla 2.2 se muestra cual ha sido la participación de las denominaciones de origen catalanas en el mercado estatal de vino tranquilo el año 2011. Si se comparan las cantidades totales comercializadas de vino tranquilo embotellado el año 2009 y 2010 (los datos del 2010 se publicaron en el informe 3 de 2011, Observatori de la Vinya, el Vi i el Cava de Catalunya, OVCC. Elorduy et al. 2011), se observa como estas han disminuido en un 19,3%.

La reducción de las cantidades comercializadas en el mercado estatal ha estado bastante generalizada entre las DO. De todas formas, algunas DO han experimentados incrementos, como la DO Terra Alta y la DO Empordà, con un incremento del 44%. Otras DO, como Alella y el Pla de Bages, se mantienen bastante constantes.

Tabla 2.2. Comercialización de vino tranquilo embotellado en el mercado estatal por parte de las diferentes DO catalanas en hectolitros. (INCAVI, 2011).

Denominaciones de origen	Blanco	Rosado	Tinto	Total
Alella	5.211	294	488	5.993
Catalunya	87.031	28.687	72.897	188.615
Conca de Barberà	1.303	728	3.633	5.664
Costers del Segre	9.082	1.814	18.015	28.911
Empordà	7.712	3.509	13.713	24.934
Montsant	842	933	12.464	14.239
Penedès	82.468	19.656	45.787	147.911
Pla de Bages	802	303	2.669	3.774
Priorat	973	42	11.107	12.122
Tarragona	2.793	-	6.500	9.293
Terra alta	4.185	930	7.988	13.102
<b>Total</b>	<b>202.402</b>	<b>56.896</b>	<b>195.260</b>	<b>454.558</b>

Si se analiza la distribución por categorías de vino en función de la producción total de cada denominación de origen, destacan como productores de vino tinto, en primer lugar, la DOQ Priorat. Esta DO comercializa casi la totalidad de su vino tranquilo en esta categoría (91,6%). En segundo lugar, y muy especializadas en vino tinto, destacamos las DO,

Montsant y Pla de Bages, en las que esta tipología representa más del 70%, y la DO Tarragona con un 69% de vino tinto (figura 2.2).

Con el mismo criterio, como productora de vino blanco destaca la DO Alella, con un 87,0% de vino blanco, la siguiente DO más especializada en vino blanco, es la DO Penedès, con más del 55% de su comercialización en esta categoría. Los principales cambios, respecto de las campañas anteriores, los presentan las DO Empordà y Tarragona.

Por lo que respecta a la DO Empordà, experimenta un incremento en la proporción de vino rosado, concentrando en 2009 el 57,8% de su vino tranquilo comercializado en el mercado estatal. Comparativamente, el año 2011, el vino rosado de la DO Empordà representó únicamente un 14,2%.

Por lo que respecta a la DO Tarragona, incrementa la proporción de vino tinto, en detrimento del vino blanco y el rosado (este último inexistente en 2011). La proporción de vino tinto en 2009, concentra el 81,4% del vino tranquilo de esta DO, mientras que en 2008 su proporción fue del 48,4%, reduciéndose de nuevo en el 2011 hasta un 69,9%.

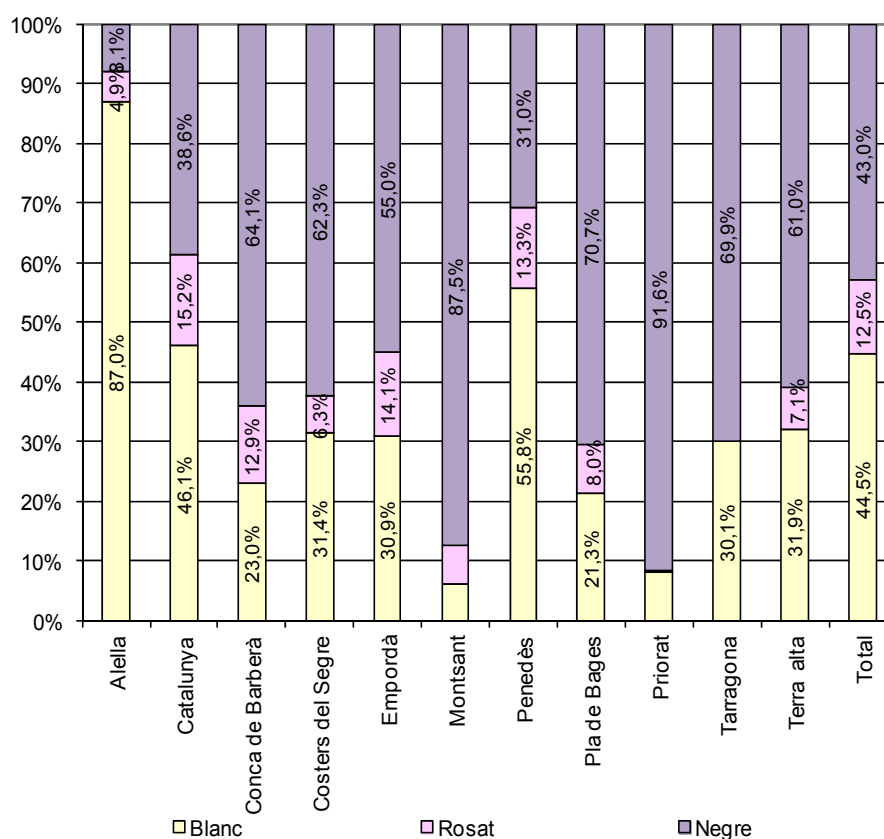


Figura 2.2. Distribución % por categorías de vino de la comercialización en el mercado estatal por DO 2011. Fuente: INCAVI, 2012.

En la tabla 2.3 se muestra cual ha sido la participación de las denominaciones de origen catalanas en el mercado exterior de vino tranquilo el año 2011. Comparando las cantidades totales de vino tranquilo comercializadas los años 2010 y 2011 (Elorduy et al., 2012), se observa como estas han aumentado en un 3,6%. En 2011 la DO Catalunya continúa liderando la comercialización exterior, concentrando el 55,4% del total comercializado por las DO catalanas, con la exclusión de la DO Cava.

En la figura 2.3 y la tabla 2.3 se presentan la distribución de la comercialización de vino total en el mercado exterior (tranquilo y especial), sin incluir la DO Cava. Ésta se ha eliminado para poder realizar una mejor comparativa entre el resto de DO. Comentar que la DO Cava representa un 73,0% del total de vino y cava catalán comercializado en el mercado exterior.

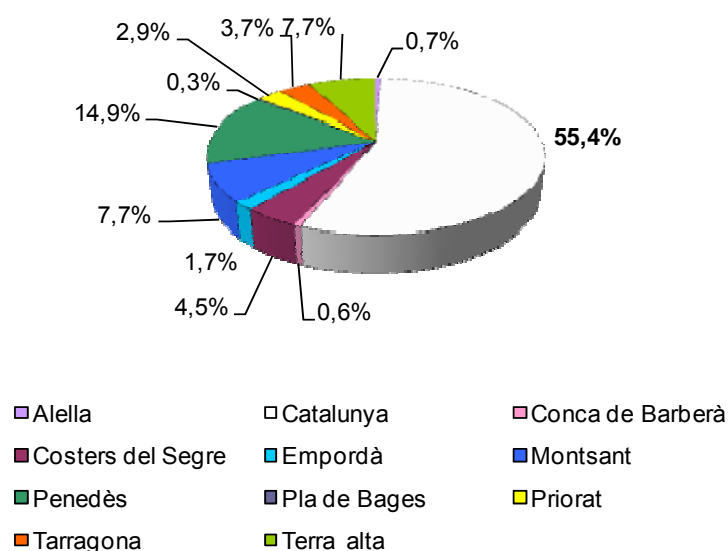


Figura 2.3. Distribución por DO de las exportaciones totales de vino. 2011. Fuente: INCAVI, 2012.

Tabla 2.3. Comercialización de vino tranquilo embotellado en el mercado exterior por parte de las diferentes DO catalanas (hectolitros, 2011).INCAVI.

	Blanco	Rosado	Tinto	Total
Alella	1.014	70	1.107	2.191
Catalunya	70.772	11.567	119.383	201.722
Conca de Barberà	682	87	1.423	2.193
Costers del Segre	3.579	239	12.468	16.286
Empordà	523	345	5.392	6.260
Montsant	368	614	27.034	28.016
Penedès	20.513	4.342	29.247	54.103
Pla de Bages	230	35	822	1.087
Priorat	208	39	10.103	10.350
Tarragona	571	95	12.806	13.472
Terra alta	1.501	116	26.279	27.896
<b>Total</b>	<b>99.962</b>	<b>17.549</b>	<b>246.064</b>	<b>363.575</b>

Si se analiza la distribución por denominaciones de origen, destacan como comercializadoras de vino tinto en el mercado exterior, en relación con su producción total, las DO Montsant, Priorat, Tarragona y Terra Alta, en las que el vino tinto representa más del 90%, en algunos casos llegando prácticamente a la totalidad de su producción de vino.

Si se compara la comercialización total en el mercado estatal y en el mercado exterior, se observa como un 56% se comercializa en el mercado estatal y un 44% en el mercado exterior, manteniendo las proporciones respecto al año anterior. La suma de los dos destinos equivale a un total de 821.014 hectolitros (Elorduy et al., 2011). No obstante, la orientación hacia el mercado estatal o exterior varía según la denominación de origen. La mayoría de las DO se orientan entre un 35 y un 55% hacia el mercado exterior (porcentajes sobre volumen comercializado total).

Fuera de este intervalo destacan las DO Empordà y Pla de Bages por su menor orientación exportadora (únicamente con un 12% y un 14% del volumen comercializado, respectivamente), así como la DO Penedès, en la cual, en el 2009, la exportación de vino tranquilo representa un 27% sobre el total comercializado.

Se observa como la UE es el principal destino del vino con DO catalán, según declaran los Consejos Reguladores de las DO (Elorduy et al., 2012), concentrando el 73,6% de las exportaciones de vino total, lo que representa el 69,0% del vino tranquilo y el 75,4% del vino especial.

Tal y como se ha ido poniendo de manifiesto anteriormente, el peso del vino especial (cava) es superior al peso del vino tranquilo. Concretamente, el vino especial representa el 73,2% del vino comercializado por las DO. Así, la distribución de países importadores de vino especial catalán, es comparable a la observada para el vino total: Alemania, el Reino Unido, Bélgica, Estados Unidos y Japón – en este orden según las DO y para el vino especial – (Elorduy et al., 2011). La DO Cava concentra el 99,8% del volumen de vino especial exportado. De esta manera, la distribución de destinos del vino especial se corresponde, prácticamente en su totalidad, a la distribución correspondiente a la DO Cava.

Los destinos del vino tranquilo son muy diferentes según la DO de que se trate. Así, para la DO Catalunya, que concentra en el 2011 la mayor parte de vino tranquilo con DO comercializado en el mercado exterior (el 56,9%), la distribución de países obtenida es parecida a la obtenida para el conjunto de vino tranquilo, siendo el principal destino Alemania, seguida del Reino Unido y de Holanda.

Sin embargo, para algunas DO, los destinos de venta son bastante diferentes de los citados anteriormente para el total de vino tranquilo. Los principales destinos del vino exportado desde la DO Tarragona son Alemania con el

28,7% del total de la DO, Francia con el 20,4 y Reino Unido con el 17,1 % sobre el total de la exportación de vinos de DO Tarragona. Para la DOQ Priorat sus principales mercados son: USA (22,5%), Suiza (21,9%) y Alemania (10,7% sobre su total de exportación). Por último para la DO Conca de Barberà los destinos principales son Reino Unido, donde se vende el 15,5% del total del vino exportado de la DO, Alemania con el 11,7% y China con el 8,9% (OVVCC, 2011).

El peso específico de este sector agroalimentario queda reflejado en todos los datos expuestos anteriormente, sin olvidar que para determinadas comarcas geográficas representa la principal ocupación de la población activa, como en el caso de las comarcas del Priorat y de la Conca de Barberà. También se debe resaltar que es una actividad no deslocalizable y por lo tanto su desarrollo representa un valor permanente sobre la actividad económica del área en cuestión. El sistema de valorización de los vinos en base al mecanismo de las “Denominaciones de origen” es uno de los más eficaces reequilibradores territoriales existentes en la agricultura europea.



Figura 2.4. Situación geográfica de la DO Tarragona, DOQ Priorat y DO conca de Barberà

### 2.1.1. La Denominación de Origen Calificada Priorat (DOQP)

El Priorat histórico coincide prácticamente con el territorio de materiales paleozoicos: pizarras y areniscas, que se extienden entre el pie de la sierra de Montsant y la llanura de Falset-Marçà. El paisaje está constituido por un mosaico agroforestal de viñas y bosque mediterráneo de encinas y pinos (Espinàs, 1984).

Su territorio ocupa la parte central de la comarca administrativa del Priorat. Aunque presenta una posición deprimida respecto los relieves más elevados de las sierras de Montsant, de la Figuera y de la Mussara que lo rodean por todos lados excepto por su extremo meridional, el terreno no es en absoluto plano. Es un territorio de relieve roto, formado por un potente banco de materiales geológicos muy homogéneos, de edad paleozoica, constituido básicamente por pizarras y areniscas (DARP. Carta del Paisatge de la Conca del Ciurana, 2003).

Los materiales dominantes son las pizarras, las filitas y los areniscas de la era paleozoica que forman la base más antigua del Priorat que aflora actualmente. Estos materiales, especialmente las pizarras y las filitas, se meteorizan descomponiéndose en pequeñas láminas o losetas denominadas, genéricamente, llicorella. El relieve viene marcado por la erosión sufrida por estos materiales, que ha originado colinas redondeadas, con laderas rectilíneas de pendiente variable, limitadas por una compleja red de barrancos (Departament de Medi Ambient, 2009).

Los bosques ocupan actualmente poca superficie a causa de la antigua ocupación agrícola del espacio. Las principales áreas forestales se encuentran en el sector oriental. En la umbría de la Serra del Molló y de la Roca del Llamp la masa boscosa ocupa más de 700 ha, se trata de bosques de encinas (*Quercus ilex*) y pinadas de pino blanco (*Pinus halepensis*) que en el caso de la Serra del Molló cambian hacia un encinar montañoso por encima de los 700 m de altitud, con presencia de colonias de pino rojo (*Pinus sylvestris*) y tejos (*Taxus baccata*). En las vertientes umbrías del valle del río Cortiella, entre Porrera y Gratallops, se encuentran también manchas forestales bien conservadas, como es el caso del bosque de las Toloses, un encinar que ocupa unas 100 ha de extensión. Los conjuntos de *Cistus salviifolius*, *C. Monspeliensis* y *Erica arborea* juntamente con los prados mediterráneos secos de *Brachypodium retusum* recubren muchas laderas (Folch, 1986).

La red de ríos y torrentes atraviesa el Priorat histórico de levante a poniente, en consonancia con la inclinación del terreno. El curso de agua principal es el



río Siurana que hace de colector de una densa red de torrentes tributarios que nacen en los relieves meridionales del Monsant y en las montañas que separan el Priorat del Baix Camp.

Actualmente las principales áreas de cultivo se localizan en el sector comprendido entre Gratallops y Bellmunt del Priorat por un lado, y en las inmediaciones de Torroja de Priorat y Porrera por el otro.

El cultivo más extendido es la viña, el cual ha alcanzado el predominio los últimos años y se prevé que continuará aumentando su superficie. Los avellanos se concentran en el sector más oriental, Porrera y Poboleda, los olivos son importantes en La Vilella Alta y La Vilella Baixa mientras que los campos de almendros se encuentran repartidos por todo el territorio (Cobertera, 1986).

Desgraciadamente la implantación de estaciones meteorológicas en el área de la DOQP es muy reciente, con datos a partir de 2004, y poco extendida sobre el territorio, lo que impide elaborar un diagrama ombrotérmico similar a los que se presentan para las otras dos DO estudiadas.

La evolución que ha tenido la plantación de hectáreas de viña a lo largo de los últimos años queda reflejada en la tabla 2.4. Todavía está lejos de la máxima extensión histórica del cultivo, pero a lo largo de los últimos años el crecimiento ha sido muy rápido, tanto que en la actualidad el Consell Regulador de la DOQ Priorat conjuntamente con los Ayuntamientos han puesto en marcha un importante programa de protección y sostenibilidad del paisaje y el medio ambiente, para conseguir que las diferentes actuaciones de todo el sector sean respetuosas con el carácter y el paisaje tradicional; movimientos de tierras limitados, márgenes de piedra, trazado de caminos y edificaciones no agresivas con el medio, etc ....

Tabla 2.4. Superficie de viña destinada a VQPRD (ha). DOQ Priorat. INCAVI.

Campaña/ DO	2005-06	06-07	07-08	08-09	09-10	10-11
DOQP	1.722	1.784	1.767	1.817	1.888	1.884

El total de las superficies de cada variedad (en hectáreas) ha evolucionado según se refleja en la tabla 2.5. Si el número de hectáreas ha crecido, igualmente lo ha hecho la cantidad de viticultores de la DOQP. Este dato resulta muy significativo ya que indica por un lado el rejuvenecimiento de la población activa dedicada a la viticultura y por otro señala el mantenimiento de la estructura de explotación pequeña-mediana presente en la zona (tabla 2.6.).

Tabla 2.5. Superficies de viña por variedades (en ha). DOQ Priorat. CR DOQP.

	2004	2003	2002	2001	2000
Cabernet sauv.	180,50	186,62	154,28	120,84	71,64
Samsó	521,55	513,71	484,44	458,41	384,45
Garnatxa negra	615,21	608,42	549,89	464,64	313,20
Merlot	66,80	53,10	46,81	31,67	12,32
Syrah	97,22	90,97	69,37	53,92	23,14
Otras Tintas	31,33	25,64	25,64	8,60	4,62
Garnatxa blanca	44,91	44,42	44,42	39,92	30,71
Macabeo	46,54	35,53	36,27	35,16	26,30
Pedro ximenez	6,86	6,99	6,99	7,79	4,84
Otras blancas	22,24	11,98	11,91	8,90	7,28

Tabla 2.6. Numero de Viticultores inscritos. Del 2005-06 al 2010-11. INCAVI.

Campaña/ DO	05-06	06-07	07-08	08-09	09-10	10-11
DOQP	620	726	562	570	618	614

También se ha producido un fuerte incremento en el número de bodegas presentes dentro la DOQ Priorat (tabla 2.7).

Tabla 2.7. Bodegas inscritas en la DOQ Priorat. CR DOQP.

Campaña/ DO	2001	2002	2003	2004	2006	2008	2009	2010	2011
DOQP	40	43	45	51	70	83	86	89	91

Las producciones obtenidas a lo largo de las últimas campañas se reflejan en la tabla 2.8.

Tabla 2.8. Evolución en la producción de hectolitros calificados. Del 2004-05 al 2010-11. INCAVI.

DO	04-05	05-06	006-07	07-08	08-09	09-10	10-11
DOQP	4.117	4.593	5.961	5.156	4.613	6.568	7.314

### 2.1.2. La Denominación de Origen Tarragona (DOT)

La Denominación de Origen Tarragona ocupa la parte Central y Este de esta provincia. Es una zona vitícola no uniforme que no presenta una continuidad geográfica evidente, abarca las comarcas administrativas del Alt Camp, Baix Camp, Tarragonès y la Ribera d'Ebre.

Dada la extensión de la DO Tarragona, se pueden establecer dos zonas principales; la parte oeste formada por la Ribera d'Ebre y la parte este que abarca las comarcas del Alt Camp, el Baix Camp y el Tarragonès. Estas dos zonas están conectadas por la Serra de Llaberia (figura 2.4).

Dentro de la citada zona este (Alt Camp, Baix Camp y Tarragonès), por el norte se encuentra la sierra de La Mussara y el Montclar, al este se sitúa la comarca del Baix Penedès y por el sur aparece la frontera natural del mar Mediterráneo. Al oeste, la comarca del Priorat, separa las dos zonas de la DO. (La zona sur-oeste y norte del Baix Camp no entra dentro del territorio de la DO así como tampoco lo hace la parte norte del Alt Camp).

La zona oeste de la DO Tarragona está constituida por los municipios de la comarca de la Ribera d'Ebre. Por el norte, linda con la provincia de Lleida, al este, con la Serra de Fatarella, la Serra de Cavalls y la Serra de Cardó; y al sur se encuentra el Pla del Burgar. Al este la comarca del Priorat como antes, y al sur-este, la Serra de Tibias (Lopez Bonillo et al., 1995).

El relieve es sencillo y las tierras altas tienen un escaso desarrollo, solo el 2,4% de la superficie se encuentra por encima de los 1.000 m y estas tierras no constituyen una unidad sino que representan de manera discontinua las cumbres. Al contrario, la mayor parte del territorio se encuentra a escasa altura, por debajo de los 600 m, representan más de las tres cuartas partes de la superficie total; además prácticamente la mitad de la superficie encuadrada por la citada curva de nivel, el 36% de la superficie estudiada, corresponde a las tierras que están por debajo de los 200 m de altura. Aunque la altura no constituye un factor limitante no sucede así con la pendiente, con frecuencia fuerte, como consecuencia de la disposición de las

líneas fundamentales del relieve, de noroeste a sur-oeste en el mismo sentido del alargamiento de la forma general de la provincia (Serra, 1997).

En la configuración general del relieve se distinguen dos unidades: la Serralada Prelitoral es una unidad muy importante aunque con escasa altura de las cumbres que la forman. En segundo lugar, las llanuras costeras representan, desde el punto de vista agrario, el dominio más interesante.

Como consecuencia de la configuración de la Serralada Prelitoral la llanura del Camp de Tarragona no presenta continuidad, extendida al pie de la sierra indicada, con una pendiente media general inferior al 3%, interrumpida por pequeños sectores de pendiente mayor de 4-10%, aunque poco importantes.

La Ribera d'Ebre ocupa la cuenca denominada de Móra y presenta el aspecto de un gran valle rodeado de sierras elevadas, vertebrada en su totalidad por el río Ebro. Al rededor de esta zona, el paisaje asciende progresivamente desde los 100-200 m hasta los 400-600 m en los márgenes más exteriores de la comarca. Continuando por el área más oriental, el territorio de la comarca del Tarragonès está por debajo de los 100 m (es una zona costera) excepto una pequeña área hacia el norte de los municipios de Constantí, la Pobla de Mafumet, Vilallonga, Perafort, la Secuita, los Pallaresos y el Catllar donde la altitud es de entre 100 y 200 m.

Lo mismo pasa con el territorio del Baix Camp, los municipios costeros se encuentran por debajo de los 100 m, hacia el interior la altitud va ascendiendo, hasta los 100 y 200 m en los municipios de Vilanova d'Escornalbou, Riudecanyes, Montbrió del Camp, Botarell, y gran parte de Riudoms y Reus. Hacia la Selva del Camp, Almostrer y l'Aleixar, se encuentran altitudes del orden de 200-400 m y en l'Albiol, l'Aleixar y l'Alforja aparecen altitudes desde los 400 m hasta los 800 m, que son las zonas más altas de la DO.

La comarca del Tarragonès, a causa de la presencia urbana y industrial, es la que presenta mayor porcentaje de viñas abandonadas, quedando pocos municipios donde todavía las cultiven.

En el Alt Camp los suelos vitícolas de baja fertilidad ocupan superficies relativamente importantes, la fertilidad está limitada por el bajo contenido en fósforo. El potasio presenta buenos niveles, lo cual favorece el metabolismo de los azúcares y, en consecuencia, la graduación alcohólica; los materiales originarios arcillosos vienen acompañados de una capa calcárea zonal que impide el cultivo de los sectores más expuestos a la erosión.

La Ribera d'Ebre presenta una viña distribuída en terrazas bien construídas, necesarias, por otro lado, para paliar en la medida de lo posible el mayor desnivel del terreno. Las tierras vitícolas proceden de materiales calcáreos

(arcillas, margas, areniscas y clusters), en general, en sectores de acumulación (Lopez Bonillo et al., 1995).

Atendiendo a los resultados analíticos de un grupo de muestras representativas de los suelos de la DO Tarragona (analizados en la Estación de Viticultura y Enología de Reus), se encuentra que el contenido normal en cal activa oscila entre un 2,5% y un 27,75%, siendo los valores medios del orden de 10-15%. El valor del pH complementa el significado del resultado de la cal activa. Un pH más alto significa una mayor posibilidad de peligro de clorosis. El pH ideal para la buena nutrición mineral se encuentra situado entre el 6,6 y el 7,7. Los suelos de las viñas de esta DO generalmente tienen un pH situado entre el 7,11 y el 8,63 (pH en agua).

La cantidad de materia orgánica existente en un terreno es una buena aproximación al grado de fertilidad. Se considera deseable que el contenido este al rededor del 2%, dependiendo de la textura del suelo. En la DO Tarragona es corriente encontrar resultados comprendidos entre el 0,7% y 1,3%; cosa que indica que los suelos de la DO no cubren todos los espectros de fertilidad, y se encuentran terrenos con un contenido en materia orgánica relativamente bajo, en la mayoría de los casos.

La existencia de la Serralada Prelitoral en dirección NW-SW, obstaculiza las influencias climáticas de tipo homogéneo, lo cual tiene repercusiones agrarias por la creación de numerosos microclimas dentro de la misma región; principalmente la división del sector litoral, de influencia marítima, y el sector interior, con influencia continental.

Todo el territorio del Camp de Tarragona (Comarcas del Tarragonès, Baix Camp y Alt Camp) está bajo el dominio del clima mediterráneo. Este hecho no implica que el comportamiento de los elementos climáticos sea exactamente el mismo en todos los lugares de territorio. La configuración del relieve y la distancia respecto al mar, entre otros, condicionan las diversas variables climáticas.

La proximidad al mar y el efecto barrera de la Serralada Prelitoral a la advección de los vientos fríos del interior provoca que en una parte muy extensa del Camp de Tarragona se den unas temperaturas cálidas. En las áreas llanas del Alt y el Baix Camp, juntamente con toda la faja litoral, la media anual de las temperaturas, obtenidas de los observatorios integrados en la XCAC, oscila entre los 15 y 16°C. Así, por ejemplo, en Tarragona toma un valor de 15,7°C; en Reus 15,5°C y en Valls 16,1°C. Las localidades con los valores más altos se sitúan en la costa: en los observatorios de Torredembarra y de la central nuclear de Vandellòs, la temperatura media anual se sitúa en los 16,5°C. A medida que aumenta la altitud los valores disminuyen.

Dentro del territorio de la DO Tarragona, las heladas tardías son más frecuentes en la Ribera d'Ebre. Geográficamente, el sector más favorable respecto a las bajadas bruscas de temperatura es la llanura costera septentrional, como consecuencia de su aislamiento respecto de las advecciones continentales, que provocan estos descensos térmicos.

Según el Mapa Climàtic Digital de Catalunya (DARP. Observatori del Paisatge de Catalunya, 2009), el territorio de la DO Tarragona está dividido en cuatro franjas de temperatura, de 13 a 14°C, de 14 a 15°C, de 15 a 16°C y de 16 a 17°C. La mayor parte de las viñas están situadas entre los 14 y los 16°C.

Si se observa el mapa de la DO (figura 2.4), comenzando por el noreste, El Pont d'Armentera, Cabra del Camp y Figuerola a l'Alt Camp, y toda la parte norte de los municipios del Baix Camp, tienen entre 13 y 14°C de media, esta franja continua hacia el sur, hasta la Serra de Llaberia. En cuanto al intervalo entre 14 y 15°C, ocupa la siguiente franja: la parte oriental y sur del Alt Camp, la Bisbal, toda la parte norte de la comarca del Baix Camp hasta las Borges del Camp, incluyendo la zona más occidental de la DO, que comprende la mayor parte de la comarca de La Ribera d'Ebre. En la zona más al sur de la DO, es donde las temperaturas se encuentran entre 15 y 16°C, abarcando la mayor parte de las comarcas del Baix Camp y el Tarragonès y la parte central de la Ribera d'Ebre.

Las masas de aire procedentes del oeste, juntamente con las de origen mediterráneo, son las responsables de la mayoría de situaciones de precipitación que se producen en el Camp de Tarragona. Ambas advecciones se ven obstaculizadas en su desplazamiento por la presencia de la Serralada Prelitoral. Las masas de origen atlántico ejercen más influencia en los sectores situados al norte de estas montañas, donde aunque llegan poco activas, se ven reforzadas por el ascenso orográfico que tienen que realizar, mientras que al área central y al litoral llegan con un marcado carácter seco. Las levantadas pueden producir grandes episodios de precipitación sobre todo en la primavera y el otoño, más aún si coinciden con una situación de «gota fría» en altura.

Se pueden diferenciar tres áreas según la cantidad de precipitación caída. En primer lugar, las cumbres más elevadas de la Serralada Prelitoral, sobre todo en el tramo que va desde las montañas de Prades hasta la sierra de Llaberia y el macizo de Vandellòs, con precipitaciones que superan los 700 mm anuales. A banda y banda de este eje se dibujan dos grandes áreas que coinciden con los sectores más deprimidos topográficamente, con precipitaciones que se sitúan entre los 500 y 700 mm anuales de media. Las áreas de menor pluviosidad se localizan en los altiplanos del noreste y en la ladera septentrional de la sierra de Tarragona a causa del efecto barrera a los vientos húmedos del mediterráneo.

En el diagrama ombrotérmico de la DO Tarragona (figura 2.5), obtenido a partir de los datos climáticos de los observatorios presentes en el territorio de la DO. Se comprueba que las temperaturas en invierno se mantienen alrededor de los 9°C de media y en verano oscilan cerca de los 22-24°C. El período de riesgo de heladas no es tan acusado como en otras zonas vitícolas, así que puede considerarse despreciable. Las lluvias se concentran en abril, mayo, septiembre, octubre y noviembre y el período seco comprende los meses de junio, julio y agosto. La pluviometría anual media en la DO se mantiene próxima a los 500 mm.

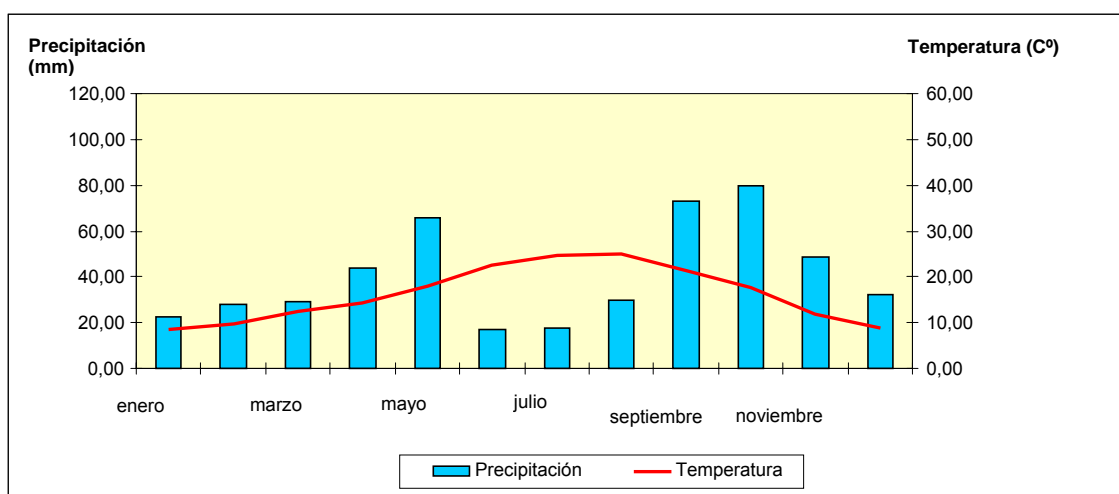


Figura 2.5. Diagrama ombrotérmico de la DO Tarragona. (XCAC, 2010).

La superficie total incluida dentro de los límites legales de la DO Tarragona es de 190.690 ha. De esta extensión, se considera de uso agrario el 57%, donde se tienen en cuenta las tierras labradas (59,4%), los pastos (2,4%), el terreno forestal (20,9%) y otras superficies que no están utilizadas por algún motivo (14,7%). En la DO hay plantadas 6.249 hectáreas de viña (tabla 2.9), esto supone un 14,3% de las tierras labradas (RVC, 2012).

Tabla 2.9. Superficie de viña destinada a VQPRD (ha). (INCAVI, RVC, 2012).

Campaña/ DO	03-04	04-05	05-06	06-07	07-08	08-09	09-10	10-11
DOT	7.391	7.572	7.627	7.262	6.249	6.452	6.598	6.058

La DO Tarragona tiene 2.091 viticultores inscritos (tabla 2.10), de estos 1.582 son socios de las 24 cooperativas que forman parte de la DO, entre todos el

año 2011 han producido 38.738.630 kg de uva de variedades blancas y 6.552.092 kg de uvas de variedades tintas según datos del Consell Regulador. En toda la DO existen un total de 54 bodegas.

Tabla 2.10. Número de Viticultores inscritos. Del 2004-05 al 2010-11. (INCAVI, 2012)

Campaña/ DO	04-05	05-06	06-07	07-08	08-09	09-10	10-11
DOT	2.377	2.327	2.011	1.856	2.019	2.067	2.091

El salto que se refleja en la tabla 2.11 en relación a los hectolitros calificados entre las campañas 07-08 y 08-09 es un ajuste en el sistema de cómputo de estos volúmenes así como por la modificación de los criterios administrativos de calificación.

Tabla 2.11. Evolución en la producción de hectolitros calificados Del 2004-05 al 2010-11. (INCAVI, 2012)

Campaña/ DO	04-05	05-06	06-07	07-08	08-09	09-10	10-11
DOT	454.833	70.900	78.436	83.537	32.878	33.504	32.036

La viña se distribuye de forma irregular en el territorio; los términos municipales que tienen una extensión de viña superior a 100 hectáreas, son Alió, Bràfim, Cabra del Camp, Figuerola del Camp, Montferri, Nulles, el Pla de Santa Maria, Puigpelat, Rodonyà, Vallmoll, Valls, Vila-rodona y Vilabella al Alt Camp. En la Ribera d'Ebre, con mas de 100 hectáreas están Ascó, Garcia, Ginestar, Móra d'Ebre, Móra la Nova y Tivissa. Por último, en el Tarragonès y con más de 100 hectáreas solo aparecen el Catllar, Salomó, la Secuita y Vespella de Gaià (RVC, 2009).

Las variedades blancas son claramente dominantes en todo el territorio de la DO; un 79% de las hectáreas están destinadas a variedades blancas y el 21% restante lo ocupan las tintas. En la DO Tarragona podemos encontrar las siguientes variedades tintas: Ull de llebre, Merlot, Samsó, Cabernet sauvignon, Sumoll, Garnatxa, Syrah y Pinot noir entre otras. Las variedades blancas son: Chardonnay, Garnatxa blanca, Moscatell d'Alexandria, Moscatell frontignan, Parellada, Sauvignon blanc, Subirat parent, Macabeu y Xarel-lo. Según los datos del Registre Vitícola de Catalunya se puede comprobar que las variedades anteriormente citadas no tienen igual presencia en la DO, repartiéndose según la tabla 2.12.



Tabla 2.12. Hectáreas de viña según la variedad. DO Tarragona 2011. (RVC 2011)

VARIEDADES BLANCAS		VARIEDADES TINTAS	
Macabeu	2972,9	Ull de llebre	671,5
Parellada	1547,4	Merlot	242,3
Xarel·lo	320,9	Cabernet sauvignon	137,0
Chardonnay	170,0	Samsó	125,6
Moscatell de Alexandria	106,5	Garnatxa negra	97,9
Subirat Parent	31,1	Syrah	69,4
Sauvignon blanc	11,1	Sumoll negre	42,8
Ugni blanc	10,5	Cabernet franc	18,2
Viñater	10,4	Otras tintas (2)	17,3
Chenin	10,0		
Otras blancas (1)	34,6		

(1) Variedades con menos de 10 ha plantadas: Moscatell de gra petit, Moscatell de Málaga, Garnatxa blanca, xarel·lo rosat y sumoll blanc.

(2) Variedades con menos de 10 ha plantadas: Monastrell, Pinot noir, Garnatxa tintorera, Garnatxa peluda y Trepat.

### 2.1.3. La Denominación de Origen Conca de Barberà (DOCB)

El territorio de esta DO se circunscribe a la parte central y sur de la comarca administrativa homónima (ver figura 2.4).

La geografía de la DO puede definirse como una cuenca de erosión cerrada y bien delimitada por el conjunto de sierras y relieves montañosos que la rodean. Estructuralmente, la cubeta, al igual que la del Anoia y el Pla de Bages, es una de las cuencas periféricas del margen meridional de la Depresión Central Catalana.

La estructura del relieve ha facilitado el modelado de la cuenca. Al sur, en la Serra de Miralles, afloran las pizarras paleozoicas. A causa de la elevación del bloque de la Serra de Miralles las capas de los materiales del Triásico están muy basculadas de cara al norte. Así, entre Montblanc y Sarral el terreno está constituido por margas limosas de color rojo. Más al norte, en los municipios de la Espluga de Francolí, Blancafort, Solivella y Rocafort de Queralt, aparecen areniscas y margas rojizas. Este sector septentrional es de relieve más abrupto, con todo un conjunto de colinas y sierras bajas

separadas por torrentes, a diferencia del sector central donde la monotonía de la llanura solo se rompe por la aparición de algunas elevaciones testimoniales (López Bonillo et al., 1991).

Las pobres lluvias que se acostumbran a registrar a la Conca de Barberà provocan que los cursos de agua que la cruzan sean de escasa importancia. (López Bonillo, 1988).

Las características fisiográficas de la Conca de Montblanc han favorecido el desarrollo de la actividad agrícola, lo que ha ido en detrimento de las grandes masas forestales. La vegetación espontánea, aproximadamente una cuarta parte de la superficie total de la Conca de Poblet, se da preferentemente en las pequeñas colinas testimoniales, en las zonas con mayor pendiente y, especialmente a las sierras de las Guixeres, Carbonària y de Jordà, al límite entre la Conca y la llanura del Alt Camp (Martinez, 2001).

Los bosques aciducifolios son los dominantes, especialmente los pinares de pino blanco (*Pinus halepensis*). En la sierra Carbonària abundan las comunidades de carácter arbustivo, como los matorrales de *Quercus coccifera* y de romero (*Rosmarinus officinalis*). También existen pinares de pino negro (*Pinus nigra ssp. salzmannii*) y rodales de pinastre (*Pinus pinaster*). En las solanas de las sierras de Vilobí del Tallat destaca la presencia de las especies: *Centaurea linifolia*, *Euphorbia nevadensis* y *Sideritis spinulosa* (DARP. Carta del paisatge de la Conca de Barberà, 2004).

La Conca de Barberà es un paisaje eminentemente agrícola, especialmente vitivinícola. Buena parte de la producción se adscribe a la denominación de origen Conca de Barberà, creada el año 1989 y que se extiende por unos límites parecidos a los de la comarca. El 2005 recogió más de 23 millones de kg de uva, dato que ejemplifica el importante peso del sector.

El segundo tipo de cultivo en importancia son los cereales, que se concentran en diferentes áreas: en los alrededores de Montblanc, donde últimamente forma un paisaje en mosaico con los edificios de las nuevas industrias, al norte de Vimbodí, en el Pla d'Anguera a Barberà de la Conca y en algunos sectores de Cabra del Camp. Al norte de la Conca, en el municipio de Rocafort de Queralt, hay una importante presencia de cultivos herbáceos, en unos relieves que conectan con los de la Baixa Segarra a través del collado de Deogràcies.

A parte de la viña y los cereales, el resto de cultivos tienen una presencia mucho más residual. En el corredor entre Montblanc, l'Espluga de Francolí y Vimbodí hay presencia de cultivos arbóreos, principalmente olivos y avellanos (Cobertera, 1986).

Los meses de temperaturas más frías son diciembre, enero y febrero con medias alrededor de los 5 °C, durante este período hay riesgo de heladas.

Contrariamente los meses de temperaturas medias más altas son junio, julio y agosto, con valores de hasta a 23 °C de media.

Comparando los datos de temperatura de los dos observatorios de la XCAC que existen en la DO Conca de Barberà, se observa que la Espluga de Francolí tiene una media anual ligeramente superior a la de Blancafort siendo estas 14,23 °C y 13,89 °C respectivamente. En la figura 2.6 se presenta el diagrama ombrotérmico de la DO.

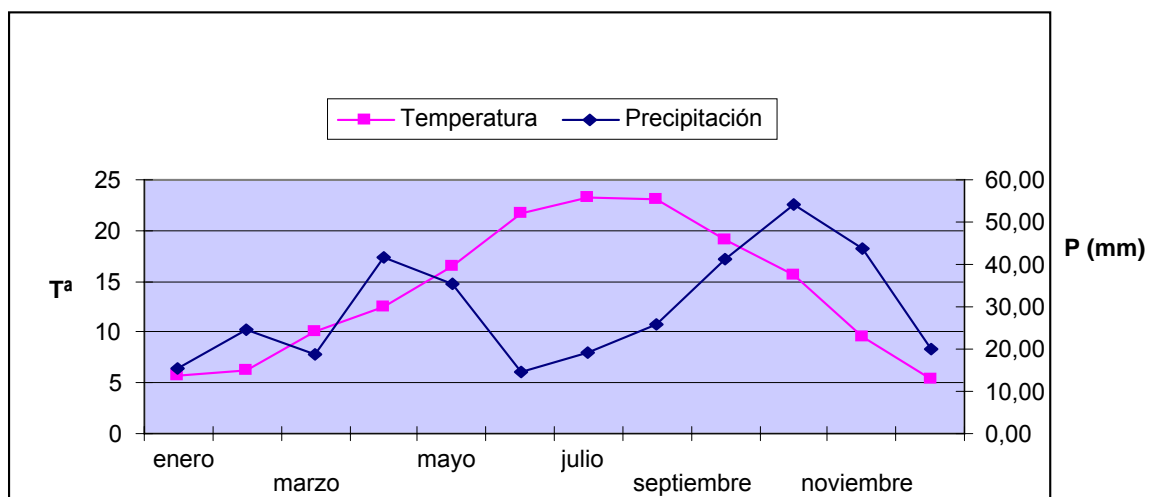


Figura 2.6. Diagrama Ombrotérmico de la DO Conca de Barberà (XCAC, 2009).

Las precipitaciones medias son similares en ambos observatorios, con valores entre los 400 y 500 mm/año. Estas precipitaciones se distribuyen de forma irregular a lo largo del año, siendo las estaciones más lluviosas las de primavera (abril y mayo) y otoño (de septiembre a noviembre). El período de sequía se produce durante el verano.

La superficie de viña inscrita en la DOCB se mantiene prácticamente estable a lo largo del periodo de tiempo estudiado (tabla 2.13) con una ligera tendencia a la baja que se expresa con la pérdida de 328 ha entre las campañas 00-01 y 07-08.

Tabla 2.13. Superficie de viña destinada a VQPRD (ha). (INCAVI 2012).

Campaña/DO	04-05	05-06	06-07	07-08	08-09	09-10	10-11
DOCB	5.888	5.865	5.700	5.600	5.300	5.246	5.246

La distribución de la superficie, en función de las variedades plantadas es la presentada en la tabla 2.14.

Tabla 2.14. Hectáreas de viña según la variedad, DO Conca de Barberà, 2011 (RVC 2011).

VARIEDADES BLANCAS		VARIEDADES TINTAS	
Macabeu	546	Ull de llebre	136
Parellada	404	Merlot	74
Chardonnay	16	Cabernet sauvignon	98
Moscateu de Alexandria	7	Samsó	8
Sauvignon blanc	3	Garnatxa negra	17
Chenin	1	Syrah	13
Otras blancas (1)	5	Trepat	509
		Cabernet franc	5
		Otras tintas (2)	16
Total blancas	982	Total tintas	876

(1) Variedades con menos de 10 ha plantadas: Moscatell de gra petit, Moscatell de Málaga, Garnatxa blanca, xarel·lo rosat y sumoll blanc.

(2) Variedades con menos de 10 ha. plantadas: Monastrell, Pinot noir, Garnatxa tintorera, Garnatxa peluda.

El número de viticultores inscritos sufre una reducción importante, al igual que lo observado para la DOT pasando de los más de 2200 de la campaña 00-01 a los 1.300 del período 07-08 (tabla 2.15).

Tabla 2.15: Número de Viticultores inscritos. (INCAVI 2012).

Campaña/ DO	04-05	05-06	06-07	07-08	08-09	09-10	10-11
DOCB	1.265	1.681	1.300	1.300	1.300	1.100	1.093

El importante descenso de hectolitros calificados (tabla 2.16) se explica por idénticas razones a las expresadas para la DOT con el agravante, en este caso, de la fuerte competencia que se produce con la cohabitación de la DOCB con la DO Cataluña, la cual cosa ha dado lugar a una migración de los volúmenes a calificar desde la DO que se estudia a la DO Cataluña.

Tabla 2.16: Evolución en la producción de hectolitros calificados (INCAVI 2012).

Campaña /DO	04-05	05-06	06-07	07-08	08-09	09-10	10-11
DOCB	22.018	13.623	25.767	5.190	7.663	6.787	6.118

## **2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS VINOS**

Durante muchos años se ha pretendido acreditar de forma objetiva el origen varietal e incluso tecnológico de los vinos blancos, rosados y tintos, mediante técnicas analíticas (Aleixandre, 2001a). Diversos estudios de investigación (Álvarez et al., 2003; Girard et al., 2001; Gómez-Plaza et al., 2000; Mulet et al., 1992) han propuesto para la caracterización de los vinos utilizar herramientas basadas en el análisis del color y compuestos fenólicos. De igual manera la Organización Internacional del Vino (OIV, 2006) ha expresado en su resolución VITI 4/2006 la importancia que esta organización concede a la zonificación vitivinícola así como a la necesidad de impulsar los estudios técnicos necesarios para profundizar en su conocimiento (OIV, 2006).

Los compuestos fenólicos son de particular importancia en las características y calidad del vino ya que le confieren una especificidad que se relaciona con sus características cromáticas, organolépticas (sensación de astringencia y amargor) y composición química. Se pueden definir como metabolitos secundarios presentes en todos los tejidos de las plantas, alcanzando concentraciones relativamente elevadas (Macheix et al., 1990). Dada la gran diversidad existente, pueden encontrarse tanto en formas simples solubles en las vacuolas celulares, como en formas polimerizadas de solubilidad variable.

También los compuestos aromáticos volátiles tienen gran importancia en el proceso de caracterización de los vinos, tanto por sus características olorosas y de sabor (Gómez et al., 1993) como en su presencia o no en función de la variedad de viña que se trate (Rapp, 1972; Scarponi et al., 1982; Álvarez et al., 1995; Aleixandre et al., 2001b). Los alcoholes superiores se encuentran en concentraciones relativamente elevadas en comparación con otros compuestos ayudando a reforzar los aromas vínicos (Rapp y Mandery, 1986). La presencia de los diferentes tipos de alcoholes y su concentración están influidos por diversos factores como son la variedad de uva (Mesías y Ough, 1984), el tratamiento del mosto (Mesías, 1983), las condiciones y procesos pre y fermentativos (Bertrand, 1978; Ribereau-Gayon, 1978) y los diversos procesos de elaboración a los que se somete a cada vino (Aleixandre, 1987; Ramey et al., 1986).

### 2.2.1. Los compuestos fenólicos

Los compuestos fenólicos se definen como aquellas estructuras formadas por uno o más anillos bencénicos, encontrándose éstos sustituidos por uno o más grupos hidroxilos que pueden estar libres o bien bloqueados. Los compuestos fenólicos del vino presentan una amplia diversidad de estructuras, desde compuestos fenólicos sencillos, procedentes de la uva, a estructuras más complejas procedentes de la madera, o bien polímeros formados durante la evolución del vino. Todos estos compuestos contribuyen de forma notable en las características organolépticas del vino.

La mayor parte de los compuestos fenólicos del vino proceden de la uva. Durante la maduración se van acumulando en las células vegetales, mayoritariamente de la piel y la semilla. Los flavonoides de la baya se encuentran localizados, en la mayor parte de las variedades de uva, en las vacuolas de las células de la piel. Son excepción las variedades tintoreras en las cuales se pueden encontrar también en la pulpa.

Los antocianos agrupan a las antocianidinas y a las antocianinas. Las antocianidinas presentes en la uva son cinco: cianidina, delphinidina, malvidina, peonidina y petunidina. Las antocianinas son los heterósidos formados por la unión de una antocianidina y una o dos moléculas de azúcar (generalmente glucosa). En la especie *Vitis vinifera*, el antociano solamente tiene una molécula de azúcar, y está en posición 3. Por el contrario en otras especies de *vitis* y en sus cruces se pueden encontrar azúcares en posición 3 y 5; estos diglucósidos sirven para diferenciar los vinos procedentes de unas y otras. Los monoglucósidos más abundantes son los de malvidina y peonidina, seguidos por el de petunidina.

En la mayoría de las variedades de uva tintas el contenido en antocianos por kg de bayas es superior a 1 g, mientras que en las variedades más coloreadas (por ejemplo Cabernet sauvignon) se pueden encontrar en contenidos superiores a los 2 g.

Como en otros vegetales, la síntesis de taninos y antocianos viene regulada por la actividad enzimática fenilalanina amonio-liasa (PAL), la cual se realiza principalmente en la piel de las uvas. Cuando las bayas quedan expuestas a la actividad solar aumenta la actividad PAL y en consecuencia los antocianos, mientras que el proceso decrece en la oscuridad (Roubelakis-Angelakis et al, 1986).

La vía de formación de los compuestos fenólicos es competitiva con el crecimiento de la planta, por lo tanto cualquier acción vigorizante de la cepa

actuará en contra de la síntesis de antocianos y taninos. Por otra parte, como la síntesis de los compuestos fenólicos proviene de las hexosas, aquéllos se verán favorecidos cuando exista una acumulación máxima de azúcares en la baya.

Por lo general los polifenoles tienden a aumentar durante la maduración. Los polifenoles poco polimerizados y los antocianos totales también van aumentando con la maduración. En cambio las proantocianidinas padecen una disminución entorno al envero, aumentando después hasta estabilizarse. La tendencia de acumulación de fenoles totales suele ser directamente proporcional a las temperaturas durante la época de maduración (Andrades y González-Sanjosé, 1995).

El contenido en azúcares condiciona la intensidad colorante, aunque solamente en algunos estudios (Pirie 1977, Maza et al., 1993) se ha encontrado correlación entre esta y el contenido de azúcar en la piel de la baya.

La formación de los antocianos desde el envero hasta la maduración tiene lugar en tres fases (Maza et al., 1993; 1999). La primera se caracteriza por un ligero incremento, seguida por otra de crecimiento mucho más acentuado y finalizando en algunas variedades con una fase de estabilización antes de un descenso al final de la maduración. Sin embargo, no todos los antocianos se comportan de la misma manera, los antocianos acilados mantienen, al menos en las variedades Cabernet sauvignon y Tempranillo (Darné, 1988), un crecimiento continuado durante la maduración; por el contrario, los no acilados (que representan hasta un máximo del 60 % de los antocianos) muestran un máximo coincidente con el de los antocianos totales para ir decreciendo posteriormente (González-San José et al., 1990).

Entre los factores del medio que condicionan la síntesis fenólica se encuentran:

- La variedad.

Por lo general, las bayas pequeñas tienen una coloración más elevada que las grandes, y por lo tanto una mayor aptitud cualitativa. Un mayor peso de bayas, condicionado también por el número de pepitas, predispone a una mayor coloración.

Todas las variedades no poseen la misma sensibilidad a todos o alguno de los factores que posteriormente condicionan la síntesis de polifenoles. Las variedades que presentan un mayor contenido de polifenoles, en ensayos realizados en el sur de Catalunya (Sella et al., 1998) y, como consecuencia, poseen mayor cantidad de antocianos son Cabernet sauvignon, Merlot, Tempranillo y Syrah. Este

comportamiento está relacionado inversamente con la producción y con el vigor de las plantas.

- La temperatura.

Las temperaturas altas estimulan el metabolismo, mientras que las temperaturas bajas frenan el enriquecimiento en azúcares de las bayas y por consiguiente la síntesis de compuestos fenólicos. Existe por lo tanto un régimen térmico óptimo que permitiría producir uva con el contenido de antocianos más adecuado.

La uva tiende a desarrollar mayor coloración cuando la temperatura del día se sitúa entre 15 y 25 °C y por la noche entre 10 y 20 °C (Crippen y Morrison, 1986). Si se superan estos límites de temperatura, tanto de día como de noche, la biosíntesis puede resultar seriamente afectada llegando en algunas variedades a quedar completamente inhibida. En condiciones óptimas una misma variedad de uva puede llegar a desarrollar entre dos y tres veces más antocianos. Las altas temperaturas actúan inhibiendo la acumulación de azúcares de la baya y desencadenando el factor limitante de la síntesis de antocianos (Kliewer et al., 1970).

- La iluminación.

Las variedades tintas clásicas de vinificación no suelen tener problemas en relación con este factor cuando se desarrollan en condiciones de cierta penumbra. El sombreado de las variedades sensibles por déficit de coloración (Trepát, Cinsault, Mazuela,...) puede dar lugar a graves faltas de color. Sin embargo, también puede ser una solución para variedades de uva sensibles al quemado de la piel de la baya. Determinados antocianos son sensibles a la falta de luz (Smart y Robinson, 1991; Duteau et al., 1981a)

- La densidad de plantación, conducción de la viña y poda anual.

La densidad de plantación puede ser la vía para disminuir el vigor vegetativo de la cepa y así permitir una mayor dedicación hacia la producción de calidad. Esto será tanto más necesario cuanto mayor sea el potencial de fertilidad del terreno. Sin embargo, no se debe olvidar que un incremento de la densidad de plantación conllevará casi con seguridad un incremento del sombreado de las vides. Por el contrario, en suelos poco fértiles y con riesgos de sequía, las densidades altas no aportan una mejora de la calidad ni del color, aún produciendo menores rendimientos por hectárea (Archer y Strauss, 1991).



En ocasiones actúa con más incidencia en el contenido de antocianos y color el sistema de conducción (vaso o emparrado) y formación de la planta (poda Royat o Guyot) que la densidad de plantación, principalmente en zonas donde las viñas pueden ser muy vigorosas y pueden dificultar los trabajos culturales. En estos casos, y en aquellos en que se pueden realizar riegos, los sistemas de conducción con división de vegetación pueden proporcionar mejores resultados (Smart, 1989); sin embargo otros autores (Sella et al., 1996) no encuentran resultados concluyentes.

Tanto la relación superficie foliar respecto al peso de las bayas (Hunter, 1991), como el despunte de las brotaciones de la vid (Carbonneau et al., 1977a) y el aclareo de racimos (Carbonneau et al., 1977b) dan lugar a variaciones apreciables en los valores de los polifenoles presentes en la uva.

- El potencial hídrico del suelo.

El potencial hídrico del suelo determina también el crecimiento, la proteosíntesis y el equilibrio hormonal de la planta. Un exceso da lugar a retrasos de la maduración, un incremento de la producción de uva y de la acidez, una reducción de antocianos presentes y del color. Una falta de agua disponible para la planta dará lugar a una falta de madurez del fruto. Diversos trabajos (Champagnol, 1993; Harberston et al., 2002) han puesto de manifiesto que un estrés hídrico prematuro aumenta la prolina y hace descender el ácido málico, mientras que si éste se produce al final del ciclo vegetativo aumentan los fenoles de la piel de las bayas. Adicionalmente, se ha determinado que variedades más productivas pierden capacidad de generación de compuestos fenólicos cuando las reservas de agua al alcance de la planta aumentan. Un limitado aporte de agua (riego deficitario o de auxilio) puede dar lugar a una baya más pequeña, pero más rica en antocianos y taninos (Duteau et al., 1981b).

- La fertilidad del suelo y abonado.

Según Jackson (1986), en los climas cálidos y situaciones semiáridas la influencia del suelo en la calidad del vino, tanto en aroma como gusto, es consecuencia de la profundidad, de la capacidad de retención de agua y del drenaje, más que de la composición mineral del mismo.

Respecto al abonado, un aporte excesivo en nitrógeno puede dar lugar a un retraso en la maduración que puede conducir a una reducción del contenido de antocianos en la baya de hasta el 30 %. Por otra parte, un elevado contenido en potasio en el mosto puede dar lugar a vinos tintos con déficits de color.

- La sanidad de la vendimia y del material vegetal de base.

La *Botrytis cinerea* produce una oxidasa con actividad antocianasa, lo que conduce a una destrucción parcial de los antocianos de la uva y en los vinos producidos con uvas infectadas (Fregoni et al., 1986). Las virosis más comunes afectan al contenido en materias fenólicas. Entre ellas destacan por su incidencia las del complejo del enrollado y de otras afecciones de la madera (Guidoni et al., 1997a, b).

- Las técnicas culturales.

Cualquier tratamiento que sirva para reducir el vigor de las vides, como por ejemplo la implantación de capa herbosa o acolchado, en las interlíneas de la plantación, conduce a un aumento de los azúcares y comporta un aumento de los antocianos (Morlat y Jacquet, 1993).

Las condiciones de vinificación y las prácticas enológicas empleadas serán también determinantes para el contenido fenólico del vino (Girard et al., 1997; Girard et al., 2001; Ribereau-Gayon et al., 1976; Gómez-Plaza et al., 2001; Mazza et al., 1999). El tiempo y condiciones durante la maceración favorecerán en mayor o menor medida la extracción de estos compuestos. Además, a lo largo de las etapas de fermentación hay cambios en la composición fenólica del vino. Por un lado, aparecen fenoles que no se encuentran en las uvas, y por otro, muchos fenoles sufren reacciones de polimerización, oxidación y condensación que originan nuevas estructuras.

Esta evolución afecta principalmente a dos parámetros que caracterizan los vinos tintos: color y astringencia (Gómez-Cordovés y González-San José, 1995; Gómez-Plaza et al., 1997; Revilla, 1999). Numerosos autores han estudiado las estructuras de las moléculas responsables del color (Bourziex et al., 1975; Baranowsky y Nagel, 1983; Glories 1984) mientras que otros han establecido las relaciones entre la composición fenólica del vino y las modificaciones en el color debidas a la microoxigenación que se produce a través de los poros de la madera y a la presencia de taninos extraídos que favorecen la formación de polímeros, oxidación y combinaciones antocianos-

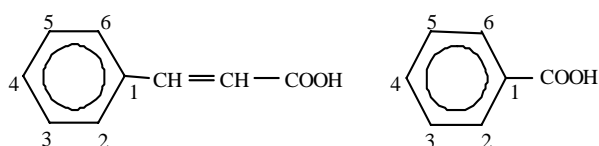
taninos que estabilizan el color de los vinos y suavizan su astringencia (McCloskey y Yengoyan, 1981; Brouillard y Dangles, 1994; Gómez-Cordovés y González-San José, 1995; Monedero et al., 1998).

El envejecimiento es, sin embargo, un proceso para el cual no todos los vinos tienen aptitud. Son necesarias una graduación alcohólica y acidez adecuadas y un contenido y composición fenólica suficiente para soportar las evoluciones arriba indicadas.

### 2.2.1.1. Estructura de los compuestos fenólicos

En los vinos pueden distinguirse dos grandes grupos de compuestos fenólicos: fenoles no flavonoideos y fenoles flavonoideos.

Los compuestos fenólicos se clasifican según su estructura en no flavonoides y flavonoides. Dentro del grupo de no flavonoides se encuentran los ácidos hidroxibenzoicos y hidroxicinámicos y los estilbenoides. En la figura 2.7 se muestra la fórmula estructural de los compuestos no flavonoides más importantes presentes en el vino (Kramling y Singleton, 1969).



Substituent	Hydroxycinnamic acid	Hydroxybenzoic acid
2-OH	o-coumaric acid	salicylic acid
4-OH	p-coumaric acid	p-hydroxybenzoic acid
2,5-di-OH		gentisic acid
3,4-di-OH	caffeic acid	procatechuic acid
3-OCH <sub>3</sub> 4-OH	ferulic acid	vanilic acid
3-OH 4-OCH <sub>3</sub>	iso-ferulic acid	iso-vanilic acid
3,4,5-tri-OH		gallic acid

Figura.2.7. Fórmula estructural de los compuestos no flavonoides.

Los compuestos flavonoides se dividen en 3 grupos según su estructura química: flavan-3-oles, antocianos y flavonoles. Todos ellos derivan de la estructura presentada en la figura 2.8.

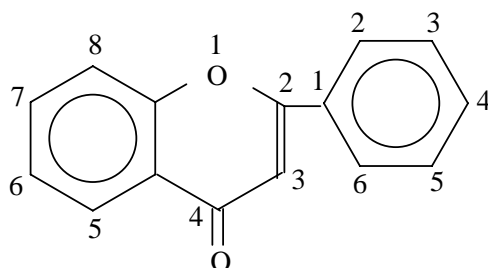


Figura.2.8. Estructura general de los compuestos fenólicos flavonoides

Los fenoles no flavonoideos son moléculas formadas por un anillo bencénico, en el que generalmente hay sustituida una cadena lateral con 1, 2 ó 3 átomos de carbono. En el carbono terminal de esa cadena puede encontrarse sustituido otro anillo bencénico. En ocasiones, los fenoles no flavonoideos se combinan con otras moléculas, como ácidos orgánicos diversos (como el ácido tartárico y el quínico) y azúcares, generalmente monosacáridos. Dentro de este grupo las tres grandes familias presentes en las uvas son los ácidos hidroxicinámicos, ácidos hidroxibenzoicos y los estilbenoides.

Los ácidos hidroxicinámicos presentan una estructura con un anillo bencénico con una cadena lateral de tres carbonos, donde el carbono terminal de la cadena soporta un grupo carboxilo y entre los otros dos átomos de carbono existe un doble enlace, dando lugar a formas cis-trans. En las posiciones 3, 4 y 5 del anillo bencénico pueden aparecer grupos hidroxilo o metoxilo (figura 2.9.). En la uva estos ácidos suelen estar conjugados con otros ácidos orgánicos, como el tartárico (que a su vez puede estar combinado con el glutatión) y el quínico.

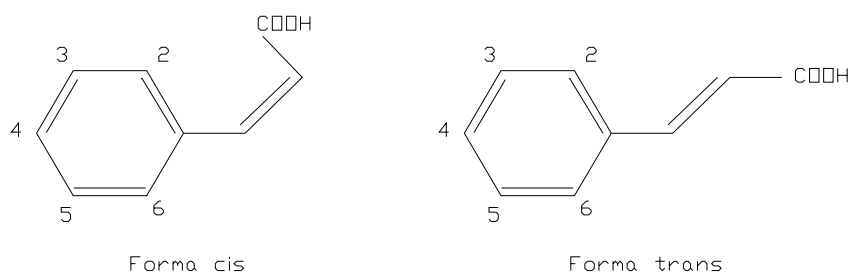


Figura 2.9. Estructura general de los ácidos hidroxicinámicos

Los ácidos hidroxibenzoicos tienen una estructura con un anillo bencénico asociado a un carbono lateral con un grupo carboxilo. Las posiciones 2, 3, 4 y 5 del benceno presentan generalmente grupos hidroxilo o metoxilo (figura 2.10). Normalmente no se encuentran combinados con otras moléculas. Según el número y posición de los sustituyentes, los ácidos hidroxibenzoicos se nombran según se refleja en la tabla 2.17. También es

posible encontrar los aldehídos correspondientes tales como el p-hidroxibenzaldehído y la p-vainillina.

Tabla 2.17. Ácidos hidroxibenzoicos

Nombre	Posición de los grupos funcionales			
	2	3	4	5
p-hidroxibenzoico	H	H	OH	H
salicílico	OH	H	H	H
protocatéquico	H	OH	OH	H
o-protocatéquico	OH	OH	H	H
gentísico	OH	H	H	OH
vainillínico	H	OCH <sub>3</sub>	OH	H
gálico	H	OH	OH	OH
siríngico	H	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>

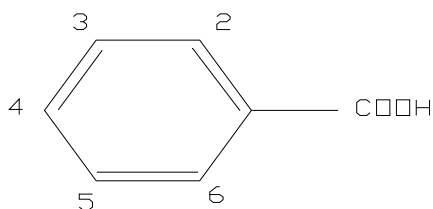


Figura 2.10. Estructura general de los ácidos hidroxibenzoicos

Los estilbenoides presentan una estructura más compleja con un anillo bencénico con una cadena lateral de dos carbonos con un doble enlace y en el segundo carbono aparece un segundo anillo aromático, por tanto presentan isomería cis-trans. Pueden encontrarse combinados con azúcares; el más importante en la uva es el trans-resveratrol (figura 2.11).

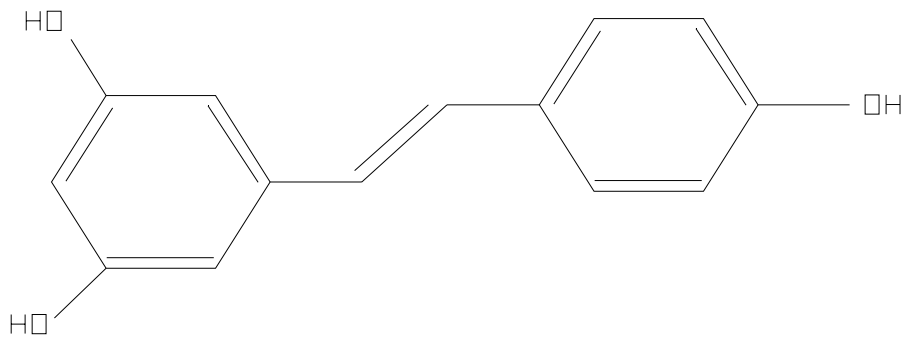


Figura 2.11. Estructura general del trans-resveratrol.

Los fenoles flavonoideos comprenden flavonoles, flavanoles (flavan-3-oles) y antocianinas. A ellos hay que sumar los polímeros de naturaleza fenólica.

Los flavonoles se caracterizan por que los átomos de carbono 2, 3 y 4 (figura 2.12.) presentan hibridación  $sp^2$ , existiendo un doble enlace entre los carbonos 2 y 3, un grupo hidroxilo en posición 3 y un grupo carbonilo en posición 4. Los flavonoles de la uva aparecen normalmente conjugados con azúcares; la estructura general de las agliconas de los flavonoles de la uva es la presentada en la figura 2.13.

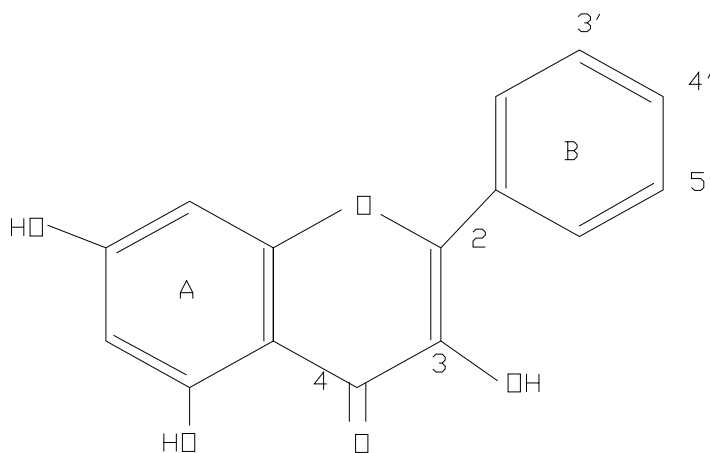


Figura 2.12. Estructura general de las agliconas de los flavonoles de la uva

Los flavanoles (también denominados flavan-3-oles) son flavonoides en los que los átomos de carbono 2,3 y 4 presentan hibridación  $sp^3$ , con un grupo

hidroxilo en posición 3 (figura 2.13.) de manera que los anillos aromáticos no se encuentran en el mismo plano. Estas características estructurales, que no se dan en los restantes fenoles flavonoideos de la uva, resultan de gran importancia, pues los carbonos 2 y 3 están enlazados a 4 átomos, lo que da lugar a la existencia de pares de flavanoles con idénticos substituyentes en todas las posiciones pero que presentan distinto comportamiento físico-químico debido a la posición de axial o ecuatorial de los substituyentes en los carbonos 2 y 3.

Otra de las características reseñables de los flavanoles es que dan lugar a moléculas de mayor tamaño gracias a la formación de un enlace entre dos átomos de carbono de dos moléculas distintas. En las uvas, este enlace se forma entre el carbono 4 de una molécula y el carbono 8 de otra, dando lugar así a dímeros. A su vez estos dímeros pueden combinarse con otro flavanol y dar lugar a un trímero; los trímeros a tetrámeros y así sucesivamente, teniendo todos ellos en común que desarrollan una estructura tridimensional, en cuya superficie aparecen numerosos grupos hidroxilo, dando lugar a una capacidad de interacción con otras biomoléculas de igual estructura tridimensional y con grupos funcionales polares en su superficie, como las proteínas.

Todos estos oligómeros reciben el nombre genérico de proantocianidinas, pudiéndose distinguir las procianidinas (formadas por unidades de (+)-catequina/(-)-epicatequina) y las prodelfinidinas (formadas por unidades de (+)-galocatequina/(-)-epigallocatequina) (Revilla, 1998a).

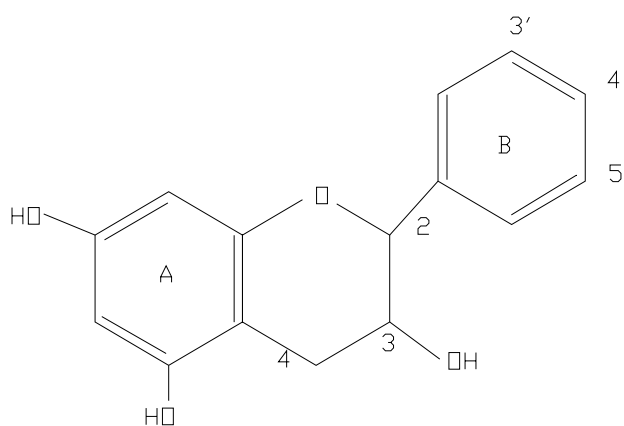


Figura 2.13. Estructura general de los flavanoles.

Los antocianos son flavonoides en que los átomos de carbono 2, 3 y 4 presentan hibridación  $sp^2$ , con un doble enlace entre los carbonos 3 y 4 y otro entre el carbono 2 y el átomo de oxígeno heterocíclico (figura 2.12.) dando

como resultado que los anillos del compuesto se encuentren en el mismo plano (ión flavílio). La forma ión flavílio es única, pues presenta un color anaranjado rojizo dependiendo de los sustituyentes, siendo la predominante a pH muy ácido; a partir de un pH 3 las otras formas, azules e incoloras, van apareciendo en un porcentaje significativo. A pH mayor que 5 la forma ión flavílio prácticamente desaparece.

Los antocianos que están presentes en la uva están combinados con azúcares, especialmente glucosa, mediante un grupo hidroxilo en la posición 3. Estos azúcares pueden estar a su vez combinados con ácidos orgánicos, como el ácido acético, el ácido p-cumárico y el ácido cafeico. Estas combinaciones reciben el nombre de antocianinas, y derivan de cinco antocianos no glicosilados o antocianidinas, con la estructura genérica que se presenta en la figura 2.14.

Las antocianinas son compuestos fenólicos monoméricos del tipo flavonoideo (flavan-3-ol). Constituidos por una antocianidina o aglicona (generalmente malvidina) y un heterósido (glucosa) que pueden estar o no acilados (ácido acético). La más frecuente en el vino es la malvidina-3-O-glucósido (33-60% de los antocianos, (Zoecklin et al., 1995).

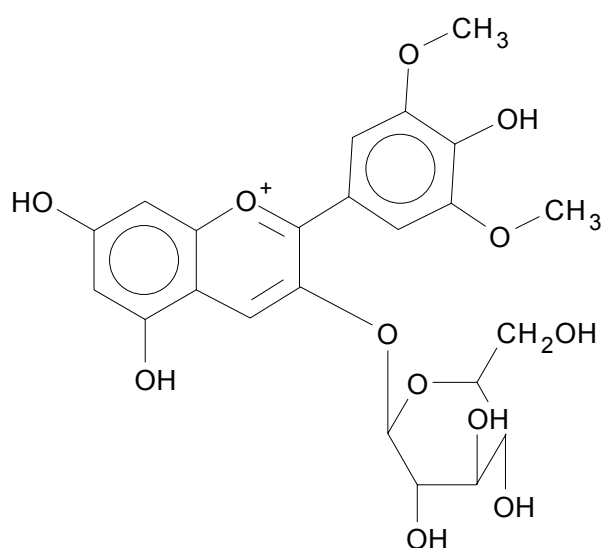


Figura 2.14. Forma química de la malvidina-3-O-glucósido

Según el tipo y posición de los grupos substituyentes en el anillo B (figura 2.15.), las cinco antocianidinas de las que derivan las antocianinas de la uva reciben los nombres recogidos en la tabla 2.18.



Tabla 2.18. Antocianinas presentes en la uva.

Nombre	Posición de los grupos funcionales		
	3'	4'	5'
Cianidina	OH	OH	H
Peonidina	OCH <sub>3</sub>	OH	H
Delfinidina	OH	OH	OH
Petunidina	OH	OH	OCH <sub>3</sub>
Malvidina	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>

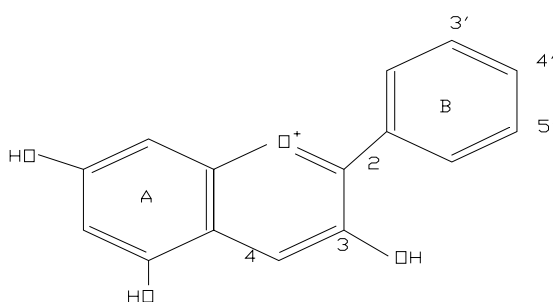


Figura 2.15. Estructura general de una antocianidina

Las catequinas son compuestos fenólicos del tipo flavonoideo (flavano-3-ol) donde la (+) – catequina y su oligómero, la procianidina (figura 2.16.) son los principales representantes del grupo. Estos compuestos se encuentran mayoritariamente en la semilla y en el proceso de vinificación es cuando se incorporan al vino.

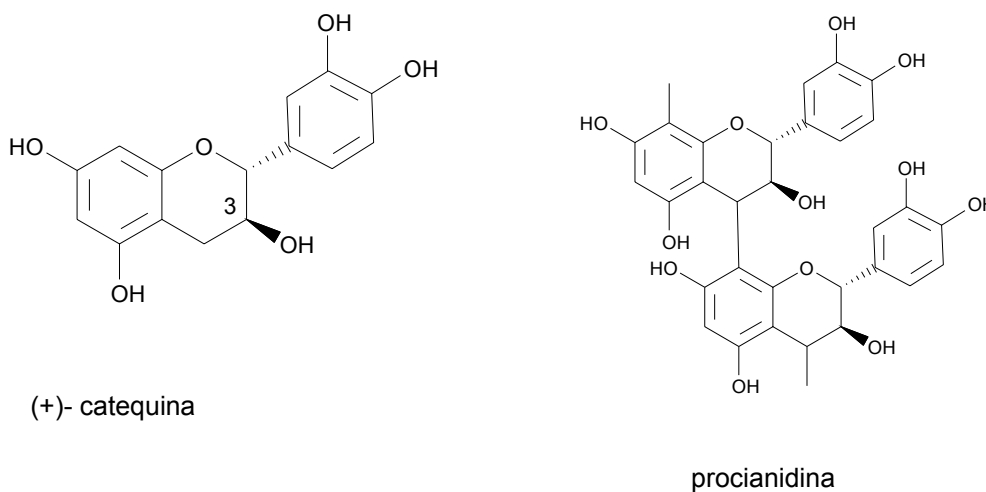


Figura.2.16. Estructura general (+)- catequina y procianidina

### 2.2.1.2. Determinación de compuestos fenólicos

La existencia de los compuestos descritos anteriormente es bien conocida como componentes que caracterizan a los vinos, así como el papel primordial que tienen a la hora de diferenciar las distintas tipologías de vino. Singleton y Esau (1969) señalan la importancia de estos compuestos en el color y la astringencia; anteriormente, Neubauer (1870) determinó la presencia de flavonoles en la vid y el vino y Borgmann (1884) incluyó pruebas para la detección de taninos en los vinos.

Todos los compuestos fenólicos absorben luz en la zona visible-ultravioleta, con un máximo de absorción entre 250 y 300 nm. El espectro visible-ultravioleta de los vinos a longitudes de onda superiores a 250 nm se produce por la presencia de compuestos fenólicos (Revilla, 1998b). El procedimiento más sencillo para la detección de fenoles totales por espectrofotometría consiste en la dilución del vino en agua destilada y la lectura a 280 nm (Ribéreau-Gayon, 1970; Giglioti, 1973; Somers y Evans, 1977). Por este procedimiento se obtienen resultados con una correlación lineal elevada y significativa con los datos obtenidos por el método de Folin-Ciocalteu según el procedimiento de Singleton y Rossi (1965).

Existen trabajos, que relacionan el máximo de absorbancia de un vino blanco con el tratamiento que ha sufrido éste durante su elaboración (Singleton y Noble, 1976). Vinos que durante la fase de estrujado han estado en contacto con los hollejos como los tintos, experimentan un máximo de absorbancia sobre los 280 nm, mientras que los demás vinos experimentan un máximo cercano a los 320 nm.

Según Elejalde (1999) variedades como Folle Blanche, Pinot, Chardonnay y Sauvignon, presentan un máximo cercano a 280 nm de longitud de onda, con un hombro cuyo máximo está a 320 nm. Sin embargo, variedades como Albariño, Riesling y Petit Courbu, presentan el máximo de absorbancia exactamente a 280 nm, representando en este caso la absorbancia a 320 nm un valor menor. En el caso de las variedades de Hondarrabi Zuri sin embargo, el máximo de absorbancia se encuentra a 320 nm, representando este máximo la principal diferencia que se encuentra entre esta variedad autóctona y el resto de variedades estudiadas.

Otro método para la determinación de polifenoles totales utiliza el carácter reductor de estos compuestos. Esta reacción se produce en la naturaleza con la ayuda de las enzimas polifenoloxidasas, y puede reproducirse en laboratorio mediante el empleo de agentes oxidantes como el permanganato potásico, mediante el uso del reactivo de Folin-Ciocalteu o diversas sales férricas. De los procedimientos citados los más utilizados son los que

emplean el reactivo de Folin-Ciocalteu con el método aceptado por la subcomisión de Métodos de Análisis de la OIV (OIV, 1990).

El reactivo de Folin-Ciocalteu es una mezcla de ácido fosfomolibdico y de ácido fosfotúngstico, de color amarillo, que al reducirse adquiere un color azul intenso. Los compuestos fenólicos, son oxidados por este reactivo dando lugar a la aparición de una coloración azul en el medio proporcional a la cantidad de sustancias presentes en la muestra que han sido oxidadas por la acción de los ácidos del reactivo de Folin-Ciocalteu. Una descripción de las reacciones descritas fue realizada por Papaconstantinou y Pope (1970).

Estos dos grupos de métodos presentan interferencias sobre todo en su empleo con mostos y vinos blancos así como en el caso de presencia de concentraciones elevadas de dióxido de azufre libre y/o azúcares reductores (Somers y Ziemelis, 1980).

Profundizando en el análisis se han desarrollado métodos para la valoración de grupos de fenoles presentes en el vino. La determinación de fenoles no flavonoideos y de fenoles flavonoideos puede realizarse a través de su reacción con formaldehído a pH bajo, según el método de Kramling y Singleton (1969); este método presenta problemas a la hora de analizar vinos blancos ya que habitualmente su contenido en fenoles flavonoideos es bajo, de forma que el producto de condensación del formaldehído con los flavonoides no precipita, sino que permanece como suspensión coloidal.

Los antocianos se diferencian del resto de los componentes fenólicos presentes en el vino por su coloración roja en medio ácido, presentando un espectro de absorción muy característico en la región visible-ultravioleta, con un máximo entre 515 y 540 nm (Revilla, 1998c). Como consecuencia la determinación de estos compuestos por espectrofotometría es posible, aunque debe tenerse en cuenta que se evalúan simultáneamente las antocianinas y una parte de los polímeros rojos (Bakker et al., 1986).

Los métodos habituales de determinación de taninos pueden ser o bien en base a la determinación de cianidina formada por la degradación de las procianidinas en medio ácido (Ribereau-Gayon y Stonestreet, 1966; Pompei y Peri, 1971) o bien los basados en la precipitación de los taninos, determinándolos por diferencia entre los fenoles totales presentes en el vino y los que restan en disolución tras la precipitación (Peri et al., 1971; Montedoro et al., 1974).

Roggero et al. (1988) y Cheynier et al. (1998) han propuesto los fenoles no flavonoideos como herramienta para diferenciar el origen varietal y geográfico. Jackson et al. (1978), ha utilizado los flavonoles, las flavonas y otros flavonoides como marcadores taxonómicos para diferenciar variedades. Frente a estos compuestos fenólicos, las antocianinas, se han empleado también como herramienta de diferenciación de variedades de uva (Bourzeix,

1982; Roggero et al., 1997; Revilla et al., 2001; García-Beneytez et al., 2001, 2003).

### **2.2.2. Compuestos volátiles**

La identificación de compuestos volátiles en los vinos es fundamental a la hora de definir la composición aromática de estos (Wenzel y Vries, 1968; Di Stefano, 1985; Nykänen, 1986). Los compuestos volátiles aparecen fundamentalmente como productos secundarios de la actividad de las levaduras durante el proceso de fermentación. Se han realizado estudios sobre la influencia de determinados factores sobre la fermentación aromática (Montedoro y Bertuccioli, 1983), sobre los procesos de elaboración y los tratamientos enológicos de mostos y vinos (Carnacini y Del Pozo, 1986; Ramey et al., 1986) y sobre tipos de levaduras y temperaturas de fermentación en los vinos (Soufleros y Bertrand, 1980).

Los componentes volátiles mayoritarios son fundamentalmente ésteres y alcoholes de cadena corta de origen básicamente fermentativo (Forcen, 1989) del tipo 2-feniletanol, 2-3 butanodiol.

La glicerina es el segundo componente más abundante en el vino, siempre por detrás del etanol. Se forma en la fermentación gliceropirúvica, dependiendo de la cantidad inicial de azúcares presentes en el mosto, las condiciones de fermentación (temperatura, aireación, acidez, sulfatado, etc) (Peynaud, 1989), del tipo de levaduras utilizadas durante el proceso, del pH del medio y del anhídrido sulfuroso utilizado, siendo la producción de glicerina mayor si los valores de pH y sulfuroso son más elevados (Aleixandre, 1987).

La presencia y concentración de metanol será variable en función de la variedad de uva (Palacios et al., 1995) y de la forma de estrujado y del tiempo de maceración del mosto junto con los hollejos (De Rosa, 1988)

Entre los alcoholes superiores más presentes se pueden citar el 2-feniletanol (que aporta un característico olor a rosas), directamente relacionado con la variedad de uva utilizada y la madurez de la vendimia (Houtman y Du Plessis, 1985); el 1-propanol, de origen sometido a discusión; el alcohol isobutílico, sintetizado a partir del aminoácido valina (Forcén et al., 1989); el cis-3-hexenol, formado por una reacción enzimática en el momento del estrujado en presencia de oxígeno (Rapp, 1972), variando su concentración en función de la madurez de la uva y, según algunos autores (Herraiz y Ough, 1993; Moret et al., 1994), directamente relacionado con el tratamiento tecnológico aplicado.

Por otra parte, a los compuestos volátiles minoritarios se les asigna un elevado poder discriminante entre mostos, así como una colaboración

importante para establecer el origen de los vinos en función de la variedad/es de uva/s con las que se elaboran éstos (Forcen, 1989).

Diferencias en los compuestos volátiles minoritarios en las uvas dan lugar a su vez a diferencias en los vinos obtenidos y, por lo tanto, pueden explicar variaciones o bien de los procesos tecnológicos, o bien en la composición de las uvas que dan lugar a esos vinos. Las bajas concentraciones en que se presentan estos compuestos (< 1 mg/l) obligan al uso de técnicas de concentración adecuadas al rango de detección de las técnicas analíticas ha utilizar, generalmente por detección cromatográfica (Drawett y Rapp, 1966; Gassiot et al., 1983).

Reconociendo la importancia de estos compuestos en la diferenciación de los vinos, en el ámbito de este trabajo no han sido considerados ya que la finalidad del mismo es dotar a los Consejos Reguladores de una herramienta de fácil manejo para la caracterización de sus vinos sin entrar en complejos procesos de análisis de laboratorio requeridos para la determinación de estos compuestos (utilización de técnicas de cromatografía de gases con ionización de llama, con nitrógeno como gas portador y con extracción de los compuestos minoritarios mediante un extractor líquido-líquido en continuo) (Bertand, 1972).

### **2.2.3. Análisis estadístico multivariante aplicado a la caracterización de vinos**

Los territorios de las DO han surgido en base a criterios territoriales, geográficos e históricos (Tonietto y Carbonneau, 2000; Tonietto, 2005; Gómez-Miguel, 2002, 2003; Fernández-Seoane, 2006). Los Consejos Reguladores tienen como misión defender, proteger e impulsar la valoración los vinos producidos en su territorio (Tonietto, 2005). Esta defensa de las especificidades del vino producido en cada una de las Denominaciones de Origen (DO) se debe realizar en base a criterios técnicos y científicos que aporten una base sólida a las acciones que en este campo emprendan los diferentes Consejos Reguladores (CR) de las DO.

La caracterización se puede definir como la determinación de atributos particulares de un sujeto o grupo de sujetos de modo que sean claramente diferenciables de otro conjunto de elementos. Esta definición no está ligada al concepto de "calidad", ya que ésta se refiere a las preferencias, muchas veces subjetivas, que el público consumidor final tiene en relación a un determinado producto (Forcen et al., 1992).

Históricamente el estudio y caracterización de los vinos en función de su origen se ha basado en el análisis estadístico de los resultados. Se han utilizado diversas técnicas estadísticas, como el análisis discriminante, análisis de componentes principales o HJ-bipolot, para intentar dar solución a la cuestión de la diferenciación de vinos y mostos. Así, por ejemplo, se ha utilizado el análisis de componentes principales para correlacionar las diversas variables estudiadas en la clasificación de mostos al igual que en vinos (Morrison, 1976). Wolff y Parsons (1978) utilizaron el análisis lineal de clusters para describir las agrupaciones naturales de muestras con un origen inicial desconocido. El análisis de funciones discriminantes "paso a paso" se ha aplicado para seleccionar las variables más importantes que diferencian diferentes grupos de muestras de vinos (Johnson et al., 1982). El uso de las diferentes técnicas estadísticas descritas permite un acercamiento eficaz a cada uno de los posibles enfoques que cada autor dé a su estudio (Arvanitoyannis et al., 1999), dando lugar a modelos que permiten mostrar las variables principales para caracterizar los vinos, las correlaciones entre éstas, la simplificación de los modelos y la confirmación de la validez de las hipótesis planteadas de inicio.

La utilización de las funciones discriminantes como herramienta estadística para el análisis de los resultados obtenidos (Forcén et al., 1992; Haba et al., 1997; Garcia-Marino, 2011) se ha revelado como una de las mejores opciones posibles junto con análisis de cluster (Mulet et al., 1992). En todos los estudios citados la técnica del análisis del análisis discriminante y, en menor medida, el análisis de cluster, se muestran como herramientas eficaces para la obtención de los resultados esperados. En menor medida, y para estudios con un número de muestras reducido y/o con muestras experimentales, la utilización del análisis de componentes principales también se ha demostrado de utilidad (Azcarate et al., 2013; Riovanto et al., 2011).

Aspecto esencial a tener en cuenta a la hora de la realización de un análisis estadístico es el número de muestras consideradas en el estudio, su distribución en el tiempo (diferentes añadas) y en el espacio (distribución por DO), así como el número de variables independientes incorporadas en el análisis. La selección de las muestras a analizar y los parámetros a conocer dan lugar a una matriz de datos  $X_{n,m}$  de  $n$  muestras y  $m$  parámetros, cuyos elementos individuales pueden referenciarse como  $x_{i,j}$ . Toda muestra  $i$  queda definida por un vector  $x_i = (x_{i,1}, x_{i,2}, \dots, x_{i,j}, \dots, x_{i,m})$  cuyos componentes son los resultados de los parámetros estudiados para esa muestra.

### 2.2.3.1. Análisis discriminante

El análisis discriminante es capaz de manejar dos o más grupos. Cuando dos clasificaciones están involucradas, se conoce como el análisis discriminante de dos grupos. Cuando se identifican tres o más clasificaciones, se conoce como el análisis discriminante múltiple. El concepto de análisis discriminante consiste en la formación de combinaciones lineales de las variables independientes (predictoras), que se convierten en la base para la clasificación de estos grupos (Kemsley et al., 1996).

La aplicación del análisis discriminante tiene como objetivos:

- Determinar si existen diferencias estadísticamente significativas entre dos o más grupos.
- Establecer procedimientos para la clasificación de las unidades en grupos.
- Determinar qué variables independientes representan la mayor parte de la diferencia de dos o más grupos.

Por tanto, el uso del análisis discriminante es apropiado cuando se pueden clasificar los datos en dos o más grupos, y cuando se quieren encontrar una o más funciones de las mediciones cuantitativas que permitan discriminar entre los grupos conocidos. El objetivo del análisis es proporcionar un método para predecir a qué grupo tiene más probabilidades de pertenecer un nuevo caso, o para obtener un pequeño número de variables de predicción útil.

La función discriminante es una ecuación lineal con una variable dependiente que representa la pertenencia a un grupo, como puede ser una DO. Combinaciones de variables independientes sirven para clasificar muestras procedentes de diferentes DO (Bisquerra, 1989).

Se puede definir el objeto del análisis discriminante como la determinación en función de las diferentes variables independientes disponibles de grupos suficientemente discriminados adicionalmente. Por tanto, se trata de detectar las variables que definen mejor la categorización y diferenciación entre grupos. Adicionalmente, las mismas funciones discriminantes deben servir para clasificar nuevas muestras a las que no se haya asignado a un conjunto previo.

Cada variable independiente se multiplica por su peso correspondiente. A continuación, los productos se suman, lo que resulta en una única puntuación discriminante compuesta para cada individuo en el análisis. Del promedio de

las puntuaciones se obtiene un centroide de grupo. Si el análisis consta de dos grupos hay dos centroides, en tres grupos, hay tres centros de figura y así sucesivamente. La comparación de los centroides muestra la distancia de los grupos a lo largo de la dimensión que se está probando (Gutiérrez et al., 1994).

El proceso de introducción de las variables en las funciones discriminantes por pasos da lugar a tantas funciones discriminantes como  $n-1$  grupos se pretenden definir. Estas son del tipo:

$$Z_i = \lambda_{oi} + \sum x_{ij} \lambda_{ij}$$

Donde  $Z_i$  es la función discriminante,

$\lambda_{ij}$  los coeficientes de la función discriminante

$x_{ij}$  los valores de las variables (parámetros analizados)

$\lambda_{oi}$  el término independiente

Esta técnica estadística permite representar posteriormente de manera gráfica las dos funciones que ofrecen una mayor separación entre los grupos previamente definidos. Es por lo tanto una técnica de análisis multivariante, no paramétrico y supervisado. En la figura 2.17 se representa el proceso del análisis discriminante.

La aplicación e interpretación del análisis discriminante es similar al análisis de regresión, donde una combinación lineal de las mediciones de dos o más variables independientes describe o predice el comportamiento de una sola variable dependiente. La diferencia más significativa es que el análisis discriminante se utiliza en problemas donde la variable dependiente es categórica en contraposición al análisis de regresión donde la variable dependiente es métrica (Urbano et al., 2006).



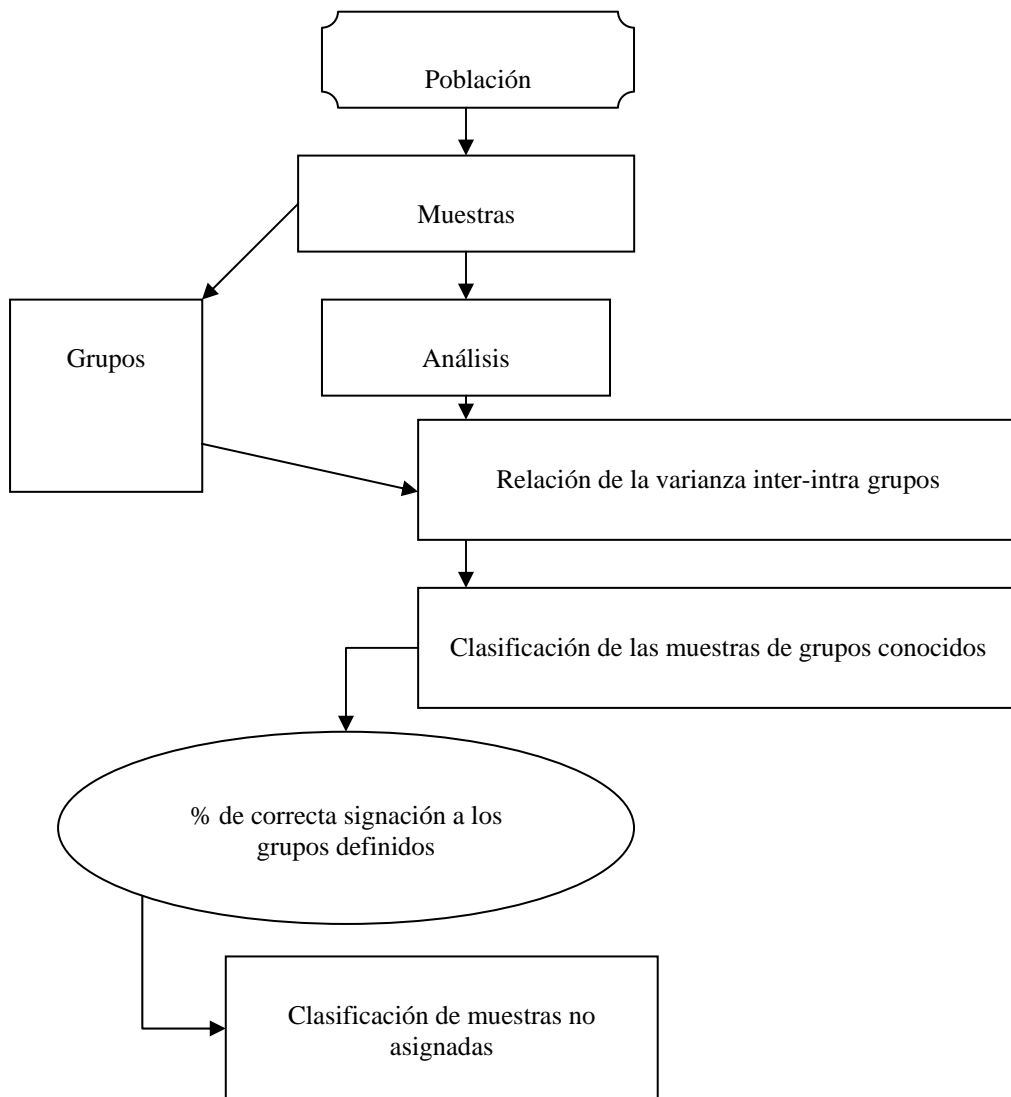


Figura 2.17. Esquema de proceso del análisis discriminante (Forcen, 1986)

La realización de un análisis discriminante consta de tres pasos: obtención, validación e interpretación (Visauta y Martoni, 1998):

- Obtención. En este primer paso se deben elegir las variables, comprobar la validez de la función discriminante, determinar un método de cálculo y, por último, evaluar el nivel de importancia de cada variable.
- Validación. Este paso consiste en determinar la razón para el desarrollo de matrices de clasificación, para decidir qué tal se comportan los grupos que se clasifican en grupos estadísticos, determinar el criterio con el que se juzga cada puntuación individual, la construcción de las matrices de clasificación, y la

interpretación de las funciones discriminantes para determinar la exactitud de su clasificación.

- Interpretación. Este último paso implica el examen de las funciones discriminantes para determinar la importancia de cada variable independiente en la discriminación entre los grupos, y a continuación, examinar el grupo de medias para cada variable importante que permita destacar las diferencias entre los grupos.

### 2.2.3.2. Análisis de Clusters

El Análisis de Clusters es el nombre de una técnica multivariante que se utiliza para identificar las características similares en un grupo de observaciones, también permite identificar y clasificar las observaciones o variables para que cada observación o variable en un grupo. Si la clasificación es correcta, las observaciones o variables dentro de los grupos serán "cercanas", los resultados clasificados en diferentes categorías tendrán "mucho más" separación.

La técnica del análisis de Cluster se utiliza cuando se desea clasificar y reducir en grupos un conjunto de muestras sin conocer inicialmente su procedencia. De esa manera se originan conjuntos o "clusters" cuyos componentes presentan características semejantes entre sí. Existen diversos tipos de agrupamientos, entre variables, entre muestras y entre muestras y variables simultáneamente. Esta técnica estadística inicia el proceso con un número de clusters prefijado y por iteración se subdivide cada cluster en otros dos, clasificándose cada muestra como perteneciente al cluster cuyo centro este más próximo a la misma según la distancia euclídea. Por lo tanto es esta una técnica multivariante, no paramétrica y no supervisada. En la figura 2.18 se representa el proceso de análisis de clusters.

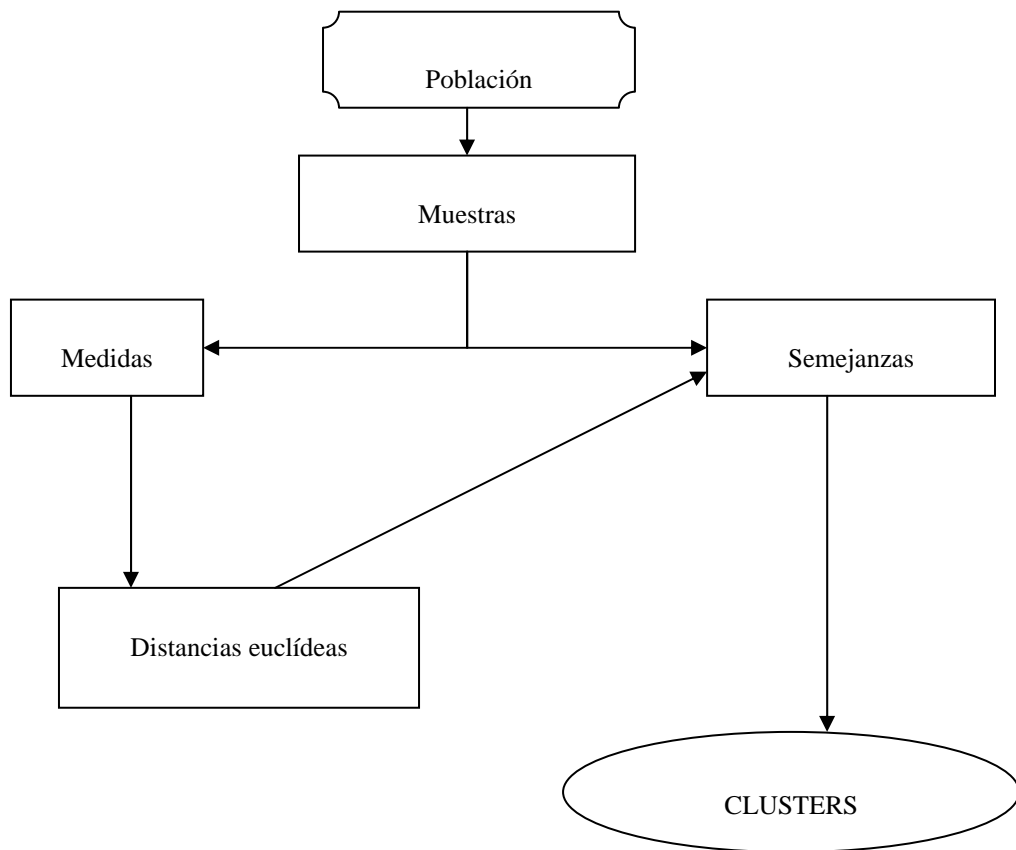


Figura 2.18. Esquema de proceso del análisis de clusters (Forcen, 1986).

Es posible clasificar grandes cantidades de datos a priori sin sentido en grupos manejables, lo que permite reducir los datos en subgrupos específicos. Sea cual sea la situación, la utilización del análisis de clusters se vuelve cada vez más compleja cuando se agregan más variables o incluyen conjuntos de datos con cierta intercorrelación entre si.

El análisis de clusters implica el uso de tres etapas de técnicas estadísticas: partición, interpretación y definición de un perfil.

- Participación. Durante esta etapa se toman las decisiones acerca de cómo medir los datos, los algoritmos que son los más adecuados para clasificar los datos, y el número de grupos que se formarán.
- Interpretación. Es la etapa central del análisis. Las hipótesis utilizadas para desarrollar los clusters se examinan y se les asignan un nombre o etiqueta que describe con precisión las características de cada grupo.
- Definición de un perfil. En esta etapa, se describen las características encontradas para cada grupo, proporcionando una explicación de cómo cada grupo difiere de los otros.

Los algoritmos más utilizados son jerárquicos y no jerárquicos. La construcción de estructuras jerárquicas se realiza mediante sistemas como los árboles, ya sea utilizando un proceso aglomerativo o divisivo. En el método de aglomeración, cada observación comienza a partir de su propio grupo y en pasos posteriores se combinan con nuevos grupos de agregados, lo que reduce el número de grupos en cada paso (Bisquerra, 1989).

Cuando el proceso de construcción del árbol se realiza mediante desagregación, es conocido como un método de división o K-Medios. Algoritmos no jerárquicos no implican estructuras con forma de árbol.

La determinación de cómo elegir el número de grupos no es un proceso definitivo. En general, las distancias entre los grupos en los pasos secuenciales ofrecen una guía. Por lo general, es mejor intentar varias soluciones para diferentes grupos y luego decidir entre las soluciones estudiadas.

Los seis métodos de agrupamiento jerárquico se definen a continuación.

- Nearest Neighbor. Este método encuentra las dos observaciones entre las que la distancia es más corta y las coloca en el primer grupo. Luego se encuentra la distancia más corta consecutiva y, o bien se une la tercera observación a los dos primeros para formar un grupo, o forma un nuevo grupo. Este proceso continúa hasta que todas las observaciones se encuentran en un clúster. Este método también se conoce como Enlace único.
- Furthest Neighbor. Este método utiliza la distancia máxima entre dos observaciones en un clúster. Todas las observaciones en un grupo están vinculadas entre sí en función de una distancia máxima o por alguna similitud mínima. Este método también se conoce como enlace completo.
- Centroide. En este método, el sistema de elección es la distancia entre las medias de dos grupos. Cada vez que se incorporan nuevas observaciones al grupo, se forman nuevos centroides.
- Mediana. Este método utiliza la distancia media de las observaciones de un cúmulo de observaciones. Este enfoque tiende a combinar los grupos que tienen diferencias pequeñas y pueden producir grupos que tienen la misma varianza
- Group Average. En este método, la distancia entre grupos se calcula como la distancia media entre todas las observaciones

en un grupo y la distancia media entre todas las observaciones con el otro grupo.

- Ward. En el método de Ward, la distancia entre los dos grupos es la suma de cuadrados entre los dos grupos. Este método combina las agrupaciones que tienen un pequeño número de observaciones, y tiende a producir grupos que tienen aproximadamente el mismo número de observaciones.

### 2.2.3.3. Aplicación de técnicas estadísticas multivariantes en la caracterización de vinos

La utilización de técnicas estadísticas multivariantes, en particular el análisis discriminante, para la caracterización de producto se ha empleado no solo en vinos sino también en otros productos como quesos (Alonso et al., 1987; Barile et al., 2006), tequila (Bowen y Zapata, 2009), aceite de oliva (Woodcock, et al., 2008), miel (Camiña et al., 2008; Hernandez et al., 2005), aguardiente de manzana (Mangas et al., 1998) y vinagre (Guerrero et al., 1994; Acosta-Artiles, et al., 1993; Galvez et al., 1995).

En el ámbito concreto de la caracterización de vinos y mostos se ha publicado también numerosa bibliografía. Existen trabajos publicados sobre diferenciación entre rosados y claretes (González-Raurich et al., 1985), sobre diferenciación de vinos blancos del Rin y el Mosela (Kwan y Kowalski, 1980), vinos monovarietales de Pinot noir de diferentes regiones vitícolas (Kwan et al., 1979), vinos blancos venecianos (Scarponi et al., 1981) y del Piemonte (Forina et al., 1986). En el caso del vino se encuentran en la bibliografía consultada tres grandes líneas de investigación en lo que concierne a su caracterización. Por un lado, la que se orienta a la caracterización de un determinado tipo de vino en función de las variedades de uva que lo componen. En esta línea de investigación se pueden destacar, entre otros, la clasificación de los vinos de Bobal, Malvasia y Verdejo de la DO Madeira (Portugal) realizado por Câmara et al. (2007), estudios de caracterización de vinos producidos con la variedad Riesling en diferentes áreas geográficas (Fischer et al., 1999; Douglas et al., 2001), caracterización de vinos obtenidos en base a Tempranillo y Graciano y sus mezclas en diversas DO españolas (García-Marino et al., 2011), las clasificaciones de vinos monovarietales de Syrah de diversas regiones de Australia (Riovanto et al., 2011), la clasificación de monovarietales de Sauvignon blanc argentinos (Azcarate et al., 2013), así como el estudio sobre vinos monovarietales de Mencia gallegos (NogeroI-Pato et al., 2009), por citar solo alguno de los estudios más recientes.

La segunda línea de investigación se centra en el empleo de estas herramientas estadísticas para la determinación de las diferencias cualitativas de los vinos de idénticas variedades según diferentes técnicas de vinificación.

En este grupo se encuentran estudios sobre las diferencias de vinos criados en barrica o macerados con fragmentos de roble (Franco et al., 2005, 2008; Ortega-Heras et al., 2008a,b; Martínez et al., 2008). Destacar también los trabajos realizados por Noriega y Casp (2007) sobre características aromáticas de vinos tintos jóvenes de la DO Navarra, donde mediante el empleo de funciones discriminantes consiguen clasificar un porcentaje superior al 96 % según la edad de los vinos jóvenes analizados, o los estudios de caracterización de vinos del sur de España realizados por Panenque et al. (2010), así como el estudio de discriminación de vinos australianos obtenidos en base a uva de cultivo ecológico o tradicional (Cozzolino et al., 2009). García-Marino et al. (2011) utilizaron un grupo de parámetros en base a familias de polifenoles, un grupo de vinos elaborados "ad-oc" con Graciano y Tempranillo en diferentes proporciones y obtuvieron porcentajes de muestras correctamente clasificadas superiores al 90% mediante la aplicación de técnicas de funciones discriminantes. Una variación de este enfoque queda representada por los trabajos de García-Jares et al. (1993), que utilizaron los parámetros de color CIELab para estudiar las mezclas en la producción de vino rosado de ciertas zonas de Francia con resultados sin embargo no significativos.

La tercera vía de estudio sería el análisis de la influencia del "terroir" sobre los vinos obtenidos en estas áreas delimitadas (González et al., 2009; Álvarez et al., 2003; Alexandre et al., 2001b; Morlat, 1989; Morlat et al., 2001; Santos et al., 2004) donde se pretende obtener sistemas de diferenciación para vinos producidos dentro de zonas concretas. Este es el caso de del estudio realizado por González-Centeno et al. (2010) en la Islas Baleares, donde se utiliza el análisis de componentes principales para diferenciar de manera satisfactoria las cuatro zonas incluidas en el estudio. Otros trabajos realizados con este enfoque son los de White et al. (2009) sobre el impacto de diferentes "terroirs" de California y otros estados americanos, Frias et al. (2003), sobre vinos canarios, o De Andres et al. (2007) sobre el efecto de diferentes "terroirs" catalanes en el vino obtenido. Con la técnica del análisis de componentes principales junto a un número reducido de parámetros analizados Riovanto et al. (2011) caracterizaron vinos monovarietales de Syrah de diferentes regiones australianas con porcentajes de clasificación correcta del 74%. Pérez-Magariño et al. (2002) publicaron un estudio sobre la clasificación de vinos rosados en función de su DO de procedencia donde en base a la utilización de un número reducido de parámetros (concretamente 19) y el empleo de la técnica de análisis discriminante se obtuvo un porcentaje global de clasificación correcta del 98,8% y de predicción global del 97,3%. Estos resultados pueden considerarse satisfactorios y aceptables, y las variables seleccionadas pueden ser útiles para diferenciar estos vinos por su origen. Estudios realizados por la EVE de Reus (Elorduy et al, 2011) han utilizado la técnica del análisis estadístico multivariante para la caracterización de "terroirs" de la DOQ Priorat con resultados de asignación

correctas a las zonas propuestas de entre el 70 y el 100 % de las muestras analizadas.

Una yuxtaposición de dos de estas líneas de investigación es el estudio de Forcen (1989), donde se combina la caracterización de las variedades Manto negro, Callet y Fogones con su origen geográfico dentro de la isla de Mallorca, obteniendo resultados de asignación correctos cercanos al 90% en el caso de diferenciación entre variedades y superiores al 70% en el caso de diferenciación entre zonas.

Todos estos estudios destacan la importancia que presentan las técnicas estadísticas multivariantes en la caracterización de vinos. Así, en los últimos años se detecta un interés creciente del sector vitivinícola en disponer de modelos analíticos que permitan la caracterización fenólica de los vinos para tipificar de forma objetiva los vinos de cada zona. La obtención de estos modelos mediante técnicas estadísticas multivariantes supone una herramienta importante para mantener la calidad y el prestigio de los vinos de cada DO. Además, el R(CE) 607/2009 fija como una de sus condiciones "sine qua non" para el reconocimiento de una DO la definición de un vínculo entre una calidad, reputación u otras características específicas y su vinculación con su origen geográfico (Art. 7, R(CE) 607/2009 de la Comisión). Prueba de ello es el interés que presentan los Consejos Reguladores de algunas Denominaciones de Origen de Cataluña en poder caracterizar de una forma rápida, sencilla y objetiva el potencial fenólico de los vinos.





### **3. OBJETIVOS**



### 3. OBJETIVOS

El objetivo de la presente tesis es obtener una herramienta de fácil acceso para los Consejos Reguladores de tres DO de la provincia de Tarragona que les permita caracterizar los vinos obtenidos de diversas variedades y zonas presentando al público consumidor una diferenciación real en base a los productos que efectivamente se encuentran en el mercado. La herramienta propuesta se basará en los análisis rutinarios para calificar los vinos por parte de las DO.

Para alcanzar este objetivo de tipo general se proponen unos objetivos parciales que de manera sucinta se concretan en:

- generar una amplia base de datos de cada una de las DO estudiadas como base analítica de este estudio y de futuros estudios de caracterización de sus vinos.
- caracterizar los vinos de tres DO con el fin de defender sus características intrínsecas comparadas con las producciones de otras áreas de producción (caracterización inter-DO).
- caracterizar los vinos de las diferentes subzonas de producción de una DO (caracterización intra-DO)
- distinguir tipologías específicas de vinos concretos elaborados con variedades autóctonas de una subzona de una DO (caracterización intra-DO)

La base de datos generada de cada DO participante servirá también como base analítica de futuros estudios de caracterización de sus vinos en función de los diversos procesos de elaboración, de las diferentes subzonas de sus respectivos territorios, de los diferentes “coupages” posibles o de las puntuaciones obtenidas por los vinos sometidos a calificación en los paneles de cata de las DO.



## **4. MATERIALES Y MÉTODOS**



## 4. MATERIALES Y MÉTODOS

### 4.1. Planificación experimental

El estudio emprendido desde la Estación de Viticultura y Enología de Reus, dependiente del INCAVI y por el Consejo regulador de la DOQ Priorat, de la DO Tarragona y de la DO Conca de Barberà se enmarca dentro de las prerogativas que los Consejos Reguladores tienen a la hora de defender, proteger e impulsar la valoración de los vinos producidos en su territorio. Con este fin, las DO de Tarragona y Conca de Barberà así como la DOQ Priorat formalizaron un convenio de colaboración con el INCAVI para la realización de este trabajo.

El programa de trabajo se inició una vez evaluados los primeros resultados obtenidos de la caracterización polifenólica de los vinos que se presentaban a calificación por parte de las bodegas de cada DO adherida al los convenios de I+D firmados con el INCAVI. El trabajo se puede considerar pues iniciado el año 2001 y finalizado el 2013 con la redacción de esta tesis.

La figura 4.1 presenta el plan de trabajo experimental seguido en la presente tesis. Como se puede observar, el trabajo se inicia con la selección de parámetros a utilizar para la caracterización de vinos y la realización de los análisis de los parámetros seleccionados para las muestras escogidas de las DO participantes. A partir de estos análisis se han llevado a cabo tres casos de estudio. En el primero de ellos se realiza una caracterización inter-DO de los vinos de las DO Tarragona, DO Conca de Barberà y DOQ Priorat. El segundo caso de estudio consiste en una caracterización intra-DO en la que se clasifican los vinos de la DOQ Priorat por subzonas (“vi de vila”), mientras que el tercer caso de estudio consiste en la diferenciación de vinos de la DO Tarragona en base a la combinación de su área geográfica de procedencia (municipio de Rodonyà y alrededores) y a su composición varietal (monovarietales de Sumoll o no). Utilizando el mismo modelo estadístico para los tres casos se han obtenido diferentes funciones discriminantes para cada uno de los casos sometidos a estudio.

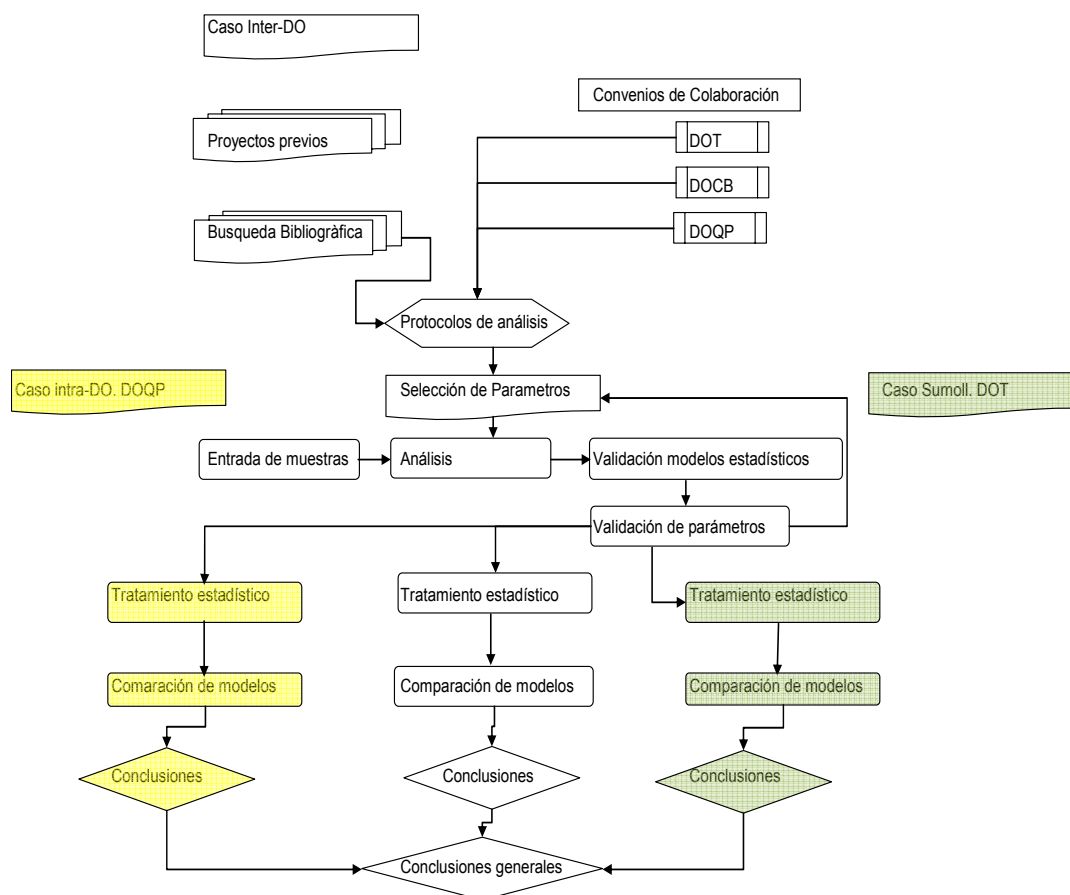


Figura 4.1. Diagrama general del plan de trabajo

## **4.2. Materia prima**

La población analizada son los vinos que a lo largo de cinco campañas, de la 2001/02 a la 2005/06, se han presentado al proceso de calificación por parte de los comités de cata de los tres Consejos Reguladores estudiados.

A lo largo de estas cinco campañas se han realizado las analíticas que se describen a continuación sobre la totalidad de las muestras de vino tinto sometidas a controles de calidad por parte de las bodegas que forman parte de las tres DO. El proceso de calificación de las diferentes partidas de vino sometidas a calificación está regulado por el R(CE)491/2009, el R(CE)607/2009, el R(CE) 606/2009, la ley 15/2002 de la Generalitat de Catalunya, el Decreto 474/2004 de desarrollo de la ley y los respectivos Reglamentos de cada DO.

Se ha optado también por no tener en consideración la cosecha de obtención de la uva debido a que los procesos de calificación de las partidas de vino



impiden conocer, en razón del carácter anónimo de las muestras analizadas, el año de cosecha de las uvas, ya que los vinos analizados están somitidos a diferentes procesos de crianza y envejecimiento. Adicionalmente, se desprecia el efecto de la climatología anual como variable independiente dentro del análisis, englobando este efecto como parte sustancial del "terroir" de cada área de producción.

El procedimiento para la toma de muestras de calificación en vigor durante el período estudiado es el siguiente:

- El elaborador interesado en la calificación de un lote de vino solicita su calificación a los servicios técnicos de la DO de la que forma parte.
- Un inspector del CR de la DO se desplaza a la bodega y realiza una toma de muestra de la partida, obteniéndose 5 botellas por cada muestra, que se recogen, lacran y reflejan en su correspondiente acta.
- Una de las botellas se presenta para la realización de las analíticas oficiales en las instalaciones de la Estación de Viticultura y Enología de Reus. Es esta botella, presentada por los servicios de inspección de cada DO y referenciada con un código de muestreo que preserve su anonimato, la que se somete a las analíticas adicionales que se presentan en este trabajo.
- Si la muestra analizada se encuentra dentro de los límites fijados para los parámetros analizados se somete a un análisis organoléptico mediante un panel de cata formado por expertos de la DO. Superados ambos exámenes se procede a calificar como "apta" o "no apta" la partida sometida a control.

El método escogido para la selección de muestras presenta la ventaja de que se someten a análisis la totalidad de los vinos tintos de cada DO que posteriormente llegan al mercado de consumo final. Igualmente, proporciona un elevado número de muestras y éstas a su vez representan perfectamente la realidad productiva de cada DO al alcance del consumidor. Pero, por el contrario, no permite discriminar según las variedades de uva utilizadas, ya que la gran mayoría de los vinos son "coupatges" de diferentes variedades, ni por métodos de elaboración y/o crianza.

El número de muestras totales y su adscripción a cada una de las DO se presentan en la tabla 4.1. Es en razón de la aplicación del método descrito de calificación de partidas de vino que se explica la divergencia en el número de muestras recogido en cada DO. La DOQ Priorat tiene adscritas más de 90 bodegas embotelladoras, de las cuales la mayoría producen menos de 100.000 botellas por campaña, divididas entre 2 ó 3 referencias por bodega, mientras que las otras dos DO no sobrepasan la veintena de bodegas con envasado final, con un número de referencias similar aunque con lotes de producción mucho más grandes. El número total de elaboradores de vinos es de 54 en la DO Tarragona y de 24 en la DO Conca de Barberà, pero de éstas

solo una parte embotella el vino producido, por lo que el número final de muestras presentadas a calificación es mucho menor que el que cabría esperar en relación con el total de bodegas inscritas en los registros de las DO.

Tabla 4.1. Muestras y asignación territorial

DO	Nº muestras analizadas
Tarragona	130
Priorat	792
Conca de Barberà	217
TOTAL	<b>1139</b>

En la figura 2.4 ya se ha presentado la delimitación territorial de las DO estudiadas.

### **4.3. Métodos analíticos**

Se escogieron aquellos parámetros que dieron mayor información sobre los aspectos tecnológicos que tienen incidencia en la calidad del vino en base a análisis previos realizados en la Estación de Viticultura y Enología de Reus. Dichos análisis consistieron mayoritariamente en técnicas espectrofotométricas, sencillas y económicas. Se buscaron índices que reflejaran los siguientes aspectos:

- Cuantificación de polifenoles totales
- El color del vino
- Potencial y estado de crianza del vino

A continuación se detallan las determinaciones analíticas utilizadas y con qué finalidad se han escogido estos parámetros. En la tabla 4.2 se resumen estas determinaciones.

Tabla 4.2. Parámetros analizados, abreviaturas y unidades.

Grupo de análisis	Nombre	Abreviatura	Unidades
Compuestos fenólicos totales	Índice de polifenoles totales (Absorbancia a 280)	IPT	
	Índice de Folin-Ciocalteu	IFC	
	Polifenoles Totales	PFT	mg ácido gálico /L
	Ortodihidroxifenoles	ODHF	mg catequinas /L
Compuestos flavonoides	catequinas	CAT	mg/L
	Índice DMACH	IDM	
	Taninos	TAN	g taninos /L
	Antocianos libres	ANL	mg malvidina /L
	Antocianos totales	ANT	mg malvidina /L
Capacidad de crianza	Índice Gelatina	IGEL	%
	Índice Clorhídrico	IHCL	%
	Índice etanol	IET	%
Color	Absorbancias a 620, 520 y 420	A620, A520, A420	Ua
	Intensidad O.I.V.	IC	Ua
	Tonalidad	TON	
	Parámetros CieLab	a, b, L, H, S, C	
	Compuestos flavonoides	FLV	mg de ácido gálico/L
	no flavonoides	NFLV	mg de ácido gálico/L
	Antocianinas totales	ACIT	mg diglucósido malvidina /L
	Antocianinas coloreadas	ANCO	mg diglucósido malvidina /L
Control de Calidad	Grado alcohólico	GAV	% (v/v)
	pH	pH	
	Acidez volátil	AV	g ác. acético /L
	Acidez total	AT	g ác. tartárico /L
	Sulfuroso total	SO <sub>2</sub>	mg SO <sub>2</sub> /L

#### 4.3.1. Índice de polifenoles totales (IPT)

Se trata de una determinación espectral de los compuestos fenólicos totales por medición de la absorbancia del vino a 280 nm (UV) según el método de Ribéreau-Gayon et al. (1972) (Reglamento CEE núm. 2676/90 de la Comisión de 17 de septiembre de 1990 sobre métodos oficiales de determinación de compuestos del vino). El valor es más elevado cuanto mayor es la cantidad de polifenoles, proporcionando también información sobre la potencialidad del color y de crianza.

Este método cuantitativo espectrofotométrico permite obtener un índice de polifenoles totales por la medida de la absorbancia del vino a 280 nm porque

el anillo bencénico característico de los compuestos polifenólicos tiene su máximo de absorbancia en esta longitud de onda (Fukumoto et al., 1.999).

Las analíticas se han realizado mediante un espectrofotómetro Perkin-Elmer UV/VIS Lambda 25 (Perkin Elmer Inc., EEUU), con cubetas espectrofotométricas de cuarzo de 1cm de paso de luz y micro-pipetas de volumen variable: 5-50 µL, 50-200 µL, 100-1000 µL y 1000-5000 µL.

La determinación de IPT se realiza según el procedimiento descrito en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Determinación de IPT.

Pipetear respetando el orden (µL)	Tubo A
Vino original diluido 1:50 en agua desionizada	250
*Leer las absorbancias a 280 nm en una cubeta de 1cm.	

Para calcular el IPT la muestra de vino diluida 50 veces en agua desionizada se introduce en la cubeta de cuarzo y se realiza la lectura directa de la absorbancia a 280 nm ( $A_A$ ) utilizando como blanco agua desionizada ( $A_B$ ). El valor obtenido de IPT se expresa según la ecuación 4.1 en UA y con tres decimales.

$$IPT = (A_A - A_B) \cdot 50 \quad (4.1)$$

#### **4.3.2. Antocianos totales (ANT), antocianos libres (ANL), antocianinas coloreadas (ANCO) y antocianinas totales (ACIT)**

El color rojo del vino es debido a polímeros rojos, a los antocianos ionizados (que son una parte de los antocianos libres) y también debido a reacciones de co-pigmentación de los antocianos libres con otros compuestos fenólicos. En enología se entiende por antocianos totales como la suma de las antocianinas totales y de los polímeros de color rojo o copolímeros antocianidina-catequina. Las antocianinas totales corresponden a la suma de las antocianinas coloreadas (catión flavilium o forma  $A^+$ ) y las no coloreadas.

Los antocianos totales se determinan espectrofotométricamente después de acidificar la muestra según la metodología propuesta por Niketic-Aleksic y

Hrazdina (1972). La concentración de antocianos totales disminuye en un vino envejecido o de crianza, debido a reacciones de precipitación. Este método cuantitativo espectrofotométrico se fundamenta en los estudios de Zoecklin et al. (1995), que son transposiciones de las metódicas de Sudraud y Somers.

Las analíticas se han realizado mediante un espectrofotómetro Perkin-Elmer UV/VIS Lambda 25; con cubetas espectrofotométricas de cuarzo de 1cm de paso de luz y micropipetas de volumen variable: 5-50  $\mu\text{L}$ , 50-200  $\mu\text{L}$ , 100-1000  $\mu\text{L}$  y 1000-5000  $\mu\text{L}$ . Como reactivos se utilizaron: agua desionizada, metabisulfito de sodio (Merck, Alemania), disolución de metabisulfito de sodio al 20% y ácido clorhídrico 1M (Panreac, España). El patrón de referencia escogido fue la malvidina-3-O-glucósido clorhídrica (Extrasynthese, Francia). El análisis se realiza según el procedimiento presentado en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Determinación de ANT, ANL, ANCO y ACIT

<b>Pipetear respetando el orden (<math>\mu\text{L}</math>)</b>	Cubeta A	Cubeta B
Vino	20	0
Agua desionizada	0	20
HCl 1M	1980	1980
Leer absorbancia 520 nm con cubeta de 1 cm	$A_A$	$A_B$
Diferencia de absorbancias) $\Delta A_1 = A_A - A_B$		
<b>Pipetear respetando el orden (<math>\mu\text{L}</math>)</b>	Cubeta A	Cubeta B
Vino	2000	0
Agua desionizada	0	2000
Solución acetaldehído 10%	20	20
Leer absorbancia 520 nm con cubeta de 1 cm	$A_G$	$A_H$
(Diferencia de absorbancias) $\Delta A_4 = A_G - A_H$		
<b>Pipetear respetando el orden (<math>\mu\text{L}</math>)</b>	Cubeta C	Cubeta D
Solución de metabisulfito de sodio al 20%	30	30
Vino	2000	0

Agua desionizada	0	2000
Leer absorbancia 520 nm con cubeta de 1 cm	$A_C$	$A_D$
Diferencia de absorbancias $\Delta A_2 = A_C - A_D$		
<b>Pipetear respetando el orden (<math>\mu\text{L}</math>)</b>	Cubeta E	Cubeta F
Vino	500	0
Agua desionizada	0	500
Leer absorbancia 520 nm con cubeta de 1 cm	$A_E$	$A_F$
Diferencia de absorbancias $\Delta A_3 = A_E - A_F$		

Para los antocianos totales (ANT) el resultado se ha expresado sin decimales en mg/L de malvidina-3-O-glucósido y se calcula substituyendo la diferencia de absorbancia  $\Delta A_1$  en la ecuación siguiente:

$$ANT = 1890 \cdot \Delta A_1 \quad (4.2)$$

Para las antocianinas totales (ACIT) el resultado se expresa sin decimales en mg/L de malvidina-3-O-glucósido y se obtiene substituyendo la diferencia de absorbancia  $\Delta A_2$  en la ecuación siguiente:

$$ACIT = ANT - (319,7 \times \Delta A_2) \quad (4.3)$$

Para las antocianinas coloreadas (ANCO) el resultado se expresa sin decimales en mg/L de malvidina-3-O-glucósido y se calcula substituyendo las diferencias de absorbancias  $\Delta A_3$  y  $\Delta A_2$  en la ecuación siguiente:

$$ANCO = 189 \cdot (\Delta A_3 - \Delta A_2) \quad (4.4)$$

Los Antocianos libres (ANL) se determinan igualmente por espectrofotometría, el resultado se expresa sin decimales en mg/L de malvidina-3-O-glucósido y se calcula según la expresión 4.5.

$$ANL = (\Delta A_3 - \Delta A_2) / \Delta A_4 \quad (4.5)$$

### 4.3.3. Parámetros Cielab, Intensidad colorante (IC), Tonalidad (TON) y absorbancias a 420, 520 y 620 nm (A420, A520 y A620)

Para la determinación del color de las muestras de vino analizadas se utilizó un método espectrofotométrico que permite el cálculo de componentes tricromáticos X, Y, Z y de las coordenadas tricromáticas necesarias para la especificación del color en los términos fijados por la "Commission Internationale de l'Eclairage" (CIE, 1976) en el espacio CIELab y las lecturas de absorbancia a 420, 520 y 620 nm para la definición del color (IC y TON) según el método usual de la UE (R(CE) 2676/90).

El sistema de color o espacio CIELab está constituido sobre la base de una representación cartesiana. Los ejes  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  son ortogonales. La coordenada  $L^*$  representa la posición sobre el eje de luminosidad ( $L^* = 0$  para el negro,  $L^* = 100$  para el incoloro), la coordenada  $a^*$  representa la posición sobre el eje rojo/verde ( $a^* > 0$  rojo,  $a^* < 0$  verde) y la coordenada  $b^*$  marca la posición en el eje amarillo/azul ( $b^* > 0$  amarillo,  $b^* < 0$  azul). Adicionalmente se definen tres parámetros más, que son la cromaticidad o croma (C), que es una magnitud adimensional, el tono (H) expresado en grados, y la saturación (S) adimensional, que se calculan según las ecuaciones siguientes:

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (4.6)$$

$$H^* = \text{tg}^{-1}(b^*/a^*) \quad (4.7)$$

$$S^* = C^*/L^* \quad (4.8)$$

Mediante este sistema (Bakker, Bridle y Timbrelake, 1986) se expresa el color en términos de magnitudes colorimétricas que se consideran como respuesta a un estímulo luminoso y se define con las coordenadas  $L^*$  (luminosidad),  $a^*$  (rojo) y  $b^*$  (amarillo). Los vinos tintos se agrupan en ocho grupos de color: rojo violáceo, púrpura, granate, cereza, rubí, teja, castaño y marrón.

También se puede obtener una definición colorimétrica de los vinos por la lectura directa de las absorbancias a 420, 520 y 620 y su expresión en forma de Intensidad (IC) y Tonalidad (TON) según las ecuaciones 4.9 y 4.10.

$$IC = A420 + A520 + A620 \quad (4.9)$$

$$TON = A420/A520 \quad (4.10)$$

Los resultados se obtienen mediante el empleo de un Espectrofotómetro PerKin Elmer modelo Lambda 25, dotado de los programas informáticos de tratamiento de datos “UV Winlab” y “Pecss”, utilizando cubetas espectrofotométricas de vidrio de 1 cm o 1 mm de paso de luz. Como patrones se han utilizado el patrón de vino blanco CRS (Panreac, España) y el patrón de referencia de vino tinto CRS (Panreac, España).

El procedimiento consiste en una lectura directa de la muestra colocada en cubetas de 1 cm; una vez realizadas las lecturas el programa informático retorna los valores CIELab:  $a^*$   $b^*$   $L^*$   $C^*$   $H^*$   $S^*$ . Igualmente se obtienen los parámetros A620, A520, A420, intensidad (IC) y tonalidad (TON). Todos los parámetros se expresan con dos decimales.

#### **4.3.4. Taninos (TAN)**

Los taninos del vino resultan de la polimerización de moléculas elementales de flavano-3-oles (catequina y esteroisómeros). El método de análisis se basa en la propiedad de estas moléculas, en medio ácido y caliente, de transformarse en la antocianina correspondiente dando el típico color rojo (Bate-Smith, 1966). Se aplica en muestras de mosto y vino, blanco, rosado y tinto.

Los flavano-3-oles son moléculas que se encuentran en forma de monómeros. En la uva se localizan básicamente en las pepitas. Las moléculas polimerizadas (taninos) presentan las características siguientes: son de color amarillo o marrón en función del grado de polimerización; a bajo peso molecular son ásperos pero se tornan astringentes a peso molecular moderado; precipitan en presencia de proteínas; son oxidables; y son reductores y protegen al vino de la oxidación; todas ellas precipitan en presencia de proteínas, son reductoras y protegen el vino frente a la oxidación.

El instrumental básico para la realización de este análisis es un Espectrofotómetro Perkin-Elmer UV/VIS Lambda 25, cubetas espectrofotométricas de cuarzo de 1cm de paso de luz y micropipetas de



volumen variable: 5-50  $\mu\text{L}$ , 50-200  $\mu\text{L}$ , 100-1000  $\mu\text{L}$  y 1000-5000  $\mu\text{L}$ . Los reactivos son: agua desionizada, ácido clorhídrico 37% (Panreac, España), 1-Butanol (Panreac, España) y sulfato de hierro III (Panreac, España). El análisis se realiza en las cubetas espectrofotométricas según el esquema de la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Proceso de análisis de TAN

Pipetear respetando el orden ( $\mu\text{L}$ )	Tubo A	Tubo B
Vino diluido (1:25)	1000	1000
<b>Solución HCl-butanol 50%</b>	3000	3000
Mezclar y dejar reaccionar a temperatura ambiente el tubo A y el tubo B en el baño de agua, durante 30 min.		
Leer absorbancia 550 nm en cubeta de 1 cm	$A_A$	$A_B$

La concentración de taninos (TAN) expresada en g/l se calcula a partir de la diferencia de absorbancia entre los dos tubos ( $A_B - A_A$ ) y la ecuación:

$$TAN = (A_B - A_A) \cdot 0.1736 \cdot \text{coeficiente de dilución} \quad (4.11)$$

#### 4.3.5 Fenoles flavonoides (FLV) y no flavonoides (NFLV)

La determinación según el método de Kramling y Singleton (1969) permite el fraccionamiento entre fenoles flavonoides y no flavonoides y es válida para vinos blancos, rosados y tintos. El método se basa en la reactividad del formaldehído en medio ácido. Este actúa de puente en la reacción de condensación entre dos moléculas de flavonoides, que precipitan quedando en solución los fenoles no flavonoides. Los compuestos fenólicos no flavonoides que quedan en el sobrenadante se analizan según el método de Folin-Ciocalteu, basado en la oxidación del grupo fenol de los compuestos fenólicos.

El instrumental básico para la realización de este análisis es un Espectrofotómetro Perkin-Elmer UV/VIS Lambda 25; balanza analítica, IE-001, cubetas espectrofotométricas de cuarzo de 1cm de paso de luz y micropipetas de volumen variable: 5-50  $\mu\text{L}$ , 50-200  $\mu\text{L}$ , 100-1000  $\mu\text{L}$  y 1000-5000  $\mu\text{L}$ .

Los reactivos utilizados son, agua desionizada, ácido clorhídrico 37%, (Panreac, España), formaldehído 37-38% (Panreac, España), reactivo de

fenol según Folin-Ciocalteu (Merck, Alemania), sodio carbonato anhidro (Panreac, España) y etanol absoluto (Panreac, España). Como patrón se ha utilizado ácido gálico (Sigma, USA).

La determinación se realiza en las cubetas espectrofotométricas de 1 cm de paso de luz según la tabla 4.6.

Tabla 4.6. Determinación de FLV y NFLV

<b>Pipetear respetando el orden (µL)</b>	Tubo A	
Vino	5000	
<b>Solución HCl 20%</b>	5000	
<b>Solución Formaldehído 0.8%</b>	2500	
Agitar, tapar y a las 24 horas centrifugar.		
<b>Determinación</b>		
<b>Pipetear respetando el orden (µL)</b>	Tubo A	Tubo B
Sobrenadante anterior	100	0
Vino original	0	40
Agua desionizada	20	20
<b>Solución HCl 20%</b>	0	40
Agua desionizada	4250	4250
Reactivo Folin-Ciocalteu	250	250
Solución Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	750	750
dejar reaccionar durante 2 horas		
Leer absorbancia 760 nm con cubeta de 1 cm	A <sub>A</sub>	A <sub>B</sub>

Para obtener la recta de calibración se procede con los patrones según la tabla 4.6, substituyendo el vino original por las soluciones patrón.

Para calcular la concentración de compuestos fenólicos no flavonoides se interpola en la recta de calibración la absorbancia del tubo A (fórmula 4.12). De la interpolación en la recta de la absorbancia del tubo B se obtiene la concentración de compuestos fenólicos totales (fórmula 4.13).

$$\text{NFLV (mg \acute{a}c. g\acute{a}lico/l)} = -8.891 + 1220 \cdot A_A \quad (4.12)$$

$$[\text{Compuestos fen\acute{o}licos totales}] \text{ mg \acute{a}cido g\acute{a}lico/L} = -8.891 + 1220 \cdot A_B \quad (4.13)$$

La concentración de compuestos fenólicos flavonoides se obtiene por diferencia de la concentración en compuestos fenólicos totales y compuestos no flavonoides.

$$\text{FLV (mg \acute{a}c. g\acute{a}lico/L)} = [\text{compuestos fen\acute{o}licos totales}] - [\text{NFLV}] \quad (4.14)$$

#### 4.3.6. Ortodihidroxfenoles (ODHF)

Los compuestos con estructura de orto-dihidroxfenoles (dos grupos hidroxilos en posición orto) son los principales substratos en las reacciones de oxidación que pueden producirse en todo tipo de vino. Las reacciones de oxidación pueden ser enzimáticas (debido a enzimas del tipo oxidasas) o no enzimáticas (por quinonas). Las primeras se dan básicamente en la uva y el mosto, los principales substratos son: hidroxicinamatos, 3-flavanoles y antocianinas. En todas las reacciones de oxidación los compuestos ortodihidroxfenólicos se transforman en quinonas y como consecuencia de la oxidación se forman productos de condensación entre quinonas y o-dihidroxfenoles con un color intenso que conducen al oscurecimiento del vino (Flancy et al., 1969). El método se basa en la interacción de las sustancias fenólicas orto-dihidroxiadas con el reactivo de Arnow.

El instrumental básico para la realización de este análisis es un Espectrofotómetro Perkin-Elmer UV/VIS Lambda 25, cubetas espectrofotométricas de cuarzo de 1cm de paso de luz y micropipetas de volumen variable: 5-50  $\mu\text{L}$ , 50-200  $\mu\text{L}$ , 100-1000  $\mu\text{L}$  y 1000-5000  $\mu\text{L}$ . Los reactivos principales utilizados son agua desionizada, ácido clorhídrico 37%, (HCl concentrado) (Panreac, España), etanol absoluto (Panreac, España), hidróxido sódico (Panreac, España), nitrito sódico (Panreac, España), molibdato sódico 2-hidrato (Panreac, España), y hidrato de catequina puro  $\approx$  98% (HPLC) (Fluka, USA). El análisis se realiza en las cubetas espectrofotométricas de 1 cm de paso de luz según se resume en la tabla 4.7.

Tabla 4.7. Determinación de ODHF.

Pipetear respetando el orden (µL)	Tubo A	Tubo B
Agua desionizada	500	500
Vino diluido 1:10	200	200
<b>Solución HCl 0.5N</b>	500	500
<b>Reactivo Arnow</b>	500	0
<i>Mezclar vigorosamente</i>	-	-
<b>Agua desionizada</b>	0	500
<b>Solución NaOH 1N</b>	500	500
<b>Agua desionizada</b>	2800	2800
<b>Leer absorbancia 500 nm con cubeta de 1 cm</b>	A <sub>A</sub>	A <sub>B</sub>

Los datos de absorbancia leídos se referirán a una recta de calibración que se obtiene de tratar las soluciones patrón según la tabla 4.7 substituyendo el vino por el patrón.

$$ODHF \text{ (mg catequina/L)} = 805,69 \cdot (A_A - A_B) - 1.720 \quad (4.15)$$

#### 4.3.7. Índice de gelatina (IGEL)

El índice de gelatina mide el grado de astringencia de un vino por adición de una proteína. Es una forma de comprobar como reaccionará el vino con las proteínas de la saliva. Cuanto mayor es el índice, el vino es más astringente. El proceso se basa en el control de taninos condensados antes y después de la adición de una cantidad de gelatina determinada medidos por diferencia de absorbancia entre dos mediciones.

Los taninos tienen la propiedad de precipitar en presencia de proteínas debido a la formación de enlaces por puente de hidrógeno. En función del incremento del tamaño molecular de los taninos se incrementa la facilidad de reacción con las proteínas, pero si el polímero está formado por 6 o más unidades de catequina (monómero) entonces dejan de ser astringentes y no

precipitan en presencia de proteínas ya que estos taninos forman una estructura helicoidal que dificulta la formación de los referidos puentes de hidrógeno.

El instrumental básico para la realización de este análisis es un Espectrofotómetro Perkin-Elmer UV/VIS Lambda 25; balanza analítica, IE-001, cubetas espectrofotométricas de cuarzo de 1 cm de paso de luz y micropipetas de volumen variable: 5-50  $\mu\text{L}$ , 50-200  $\mu\text{L}$ , 100-1000  $\mu\text{L}$  y 1000-5000  $\mu\text{L}$ .

Los reactivos utilizados en esta determinación son agua desionizada, gelatina blooms PRS-CODEX (Panreac, España) y etanol absoluto, (Panreac, España),

EL análisis se realiza en las cubetas espectrofotométricas de 1 cm de paso de luz. Se realiza una precipitación con gelatina en los tubos eppendorf de 1,5 mL haciendo borbotear durante 15 segundos nitrógeno líquido, se tapa y se dejar reaccionar 3 días a 4°C, posteriormente se centrifuga a 8000 rpm durante 5 min. La concentración de taninos del sobrenadante expresada en g/l se calcula a partir de la diferencia de absorbancia entre los dos tubos ( $A_B - A_A$ ) y la ecuación:

$$[\text{Taninos condensados sobrenadante}] \text{ g/L} = (A_B - A_A) \times 0.1736 \cdot \text{dilución} \quad (4.16)$$

El índice de gelatina o grado de astringencia del vino (IGEL) se calcula a partir de la concentración de taninos del vino original, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 4.2.4 y del sobrenadante según la ecuación:

$$\text{IGEL} = ((\text{TAN} - [\text{taninos sobrenadante}]) / \text{TAN}) \cdot 100 \quad (4.17)$$

#### 4.3.8. Índice de clorhídrico (IHCL)

Para la determinación del índice de clorhídrico (IHCL) se ha empleado la metodología descrita por Glories (1978). Esta metodología mide el grado de polimerización de los compuestos flavonoideos, en concreto de los taninos, mediante insolubilización de éstos en un medio ácido fuerte (HCl). Este índice es importante porque da información sobre el estado de evolución de un vino: cuanto más envejecimiento presenta el vino, mayor es el porcentaje de taninos condensados y, por tanto, presenta valores de este índice más elevados.

El instrumental básico para la realización de este análisis es un Espectrofotómetro Perkin-Elmer UV/VIS Lambda 25; balanza analítica, cubetas espectrofotométricas de cuarzo de 1 cm de paso de luz, micropipetas de volumen variable: 5-50 µL, 50-200 µL, 100-1000 µL y 1000-5000 µL y centrífuga para tubos eppendorf. Como reactivos se utilizan agua desionizada y ácido clorhídrico 37%, (HCl concentrado) (Panreac, España).

La determinación se realiza en las cubetas espectrofotométricas de cuarzo de 1 cm de paso de luz según el esquema presentado en la tabla 4.8.

Tabla 4.8. Determinación del IHCL

<b>Preparación</b>	Eppendorf
Vino	500
<b>HCl concentrado</b>	750
<b>Agua desionizada</b>	250

**Determinación a las 0h**

<b>Pipetear respetando el orden (µL)</b>	Tubo A
<b>Mezcla anterior</b>	100
<b>Agua desionizada</b>	2400
<b>leer absorbancia a 280 nm</b>	

**Determinación a las 7h**

<b>Centrifugar a 8000 rpm durante 5 min.</b>	
<b>Pipetear respetando el orden (µL)</b>	Tubo B
<b>Sobrenadante</b>	100
<b>Agua desionizada</b>	2400
<b>Mezclar y leer absorbancia a 280 nm</b>	

El cálculo del IHCL se realiza mediante la siguiente ecuación:

$$IHCL = ((A_{280_{tuboA}} - A_{280_{tuboB}}) / A_{280_{tuboA}}) \cdot 100 \quad (4.18)$$

#### 4.3.9. Índice de etanol (IET)

El índice de etanol (IET) determina el porcentaje de taninos combinados con polisacáridos aprovechando que en un medio fuertemente alcoholizado éstos precipitan (Glories, 1978). Este índice proporciona una orientación sobre determinadas características organolépticas ligadas a la sensación de “graso”. Aumenta con la edad del vino.

El instrumental básico para la realización de este análisis es un Espectrofotómetro Perkin-Elmer UV/VIS Lambda 25; balanza analítica, cubetas espectrofotométricas de cuarzo de 1cm de paso de luz, micropipetas de volumen variable: 5-50  $\mu\text{L}$ , 50-200  $\mu\text{L}$ , 100-1000  $\mu\text{L}$  y 1000-5000  $\mu\text{L}$  y centrífuga para tubos eppendorf. Los reactivos utilizados son agua desionizada y etanol absoluto (Panreac, España).

El análisis se realiza en las cubetas espectrofotométricas de cuarzo de 1 cm de paso de luz según el esquema presentado en la tabla 4.9.

Tabla 4.9. Determinación del IET

<b>Pipetear respetando el orden (<math>\mu\text{L}</math>)</b>	eppendorf
<b>Vino</b>	150
<b>Etanol absoluto</b>	1350
Determinación a les 0h	
<b>Pipetear respetando el orden (<math>\mu\text{L}</math>)</b>	Tubo A
<b>Mezcla anterior</b>	200
<b>Agua desionizada</b>	1800
<b>Leer absorbancia a 280 nm</b>	

#### Determinación a las 24h

<b>Centrifugar la mezcla a 8000 rpm durante 5 min.</b>	
<b>Pipetear respetando el orden (<math>\mu\text{L}</math>)</b>	Tubo B
<b>Sobrenadante</b>	200
<b>Agua desionizada</b>	1800
<b>leer absorbancia a 280 nm</b>	

El cálculo del IET se realiza mediante la siguiente fórmula:

$$IET = ((A280_{tuboA} - A280_{tuboB}) / A280_{tuboA}) \cdot 100 \quad (4.19)$$

#### 4.3.10. Índice de DMACH (IDM)

El índice DMACH es una medida del grado de polimerización de los compuestos flavonoides, en concreto de los flavano-3-oles. Se determinó según el método de Vivas et al. (1994). A mayor índice menor polimerización, cuanto más polimerizados están los flavano-3-oles menos astringentes son los vinos. En un vino joven los taninos aún no han polimerizado, mientras que en un vino envejecido el color amarillo evoluciona debido a la polimerización de los taninos.

El método (Vivas et al., 1994) se basa en la reacción en un medio fuertemente ácido, de las catequinas o de las moléculas condensadas con p-dimetilaminocinamaldehído (DMACH), obteniéndose un producto de coloración, la intensidad del cual depende del grado de polimerización de las moléculas.

Las determinaciones se han realizado con un espectrofotómetro Perkin-Elmer UV/VIS Lambda 25. Los reactivos para el análisis son; agua desionizada, ácido clorhídrico 37%, (HCl concentrado) (Panreac, España), etanol absoluto, (Panreac, España), metanol (Panreac, España), P-dimetilaminocinamaldehído, purum; ≥98% (HPLC) (Fluka, USA) y hidrato de catequina Catechin hydrate (Fluka, USA) .

Una vez diluida la muestra de vino tinto 20 veces (100 μL de vino más 1800 μL de agua desionizada), se realiza la determinación según se resume en la tabla 4.10.

Tabla 4.10. Determinación del índice de DMACH

Pipetear respetando el orden (μL)	Tubo A	Tubo B
Vino	1000	0
Solución DMACH	5000	5000
Agua desionizada	0	1000
Dejar reposar 10 min. Leer absorbancia 640 nm con cubeta de 1 cm	$A_A$	$A_B$



El cálculo de IDMACH se realiza mediante la siguiente fórmula:

$$IDM = (A_A - A_B) \cdot 20 \quad (4.20)$$

Realizando una recta patrón utilizando como patrones soluciones hidroalcohólicas de catequina de 0 a 25 mg/l i siguiendo el procedimiento según la tabla 4.10., substituyendo el vino por la solución patrón se obtiene la concentración de catequinas.

$$mg/L \text{ catequina} = (73,5608 \cdot A_A) - 5,1172 \quad (4.21)$$

#### 4.3.11. Catequinas (CAT)

El método para determinar su concentración se basa en la formación de un compuesto cromóforo rojo, por la reacción de los compuestos flavano-3-ol con vainillina, medible a la longitud de onda de 500 nm (Pompei y Peri, 1971).

El instrumental básico para la realización de este análisis es un Espectrofotómetro Perkin-Elmer UV/VIS Lambda 25; balanza analítica, cubetas espectrofotométricas de cuarzo de 1cm de paso de luz, micropipetas de volumen variable de 100-1000. Los reactivos utilizados son agua desionizada y etanol absoluto (Panreac, España), vainillina PRS-Codex (Panreac, España) y ácido clorhídrico 35% (Panreac, España). Los patrones utilizados son (+)-catequina hidratada (Fluka, USA) y disolución patrón de catequina de 400 mg/L.

Se realizan una serie de disoluciones patrón para la recta de calibración, a partir de la solución inicial de catequina de 400 mg/L y siguiendo el procedimiento descrito en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11. Realización de la recta de calibración para la determinación de CAT.

Punto calibración	Sol. patrón 400 mg/L mL	Alc. etílico mL	Concentración catequina mg/L
1	0.0	100.0	<b>0</b>
2	0.5	49.5	<b>4</b>
3	12.5	37.5	<b>100</b>
4	25.0	25.0	<b>200</b>
5	37.5	12.5	<b>300</b>
6	100.0	0.0	<b>400</b>

El análisis se realiza en las cubetas espectrofotométricas de 1 cm de paso de luz según las tablas 4.12 y 4.13.

Tabla 4.12. Realización de la recta de calibración

Pipetear respetando el orden	Cubeta A	Cubeta B
<b>L</b>		
Solución standard	0.5	0.0
Agua	0.0	0.5
Ácido clorhídrico 35%	1.0	1.0
Disolución de vainillina al 1%	0.5	0.5
Alcohol etílico de 96%	0.5	0.5
dejar reaccionar durante 30 min		
Leer absorbancia 500 nm en cubeta de 1 cm	$A_A$	$A_B$

Tabla 4.13. Realización lectura en la muestra de vino

Pipetear respetando el orden mL	Cubeta C	Cubeta D
Vino (en dilución 1/10 en agua desionizada)	0.5	0.5
Ácido clorhídrico 35%	1.0	1.0
Disolución de vainillina al 1%	0.5	0.0
Alcohol etílico de 96%	0.5	1.0
dejar reaccionar durante 30 min		
Leer absorbancia 500 nm en cubeta de 1 cm	$A_C$	$A_D$

La recta de calibración se construye a partir de la diferencia de las absorbancias de las cubetas A y B de los patrones ( $A_A - A_B$ ).

Para calcular la concentración de catequinas se interpola en la recta de calibración la diferencia entre las absorbancias de las cubetas C y D ( $A_C - A_D$ ), después de realizar la interpolación el resultado se multiplica por 10. El resultado se expresa en mg/L de catequinas, sin decimales.

#### 4.3.12. Índice de Folin-Ciocalteu (IFC) y Polifenoles totales (PFT)

El reactivo de Folin-Ciocalteu oxida la totalidad de los compuestos fenólicos en el vino. Este reactivo está formado por una mezcla de ácido fosfotúngstico,  $H_3PW_{12}O_{40}$ , y el ácido fosfomolibdico,  $H_3PMo_{12}O_{40}$ , que, después de la oxidación de los fenoles, se reduce a una mezcla de óxidos azules de tungsteno,  $W_8O_{23}$ , y molibdeno,  $Mo_8O_{23}$ . La coloración azul producida posee una absorción máxima en la región de 750 nm y es proporcional a la cantidad total de compuestos fenólicos originalmente presentes en el vino.

Las determinaciones se han realizado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer UV/VIS Lambda 25 (Perkin Elmer Inc., EEUU), con cubetas de lectura de cuarzo de 1cm de paso de luz. El reactivo de Folin-Ciocalteu está disponible comercialmente en una forma lista para su uso. Se emplea también carbonato de sodio anhidro,  $Na_2CO_3$  al 20% (m/v).

El procedimiento consiste en introducir en un matraz aforado de 100 mL y estrictamente en el orden siguiente:

- 1 mL de vino, previamente diluido 1/5
- 50 ml de agua destilada
- 5 ml de reactivo Folin-Ciocalteu
- 20 ml de solución de carbonato sódico
- Enrasar hasta 100 mL con agua destilada.

Se deja reposar 30 minutos para que se realice la reacción. A continuación se determina la absorbancia a 750 nm en una cubeta de cuarzo de 1cm con respecto a un blanco preparado con agua destilada en lugar del vino.

El resultado se expresa en la forma de un índice obtenido al multiplicar la absorbancia por 100 (ecuación 4.22).

$$IFC = A_{750} \cdot 100 \quad (4.22)$$

En base a una recta calibrada con patrones hidroalcohólicos de ácido gálico de 0 a 2400 mg/L y una vez realizado idéntico tratamiento de la muestra que

para el IFC se obtiene, mediante la ecuación 4.23 el valor de PFT. Este valor se expresa en mg de ácido gálico/L con tres decimales.

$$PFT \text{ (mg ácido gálico/L)} = 880 \cdot A750 - 41,060 \quad (4.23)$$

#### 4.3.13. Otros parámetros analíticos

Para completar el análisis se han incluido los parámetros de Grado alcohólico (GAV), Acidez volátil (AV), Acidez total (AT), Sulfuroso total (SO<sub>2</sub>) y pH. Todos ellos según los métodos oficiales publicados en el Reglamento CEE núm. 2676/90 de la Comisión de 17 de septiembre de 1990 sobre métodos oficiales de determinación de compuestos del vino.

##### 4.3.13.1. Grado alcohólico (GAV)

El grado alcohólico es uno de los parámetros más importantes del vino, ya que en la compra-venta mayorista una gran parte de los vinos se cotizan por su grado alcohólico. El agua tiene una densidad de 1,000 g/ml y el alcohol de 0,793 g/ml. Cuanto más alcohol tenga un vino más baja será su densidad, aunque se debe tener en cuenta que también intervienen otros componentes del vino como los ácidos, azúcares y los compuestos fenólicos que es necesario separar. Debido a esto para poder determinar el grado alcohólico se debe destilar el vino, (quedando como residuos sin destilar estos ácidos, azúcares y otros compuestos). En este destilado (solo alcohol y agua) se introduce un aerómetro calibrado en grados de alcohol, la lectura del cual nos da el grado del vino.

El grado alcohólico volumétrico adquirido es el número de litros de etanol y de sus homólogos (metanol, alcoholes superiores, 2,3-butanodiol) que contienen 100 L de vino, medidos ambos volúmenes a 20°C. Los aerómetros utilizados están graduados expresamente en porcentaje de alcohol en volumen y se conocen por alcoholímetros (MAPA, 1993).

Si la muestra contiene dióxido de carbono se elimina por agitación. La muestra a analizar debe iniciar el proceso a una temperatura de 20°C. En un matraz aforado, adicionar los 200 ml de vino. Adicionar aproximadamente 10 mL de suspensión de Ca(OH)<sub>2</sub> (100 g/L) para llevar el medio a pH básico. Agitar bien la suspensión de Ca(OH)<sub>2</sub> antes de medirla. Encajar bien el matraz de destilación con la columna de destilación. Recoger el destilado en el mismo matraz aforado utilizado para medir el vino

Se recoge como mínimo unas tres cuartas partes del volumen de vino inicial sin superar el enrase. Se deposita en la cámara termostatizada a 20°C para hacer la lectura a 20°C (R(CE) 2676/90, 1990).

Una vez el destilado esta estabilizado a 20°C se procede a la lectura en la cámara termostatizada a  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Se realiza la lectura de la temperatura del destilado, se introduce el alcoholómetro en la probeta que contiene el destilado dejando que se estabilice. La lectura se hace por la parte inferior del menisco (OIV, 2011).

El valor del grado alcohólico tiene que darse a  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Si en el momento de hacer la lectura la temperatura del destilado no está a 20°C se debe corregir el valor del grado alcohólico utilizando las tablas aprobadas por la OIV (OIV, 2011). El resultado se expresa en % v/v y con dos decimales, con una precisión de 0,05.

#### 4.3.13.2. Acidez total (AT)

La acidez total es la suma de los ácidos valorables a pH=7, añadiendo una solución alcalina valorada. El resultado se expresa normalmente en g/l de ácido tartárico ya que este es el ácido mayoritario en el vino. El dióxido de carbono y el dióxido de azufre no están incluidos en el valor expresado para la acidez total (R(CE) 2676/90).

Los ácidos más frecuentes en el vino son el tartárico, el málico y el láctico; los dos primeros provienen directamente de la uva y el último proviene de la fermentación maloláctica. Todos ellos tienen un papel importante desde el punto de vista organoléptico. Otros ácidos presentes en el vino de forma minoritaria son el cítrico, el acético, el glucónico, el ascórbico y el succínico.

El método consiste en una valoración ácido-base del vino utilizando NaOH 0,01M como solución valorante. La valoración se realiza con un titrador automatizado CRISON COMPACT TITRATOR (CRISON, España) dotado con un electrodo combinado de pH de diafragma esmerilado (Crison, España) para la detección del punto final de la valoración. Los reactivos utilizados son el hidróxido de sodio NaOH (Panreac, España) y el cloruro potásico (Panreac, España). Para la calibración del electrodo se utilizan soluciones tampón a pH 4 y pH 7 (Merck, Alemania).

Si la muestra contiene dióxido de carbono y/o cantidades importantes de dióxido de azufre estas se tienen que eliminar por agitación. La analítica se debe realizar lo más pronto posible una vez abierta la muestra. El aparato da directamente el resultado de la acidez total expresada en g/L de ácido tartárico con un decimal.

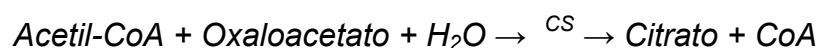
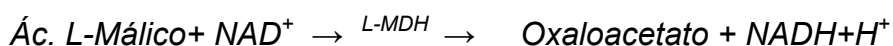
#### 4.3.13.3. Acidez volátil (AV)

La acidez volátil es el conjunto de ácidos de la serie acética que se encuentran en el vino, libres o combinados, formando sales. El mayoritario y más importante es el ácido acético.

La acidez volátil es un parámetro muy importante en el vino, es considerado un índice de sanidad. En la uva sana y en el mosto en principio no se detecta acidez volátil, esta se forma durante las fermentaciones alcohólica y maloláctica como producto secundario. La mayoría de alteraciones que se pueden producir en el vino van acompañadas de un aumento de este parámetro. Igualmente el picado acético es la alteración en la que se produce un mayor aumento, debido a que por la acción de las bacterias acéticas el alcohol se transforma en ácido acético como producto principal.

El método de análisis utilizado se basa en la determinación específica del ácido acético mediante reacciones catalizadas por enzimas. El ácido acético en presencia de AcetilCoA-sintetasa (ACS), adenosin-5'-trifosfato (ATP) y coenzima A (CoA) se transforma en Acetil-CoA (según la reacción 4.22). Este en presencia de citrato sintetasa (CS) y oxaloacetato se transforma en citrato.

El oxalo-acetato necesario para que se de esta reacción se obtiene por la reacción del ácido L-málico con adenin dinucleótido (NAD) en presencia de la enzima L-malato deshidrogenasa (L-MDH) (2), en esta reacción el NAD se reduce a NADH + H<sup>+</sup>. La medida espectrofotométrica a 340 nm de la cantidad de NAD que se reduce a NADH + H<sup>+</sup> da la cantidad de ácido acético presente en la muestra.



Se ha utilizado para la realización de este análisis un Analizador Multiparamétrico LISA 200 (TDI, España) con módulo distribuidor de reactivos y muestra y banco óptico con control de temperatura, filtros ópticos a 340, 405, 500, 540, 580 y 620 nm, lámpara halógena y linealidad de 0 a 3000 nm.

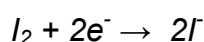
Todos aquellos resultados que estén dentro de la linealidad del método (hasta 1 g/L) serán aceptados. Los resultados se expresan en g/l de ácido acético, con 2 decimales.

#### 4.3.13.4. Sulfuroso total (SO<sub>2</sub>)

El SO<sub>2</sub> libre es la fracción constituida por las formas SO<sub>2</sub> gas, bisulfito (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y sulfito (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). El SO<sub>2</sub> total es la suma del SO<sub>2</sub> libre y el SO<sub>2</sub> combinado.

El SO<sub>2</sub> es el principal compuesto utilizado como conservante de mostos y vinos. Por una parte tiene propiedades antisépticas sobre levaduras y bacterias, y por otra tiene actividad antioxidante. Una vez añadido al vino en parte se encuentra en forma libre, fracción constituida por SO<sub>2</sub> gas, bisulfito (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y sulfito (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), y en parte en forma combinada con aldehídos, azúcares y taninos. A efectos prácticos el SO<sub>2</sub> libre es el que actúa como antiséptico, mientras que el SO<sub>2</sub> combinado constituye la reserva necesaria para la fracción libre. El equilibrio entre las dos formas está influenciado por la temperatura y el pH. La suma del SO<sub>2</sub> libre y el combinado da el SO<sub>2</sub> total.

El método se basa en el método de Ripper, consiste en una valoración redox con I<sub>2</sub> como reactivo valorante en medio ácido y con detección potenciométrica del punto final. Las reacciones que se producen son:



En el caso de las muestras con anhídrido carbónico será necesario eliminarlo por agitación. La analítica se tiene que realizar lo más pronto posible una vez abierta la muestra, en caso de no ser posible realizarla el mismo día guardar muestra en un recipiente lleno por un periodo máximo de 24 h (MAPA, 1993).

Las analíticas se han realizado con un valorador automatizado CRISON COMPACT TITRATOR, equipado con: torre de dosificación dotada de buretas y bombas, muestreador y soporte para electrodo y sonda de temperatura; electrodo indicador metálico de doble hilo de Pt (Crison, USA).

Para la determinación del SO<sub>2</sub> total el aparato añade primero NaOH 1 M mediante la bomba 1 a cada una de las muestras y realiza una cuenta atrás

de 10 minutos con la finalidad de liberar el SO<sub>2</sub> combinado. Una vez pasado el tiempo fijado añade del ácido sulfúrico 1/3 para acidificar el medio y después comienza la valoración con iodo 0,01 M. El SO<sub>2</sub> libre se analiza directamente sobre la muestra (OIV, 2011)

Algunas muestras de vino tinto dan problemas en esta determinación debido a la interferencia de los polifenoles. Estas interferencias se detectan por dar valores de SO<sub>2</sub> libre y total muy semejantes o bien valores de SO<sub>2</sub> total igual o inferior a 30 mg/L. En estos casos se realiza la determinación con el valorador ENO20 plus y una solución de yodato/yoduro. El resultado del SO<sub>2</sub> libre y el SO<sub>2</sub> total se expresa en mg/l sin decimales.

#### 4.3.13.5. pH

La medida del pH se basa en la diferencia de potencial entre dos electrodos sumergidos en el vino. Uno de estos electrodos tiene un potencial que es una función definida del pH del líquido, y el otro tiene un potencial fijo y conocido siendo por lo tanto el electrodo de referencia.

La lectura se realiza con un Titrador CRISON GLP 22 (CRISON, USA) calibrado en unidades de pH permitiendo medidas de +/- 0,05 unidades de pH. El aparato esta dotado de un electrodo combinado, mantenido en una solución saturada de cloruro de potasio (KCl 3M; Panreac, España)).

Se han utilizado soluciones tampón saturadas a pH 4 y pH 7 (Merk, España) para la calibración del electrodo. La puesta a cero se efectúa siempre al inicio de todo procedimiento de lectura siguiendo las indicaciones técnicas del aparato. La determinación se realiza sumergiendo el electrodo en el vino estando la temperatura comprendida entre 20 y 25 °C, lo más próxima posible 20 °C. La lectura se realiza directamente sobre la escala de valor de pH. El pH del vino se expresa con 2 decimales.





b)  $y_{i+1}$  (para  $i = 1, \dots, m$ ) sea la combinación lineal de  $x_1, \dots, x_p$  que proporciona la mayor discriminación posible entre grupos después de  $y_i$ , tal que  $\text{corr}(y_i + y_{i+1}) = 0$ .

Para la introducción de las variables clasificatorias relevantes en el modelo se utilizan los estadísticos F de Snedecor, comparando para cada variable las desviaciones de las medias para cada una de las DO consideradas frente a la media total dividido por las desviaciones respecto a la media intra-grupo. Cuanto más grande resulte F mejor discrimina la variable en cuestión (Gutierrez, 1994).

Igualmente y para comprobar el potencial de discriminación de cada conjunto de variables utilizadas se ha calculado la  $\lambda$  de Wilks, que toma valores entre 0 y 1. Si el valor obtenido se acerca a 0 las variables presentan un poder discriminante alto, mientras que cuanto más se aproxime a 1 su poder discriminante se verá reducido (Visauta y Martoni, 1998).

La selección de las variables discriminantes se ha realizado mediante un algoritmo de regresión por pasos que permite recalcular los valores obtenidos eliminando del conjunto de variables seleccionadas una de las previamente introducidas en un paso anterior o bien reintroduciendo alguna de las descartadas previamente. El procedimiento consiste en:

a) incluir la variable que presente el mayor valor aceptable según el criterio de entrada o selección

b) posteriormente se evalúa el criterio de selección para las variables no introducidas. Entre éstas se selecciona la variable que presente un mayor valor. Se examinan las variables introducidas según el criterio de salida y se examinan también las variables no seleccionadas; se excluyen o incluyen variables según cumplan los criterios de entrada y salida.

c) se itera el paso b hasta que ninguna variable más pueda ser seleccionada o eliminada.

El volumen resultante de los treinta y un análisis realizados a cada una de las 1.139 muestras, correspondientes a las campañas de 2001-02 a 2005-06, es de 35.309 valores.

## **5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en el presente estudio. Estos resultados se organizan, de acuerdo con el plan de trabajo propuesto, en dos partes: diferenciación inter-DO y diferenciación intra-DO.

Con el estudio sobre la diferenciación inter-DO se busca la caracterización y diferenciación de las tres DO estudiadas en base a los parámetros analizados. La obtención de porcentajes de asignación correcta de las muestras a su DO de procedencia indicará si el modelo se comporta satisfactoriamente.

El segundo apartado presenta los resultados de dos trabajos paralelos realizados con muestras de vino de las DOQP y DOT, que se han publicado con anterioridad. El estudio realizado para la DOQP consiste en una comprobación de la hipótesis de zonificación ("Vi de vila") presentada por su Consejo Regulador y que ha dado lugar a una normativa específica para diferenciar los vinos producidos con uva procedente de una única área geográfica. Este proceso acerca la estructura de la DOQP al sistema borgoñón de "vins de village".

Adicionalmente, se incluye también la aplicación completa del modelo estadístico escogido (introducción por pasos de los parámetros estudiados y validación cruzada) a las muestras de la DOQP y una comparativa de resultados si se realiza el análisis con el modelo resultante del estudio inter-DO, es decir, utilizando las 18 parámetros seleccionados en el modelo planteado para explicar las diferencias entre las diferentes DO al caso del "vi de Vila" de la DOQP.

El caso estudiado para la DOT se enmarca en un proyecto de caracterización y conocimiento de las cualidades enológicas de una variedad minoritaria y en recesión como es la Sumoll. En este estudio no se ha tenido en cuenta la totalidad de los parámetros analizados en los casos precedentes ya que el número de muestras total es muy inferior al de los dos casos anteriores y por lo tanto se consideró necesario reducir el número de parámetros a analizar. Aún así se mantienen los resultados obtenidos ya que no desvirtúan en absoluto los objetivos del presente trabajo y complementan la visión de las diferentes tipologías de vinos producidos con esta variedad en la DOT y las posibilidades de discriminación entre grupos del método propuesto.

Por las características particulares ya citadas del estudio financiado por la DOT sobre el Sumoll se hace imposible aplicar el modelo obtenido para la comparación inter-DO. Sin embargo, si que se aplicará la mecánica de introducción por pasos de los parámetros y la validación cruzada.

### **5.1. Diferenciación inter-DO**

Los resultados de este primer apartado se han obtenido en base a estudios de caracterización fenólica realizados por la EVE de Reus en el marco de los convenios de colaboración en I+D firmados con los Consejos Reguladores de las DO Conca de Barberà, DO Tarragona y DOQ Priorat. El número de muestras analizadas y su distribución entre las DO se ha presentado en la tabla 4.1.

Aunque descritos en el apartado 4.3.2.5, los parámetros ACIT y ANL se ha decidido no incluirlos en el análisis estadístico que se presenta a continuación debido a que la puesta a punto del método se realizó con el proyecto ya iniciado. Este hecho provocaba que se debieran descartar un gran número de muestras analizadas anteriormente sin tener en cuenta estos tres parámetros o bien recurrir a artificios estadísticos para completar los “valores perdidos” correspondientes a los valores ACIT y ANL de las muestras anteriores a su introducción en el estudio. Por otro lado, se ha considerado que la cantidad de parámetros y de valores incluidos en este estudio son suficientes y resultan “per se” altamente explicativos como para introducir tres parámetros con un número de resultados muy inferior al resto.

#### **5.1.1. Comparación de los valores medios de los parámetros**

Inicialmente se realizó una comparación entre los valores medios de cada uno de los parámetros analizados y para cada una de las DO en estudio, en relación con los valores medios de las otras DO. Las medias obtenidas y su significación estadística se presentan en las tablas 5.1.a y 5.1.b. Con el fin de evaluar si existían diferencias estadísticamente significativas entre las medias obtenidas para cada DO se aplicó la prueba t de Student para muestras independientes. Las diferencias estadísticamente significativas se señalan mediante letras a, b, c, según el siguiente criterio: (a) diferencias estadísticamente significativas entre las DOCB y DOQP (al 95%), (b) diferencias estadísticamente significativas entre las DOCB y DOT (al 95%) y (c) diferencias estadísticamente significativas entre las DOQP y DOT (al 95%).

Tabla 5.1.a Significación estadística, medias y desviación típica de los parámetros analizados. Caso de diferenciación inter-DO.

Estadísticos de grupo				
	DO	Sig. al 95%	Media	Desviación típica
IPT	DOCB		58,257	18,697
	DOQP		55,854	21,774
	DOT		51,219	23,994
IFC	DOCB	b	54,312	12,991
	DOQP	c	46,332	11,808
	DOT	bc	43,342	9,888
PFT	DOCB		2424,178	463,551
	DOQP		2028,260	411,622
	DOT		1810,163	370,753
ODHF	DOCB	ab	1186,011	353,409
	DOQP	a	946,080	227,815
	DOT	b	779,998	243,338
CAT	DOCB	ab	370	162
	DOQP	a	276	95
	DOT	b	295	102
ANT	DOCB	a	296	128
	DOQP	ac	183	92
	DOT	c	232	152
ANCO	DOCB	ab	62	25
	DOQP	a	32	14
	DOT	b	38	15
TAN	DOCB	b	3,06	1,39
	DOQP	c	2,85	1,26
	DOT	bc	2,64	1,01
FLV	DOCB		2180	473
	DOQP	c	1609	420
	DOT	c	1605	385
NFLV	DOCB	a	290	78
	DOQP	ac	299	97
	DOT	c	276	80
IGEL	DOCB		66,50	16,60
	DOQP	c	71,16	16,09
	DOT	c	67,04	27,38
IHCL	DOCB	ab	33,71	16,94
	DOQP	a	50,84	12,48
	DOT	b	39,98	13,69
IET	DOCB	b	26,20	13,71
	DOQP		36,02	13,32
	DOT	b	29,98	11,99
IDM	DOCB	ab	13,13	4,84
	DOQP	ac	10,11	3,47
	DOT	bc	10,98	4,01
A420	DOCB	a	4,78	1,39
	DOQP	ac	4,42	1,03
	DOT	c	3,99	1,25
A520	DOCB	ab	7,75	2,82
	DOQP	a	6,53	1,84
	DOT	b	5,84	2,12

Tabla 5.1.b Significación estadística, medias y Desviación típica de los parámetros analizados. Caso de diferenciación inter-DO (continuación).

Estadísticos de grupo				
	DO	Sig. al 95%	Media	Desviación típica
A620	DOCB	ab	1,76	0,78
	DOQP	a	1,46	0,45
	DOT	b	1,36	0,53
IC	DOCB	ab	14,30	4,69
	DOQP	a	12,44	3,25
	DOT	b	11,07	3,69
TON	DOCB	ab	0,64	0,11
	DOQP	a	0,69	0,09
	DOT	b	0,71	0,13
A	DOCB	ab	37,21	8,74
	DOQP	a	42,02	6,48
	DOT	b	42,44	7,66
B	DOCB		15,92	8,24
	DOQP		19,93	8,21
	DOT		21,56	8,33
L	DOCB		9,36	5,00
	DOQP	c	11,85	5,38
	DOT	c	13,46	6,61
C	DOCB	a	40,70	11,21
	DOQP	a	46,66	9,55
	DOT		47,79	10,20
H	DOCB	a	21,53	6,14
	DOQP	a	24,24	5,68
	DOT		25,46	5,88
S	DOCB	ab	5,06	1,40
	DOQP	a	4,45	1,46
	DOT	b	4,06	1,21
GAV	DOCB	b	13,43	0,77
	DOQP	c	14,53	0,68
	DOT	bc	12,96	0,96
pH	DOCB		3,63	0,17
	DOQP	c	3,44	0,15
	DOT	c	3,60	0,15
AV	DOCB	b	0,50	0,16
	DOQP		0,66	0,17
	DOT	b	0,57	0,20
AT	DOCB	ab	5,4	0,8
	DOQP	ac	5,6	0,6
	DOT	bc	5,3	0,8
SO2	DOCB	ab	54	25
	DOQP	a	74	36
	DOT	b	72	41



De los resultados presentados en las tablas 5.1.a y 5.1.b se desprende ya una primera categorización de los parámetros estudiados: un primer grupo que no presenta significación estadística comparando sus medias (IPT, PFT y B); un segundo grupo que presenta diferencias estadísticamente significativas en su comparación entre alguna de las DO (FLV, IGEL, IET, L, C, H. pH y AV); y, por fin, el resto de los parámetros que presentan un mejor comportamiento para explicar las diferencias entre los 3 grupos (IFC, ODHF, CAT, ANT, ANCO, TAN, NFLV, IHCL, IDM, A420, A520, A620, IC, TON, a, S, GAV, AT y SO<sub>2</sub>). Todos ellos, a excepción del SO<sub>2</sub> son parámetros que van muy ligados a la maduración de la uva, las características intrínsecas de cada variedad así como a la influencia del clima y del suelo.

Los parámetros IPT, PFT y IFC expresan, mediante diferentes procedimientos de análisis (apartado 4.3), el valor de polifenoles totales presentes en el vino. El método y los resultados resultan más robustos en el caso de IFC que para los otros dos.

En las figuras 5.1, 5.2, 5.4 y 5.5 se representan las comparaciones de los parámetros entre las DO estudiadas; para ello se han comparado las variaciones porcentuales entre las medias y no sus valores absolutos. De esta manera se ha asignado valor 100 a las medias de los parámetros analizados para la DOCB y se han representado las variaciones porcentuales de estos parámetros para las otras dos DO. La elección de la DOCB como base 100 es meramente instrumental, sin que ello presuponga ninguna consideración previa sobre los resultados obtenidos.

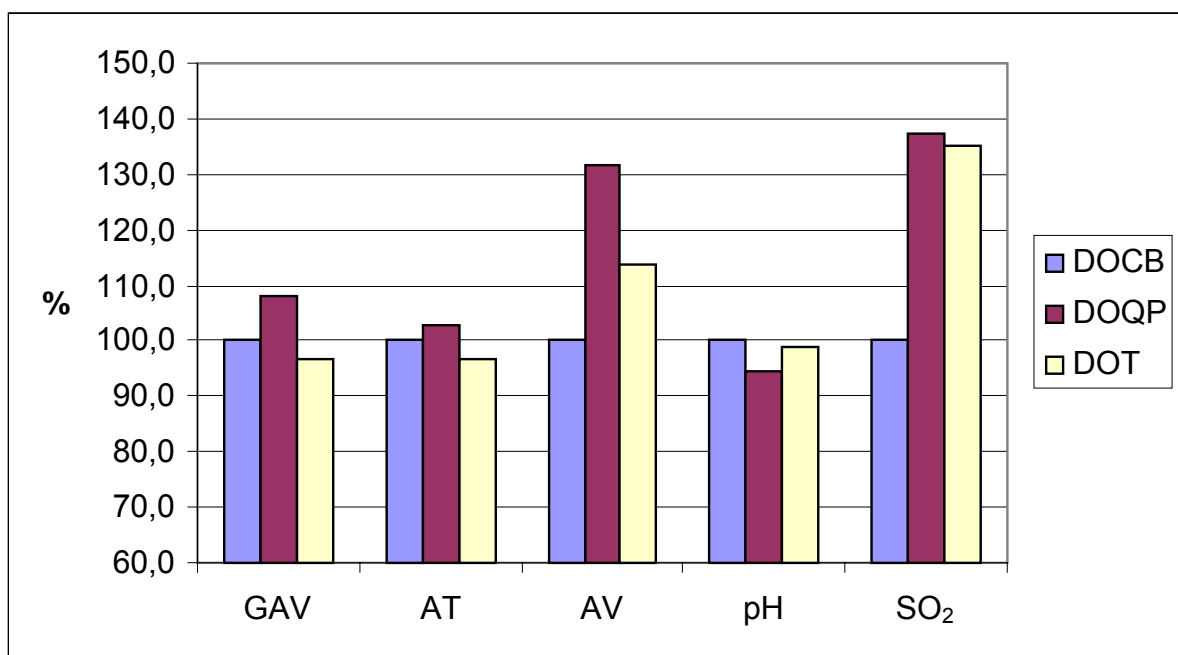


Figura 5.1. Diferencia porcentual entre las medias de cada DO respecto de los valores de DOCB. Parámetros GAV, AT, AV, pH y SO<sub>2</sub>. Caracterización inter-DO.

Como se observa en la figura 5.1 se aprecian diferencias significativas entre las tres DO en las medias del parámetro AV; este parámetro está fuertemente ligado tanto a los sistemas de elaboración de bodega como al proceso de crianza, por lo que parece razonable que la DOQP presente valores más elevados ya que la proporción de vinos de crianza y/o de guarda es muy superior que en las otras dos DO. En menor medida, esta diferencia en los procesos de crianza también se repite entre las DOT y DOCB, siendo esta última la que pone en el mercado un mayor número de vinos jóvenes sobre su total comercializado.

El segundo grupo de parámetros son GAV y pH que presentan escasas variaciones porcentuales entre las medias de las DO. Las diferencias en GAV vienen marcadas no solo por los condicionantes edafo-climáticos de cada zona sino también por la restricción reglamentaria aplicada por la DOQP de un mínimo de 13,5% vol. para calificar un vino tinto como apto. El valor del pH depende del abonado (aporte de K fundamentalmente), del grado de irrigación del suelo y del grado de madurez de la uva (Carbonneau et al., 2007), factores todos ellos relacionados básicamente con los condicionantes geográficos, lo que explica la variación de las medias de las DO.

Finalmente, las medias de SO<sub>2</sub> son muy similares entre si para las DOT y DOQP pero con una diferencia significativa con respecto a la DOCB. La adición de SO<sub>2</sub> es una práctica cultural no imputable directamente a las condiciones de producción de cada zona aunque la tipología de los vinos obtenidos, con preponderancia de vinos jóvenes en la DOCB, podría ser un indicativo de una menor necesidad de protección de estos por ser de consumo más inmediato.

En la figura 5.2 se presentan los resultados obtenidos referentes a la composición en los diferentes grupos de compuestos fenólicos que se pueden encontrar en el vino.

Los ODHF expresan la capacidad de oxidación presente en un vino, lo que explica el mayor valor de la media obtenida para la DOCB sobre las otras dos DO, ya que la mayor parte de los vinos que se comercializan en la DOCB son vinos jóvenes o con poca crianza, mientras que los resultados de la DOQP en parte podrían ser explicados por las características climáticas y varietales que otorgan a los vinos de esta DO un mayor potencial de envejecimiento. Una mayor presencia de CAT puede indicar mayores presiones de extracción y/o una maduración polifenólica de la uva menor, dando resultados acordes con las fechas de vendimia medias para cada DO, más tempranas en la DOCB, seguidas por la DOT y siendo las más tardías las de la DOQP.

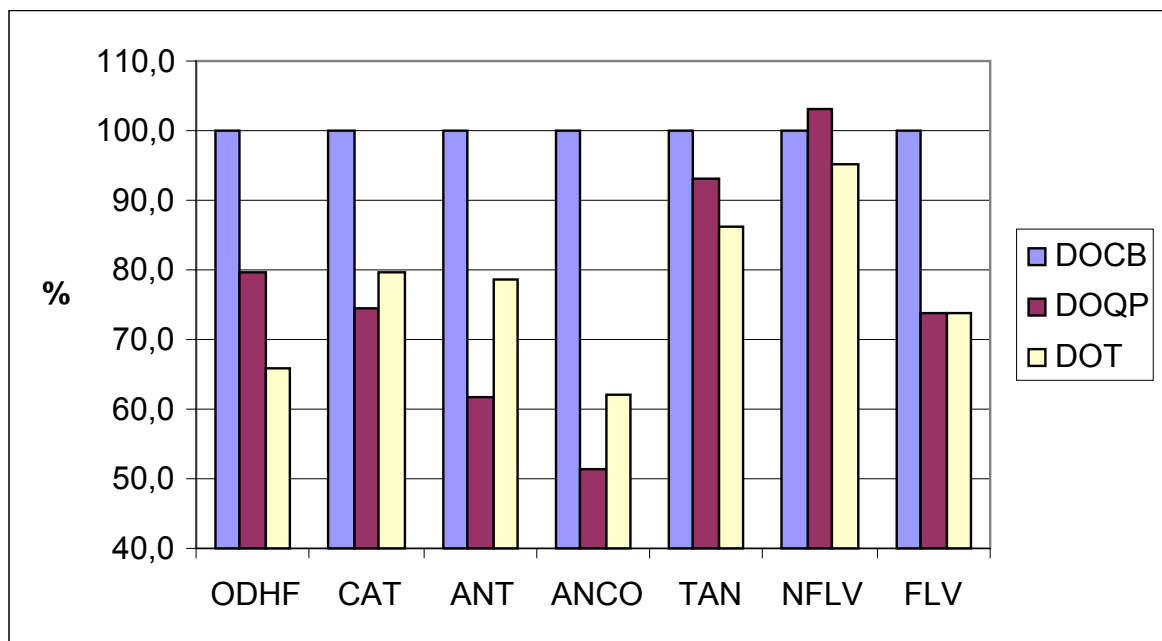


Figura 5.2 Diferencia porcentual entre las medias de cada DO respecto de los valores de DOCB. Parámetros ODFH, CAT, ANT, ANCO, TAN, NFLV y FLV.

Tanto ANT como ANCO son responsables del color rojo, disminuyendo en vinos con crianza. Estos resultados son acordes con las tipologías de vinos presentados a calificación, más jóvenes para la DOCB seguidos de la DOT y con mayor crianza para los vinos de la DOQP, donde los vinos de la DOQP presentan valores inferiores seguidos de los de la DOT y finalmente de los de la DOCB.

Los TAN sólo presentan diferencias estadísticamente significativas de sus medias entre la DOT y las otras dos DO, mientras que el comportamiento del parámetro FLV da lugar a una diferenciación de las DOT y DOQP frente a la DOCB.

Los parámetros ligados a las variedades de uva (AT, TAN, CAT, NFLV, FLV) presentan proporciones diferentes en función de la DO. Este hecho se explica por la diferente proporción varietal que cada DO presenta dentro de la superficie total viña presente en su territorio (tabla 5.2 y figura 5.3).

En la DOCB un 58% de toda la superficie plantada de vid tinta es de la variedad Trepapat (variedad autóctona de la DO), seguida por la Ull de Llebre (Tempranillo) con un 15,5%, y por la Cabernet sauvignon con el 11,8%. La

DOQP presenta una distribución de su superficie concentrada en dos variedades tradicionales: la Garnacha negra y el Samsó (Cariñena), con un 40,7 y un 34,5%, respectivamente; la tercera variedad presente por hectárea plantada es el Cabernet sauvignon con el 11,9%. Por último, la distribución superficial de la DOT está encabezada por la Ull de Llebre, con el 47,2%, seguida por la Merlot (17%) y la Cabernet sauvignon (9,8%).

Sin embargo, hay que señalar que la mayor parte de la producción de uva de la variedad Trepát de la DOCB se destina a la elaboración de vino espumoso rosado (DO Cava) por lo que las diferencias esperadas se atemperan entre la DOCB y la DOT.

Tabla 5.2. Superficie (ha) plantada por variedades y peso relativo sobre el total de cada DO. Caso diferenciación inter-DO. (INCAVI, 2011)

Variedad	DOCB		DOQP		DOT	
	ha	%	ha	%	ha	%
Cabernet sauvignon	103	11,8	180,5	11,9	137	9,6
Samsó	8	0,9	521,55	34,5	125,6	8,8
Garnacha negra	17	1,9	615,21	40,7	97,9	6,9
Merlot	74	8,4	66,8	4,4	242,3	17,0
Syrah	13	1,5	97,22	6,4	69,4	4,9
Ull de llebre	136	15,5			671,5	47,2
Sumoll negre					42,8	3,0
Trepát	509	58,1				
Otras tintas	16	1,8	31,33	2,1	35,5	2,5
<b>Total DO</b>	<b>876</b>	<b>100</b>	<b>1512,61</b>	<b>100</b>	<b>1422</b>	<b>100</b>

Si se representan gráficamente las variedades de uva predominantes en cada una de las DO (figura 5.3) se observa sin dificultad la diferente composición varietal del viñedo de cada DO, lo cual explica los diferentes valores medios de aquellos parámetros ligados a la variedad de uva citados anteriormente.

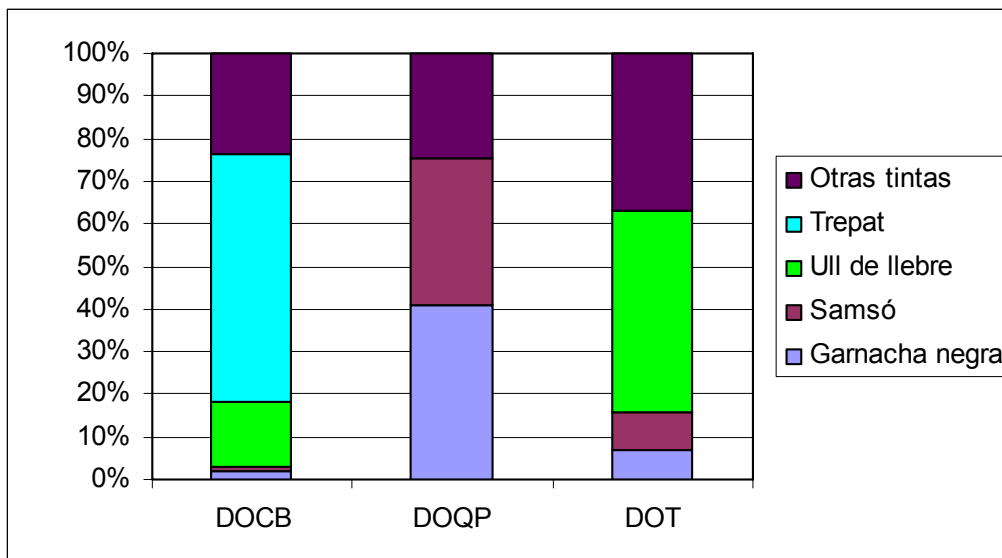


Figura 5.3. Composición porcentual por variedades de la superficie plantada en cada DO. Caso diferenciación inter-DO.

En la figura 5.4 se presentan los resultados de las diferencias porcentuales entre las medias de las tres DO para los índices de valoración de la complejidad de los vinos. El IFC es una medida de los polifenoles presentes en cada vino y sus resultados son parejos a los obtenidos para PFT e IPT, ya que son tres parámetros que pretenden valorar de maneras diferentes la totalidad de los polifenoles presentes en un vino. Sin embargo, y a diferencia de estos dos últimos, los resultados presentan una menor dispersión y por lo tanto mejora la significación estadística de los mismos (tabla 5.1).

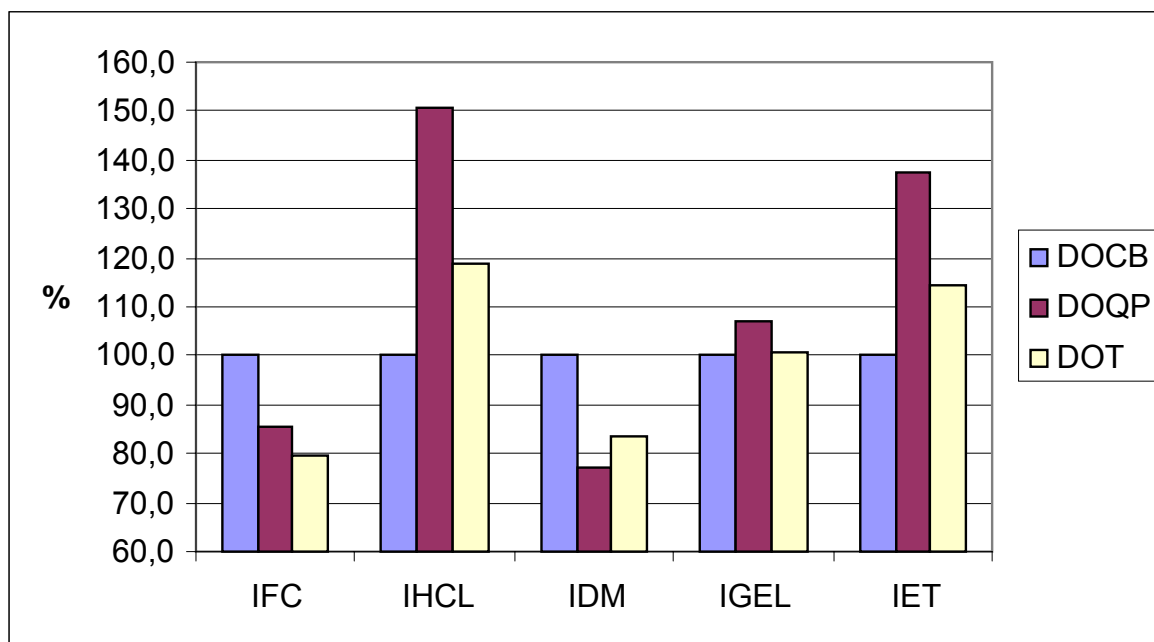


Figura 5.4 Diferencia porcentual entre las medias de cada DO respecto de los valores de DOCB. Parámetros IFC, IHCL, IDM, IGEL Y IET. Caso diferenciación inter-DO.

El IHCL es un estimador del grado de crianza de un vino, a mayor índice mayor crianza, dando lugar, como era de esperar, a valores superiores en la media de DOQP seguido por DOT y DOCB. El grado de polimerización de los compuestos flavonoides se visualiza a través del IDM (Harberston y Spayd, 2006), siendo este mayor cuanto menor es la polimerización (vinos más jóvenes).

La sensación de “graso” se valora a través del IET, siendo este superior cuanto mayor es el porcentaje de taninos combinados con polisacáridos. Este índice aumenta con la edad de los vinos analizados, dando como resultado que las medias de la DOQP sean superiores a las de la DOT y finalmente a las de la DOCB (figura 5.3).

Tanto en el caso del IHCL como para el IET los resultados responden a la tipología de los vinos de cada DO presentes en el mercado. La DOQP presenta vinos con periodos de crianza muy superiores a los de las otras dos DO. No hay que olvidar que la mayoría de los vinos de esta DO presentes en el mercado son los obtenidos con la uva de la cosecha de dos años atrás. Por el contrario, como ya se ha señalado con anterioridad, los vinos de la DOCB se comercializan, mayoritariamente, como vinos jóvenes o con poca crianza. En una situación intermedia se encuentran los vinos de la DOT.

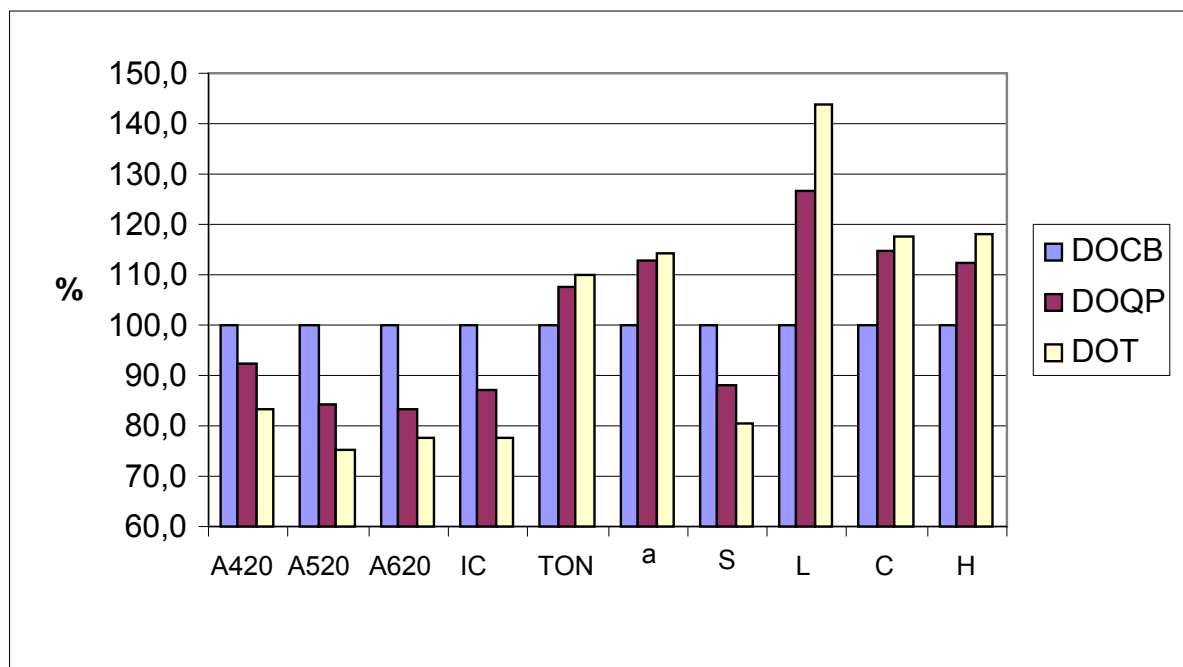


Figura 5.5. Diferencia porcentual entre las medias de cada DO respecto de los valores de DOCB. Parámetros A420, A520, A620, IC, TON, a, S, L, C y H. Caso diferenciación inter-DO.

Asimismo cabe destacar las diferencias significativas entre las medias de los tres grupos para la práctica totalidad de los parámetros relacionados con las medidas directas del color (tabla 5.1). Su representación gráfica (figura 5.5) pone de manifiesto estas diferencias, a excepción hecha de los parámetros que son funciones de otros y que presentan por tanto resultados menos significativos. Estos son TON, que es función de A420 y A520; C y H, que son función de las coordenadas CIELab a y b, S, a su vez función de las coordenadas CIELab a y L, y H que es función de las coordenadas a y b. Las lecturas directas de A420, A520 y A620 dan resultados que son coherentes a los obtenidos con los parámetros CAT, ANT y TAN, ya que ambos grupos de parámetros están básicamente en relación con los procesos de elaboración, disminuyendo sus valores absolutos en función del periodo de crianza al que se ven sometidos los vinos analizados, dando lugar a las diferencias observadas entre las medias de las tres DO.

El parámetro a, que representa la coordenada rojo/verde en el espacio CIELab, solo diferencia correctamente el grupo DOCB de los otros dos, pero no a las DOT y DOQP entre si. Esto podría ser debido a la diferente proporción varietal de los vinos de cada DO, sobre todo la presencia de la variedad Trepat en buena parte de los vinos de la DOCB, variedad que está completamente ausente en las otras dos DO. Los resultados obtenidos para el parámetro L (luminosidad) concuerdan con los resultados de IC y de A420, A520 y A620 anteriormente citados.

### **5.1.2. Análisis de funciones discriminantes inter-DO**

Para clasificar las muestras en función de la DO se aplicó la técnica del análisis de funciones discriminantes de acuerdo con la metodología descrita en el apartado 4.3.

Como paso previo a la obtención de la función discriminante se realizó la prueba M de Box que se basa en el cálculo de los determinantes de las matrices de covarianzas de cada grupo, aproximando el valor obtenido por una F de Snedecor (tabla 5.3). Si el p-valor es menor de 0,05 se rechaza la igualdad entre las matrices de covarianzas. Con esta prueba se pretende validar la condición necesaria para aplicar el análisis de funciones discriminantes, que es que el resultado de dicho test permita rechazar la hipótesis nula de que las matrices de covarianzas son iguales.

Tabla 5.3. Prueba de Box sobre igualdad de las matrices de covarianza. Resultados de la prueba. Caso diferenciación inter-DO.

M de Box		1891,336
F	Aprox.	5,324
	gl1	342
	gl2	513902,8
	p-valor (significación)	0,000

Como se comprueba, aplicando la prueba M de Box (tabla 5.3) el resultado obtenido presenta un p-valor menor que 0,05 por lo que se rechaza la hipótesis nula de que las matrices de covarianzas son iguales, condición necesaria para que se aplique el análisis discriminante mediante funciones canónicas.

#### 5.1.2.1. Introducción de parámetros "paso a paso".

Para restringir el número final de parámetros necesarios para la correcta clasificación de las muestras se aplicó el análisis "paso a paso", mediante el cual se introducen los parámetros uno a uno hasta que el modelo no mejora el porcentaje de asignación correcta de las muestras a sus grupos originales.

Los parámetros finalmente incluidos dentro del modelo fueron 18: GAV, ANCO, ODHF, pH, NFLV, FLV, SO<sub>2</sub>, AV, AT, IHCL, ANT, PFT, IFC, a, b, CAT, TAN y TON, citados según el orden en que se han ido introduciendo en el modelo. En el anexo 1.1 se presentan los 18 pasos seguidos para la inclusión de los mismos, el nivel de tolerancia, la significación de F y la  $\lambda$  de Wilks.

Con este sistema se confirma el valor explicativo de los parámetros GAV, ANCO, ODHF, pH, NFLV, FLV, SO<sub>2</sub>, AV, AT, IHCL, ANT, IFC, a, CAT, TAN y TON que ya resultaban estadísticamente significativos en la comparación entre medias de las DO (tabla 5.1). Asimismo, aparecen dos parámetros no considerados anteriormente, PFT y b, y desaparecen los parámetros de lectura directa de las absorbancias (A420, A520 y A620).

Es interesante señalar como dos parámetros ligados directamente a los procesos de elaboración, AV y SO<sub>2</sub>, vuelven a estar presentes entre los que resultan explicativos del modelo. Esto indica que los procedimientos de



elaboración también difieren ligeramente entre las tres DO, dando peso a la variable humana de la definición de "Terroir".

En cada uno de los pasos se introduce el parámetro que minimiza la  $\lambda$  de Wilks global, ya que es un estadístico que mide el poder discriminante de un conjunto de parámetros determinado, tomando valores entre 0, cuando las funciones discriminantes clasifican correctamente todos los casos, y 1 cuando el porcentaje de acierto es nulo. La significación máxima de F para entrar en el modelo es de 0,05 y la mínima para que un parámetro sea excluido es de 0,10. El resumen de esta iteración se presenta en la tabla 5.4.

Tabla 5.4. Resumen de parámetros introducidos en el modelo de funciones discriminantes.  $\lambda$  de Wilks, F de Snedecor y significación estadística (Sig. F) para cada parámetro introducido. Introducción de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO.

Paso	Parámetro Introducido	$\lambda$	F	Sig. F
1	GAV	0,565	451,403	0,000
2	ANCO	0,418	319,771	0,000
3	ODHF	0,362	258,378	0,000
4	pH	0,319	225,308	0,000
5	NFLV	0,309	186,378	0,000
6	FLV	0,292	164,994	0,000
7	SO <sub>2</sub>	0,283	146,163	0,000
8	AV	0,277	131,063	0,000
9	AT	0,271	119,224	0,000
10	IHCL	0,265	109,477	0,000
11	ANT	0,261	100,911	0,000
12	PFT	0,258	93,758	0,000
13	IFC	0,252	88,306	0,000
14	a	0,249	82,977	0,000
15	b	0,244	78,978	0,000
16	CAT	0,242	74,562	0,000
17	TAN	0,240	70,841	0,000
18	TON	0,238	67,371	0,000

Si se resumen los 18 pasos efectuados (tabla 5.4) en el proceso se puede observar como la  $\lambda$  de Wilks toma valores progresivamente decrecientes, de 0,565 en el paso 1 a 0,238 en el paso 18, indicando la mejora del poder discriminante del conjunto de parámetros seleccionados.

De igual manera, en el anexo 1.2 se presentan los resultados obtenidos para los parámetros descartados.

De entre los parámetros no seleccionados hay un grupo (IC, C, H y S) que a priori ya se podían descartar, puesto que todos ellos son funciones de otros parámetros incluidos en el modelo. Así, IC es el sumatorio de las A420, A520 y A620, C y H son transformaciones matemáticas de las coordenadas CIELab a y b, y S lo es a su vez de las coordenadas b y L.

En la tabla 5.5 se presenta un resumen de los autovalores y de la  $\lambda$  de Wilks para las funciones discriminantes obtenidas por el método. El autovalor es el cociente entre la variación debida a las diferencias entre los grupos (medida mediante la suma de cuadrados inter-grupo) y la variación que se da dentro de cada grupo (medida mediante la suma de cuadrados intra-grupo). Cuanto mayor sea ese autovalor mayor será la capacidad explicativa de la función analizada. Como puede observarse, la función 1 explica el 75,2% de la varianza mientras que el otro 24,8% queda explicado por la función 2.

Tabla 5.5. Resumen de las funciones canónicas discriminantes. Autovalores de las funciones discriminantes. Introducción de parámetros “paso a paso”. Caso diferenciación inter-DO.

Función	Autovalor	% de varianza	% acumulado
1	1,6970	75,2	75,2
2	0,559	24,8	100,0

Los coeficientes asignados a cada parámetro dentro de cada una de las dos funciones discriminantes canónicas se presentan en la tabla 5.6. El valor absoluto asignado a cada coeficiente en cada una de las dos funciones discriminantes indica el peso que cada parámetro tiene en la función discriminante. En este caso, para la función 1 las variables más representativas son a (-0,703) y GAV (0,626). Para la función 2 son ODFH (0,511), NFLV (0,463) y PFT (0,462).

Tabla 5.6. Coeficientes estandarizados de las funciones discriminantes canónicas. Introducción de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO.

	Función	
	1	2
ANT	-0,083	-0,270
ANCO	0,474	0,439
TAN	0,139	0,100
IHCL	-0,219	-0,172
TON	-0,034	-0,173
a	-0,703	0,148
b	0,589	-0,064
GAV	-0,626	0,458
AV	-0,190	-0,131
SO <sub>2</sub>	-0,159	-0,274
AT	0,263	-0,048
pH	0,586	-0,029
IFC	0,151	-0,271
PFT	-0,193	0,462
FLV	0,335	0,197
NFLV	0,123	0,463
ODHF	-0,017	0,511

Cada una de las tres DO estudiadas, DOCB, DOQP y DOT, se puede agrupar en torno a un punto, centroide, definido por unas coordenadas según las dos funciones discriminantes utilizadas en el análisis (Tabla 5.7).

Tabla 5.7. Coordenadas de los centroides de los grupos para las dos funciones discriminantes. Introducción de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO.

ZONA	Función	
	1	2
DOCB	2,553	1,392
DOQP	-0,861	0,120
DOT	1,431	-1,266

El resultado final de esta clasificación puede visualizarse mediante un gráfico con dos ejes ortogonales, representando en ellos cada una de las dos funciones discriminantes (figura 5.6). En esta representación las áreas ocupadas por las muestras de cada DO se encuentran bastante bien definidas, siendo la DOQP la que presenta una mayor concentración en torno a su centroide (señalado en la figura con un "3"), seguida por la DOCB (con su centroide señalado con un "1") y finalmente la DOT (con su centroide señalado con un "4") que es la más dispersa. Resaltar que la DOQP es, a su vez, la que aportaba el número de muestras más alto en el estudio, lo que

explica que el efecto "terroir" sea más evidente para esa DO en comparación con las otras dos.

Los mismos resultados se recogen en la tabla 5.8 en forma numérica. Si se realiza una asignación de muestras a los grupos previstos se consigue un acierto del 90,5% para la totalidad de las muestras, destacando el 97,9% de clasificación correcta de los vinos analizados de la DOQP, seguidos por el 76,6% de aciertos en las de la DOCB y finalizando con el 73,6% de las muestras de la DOT.

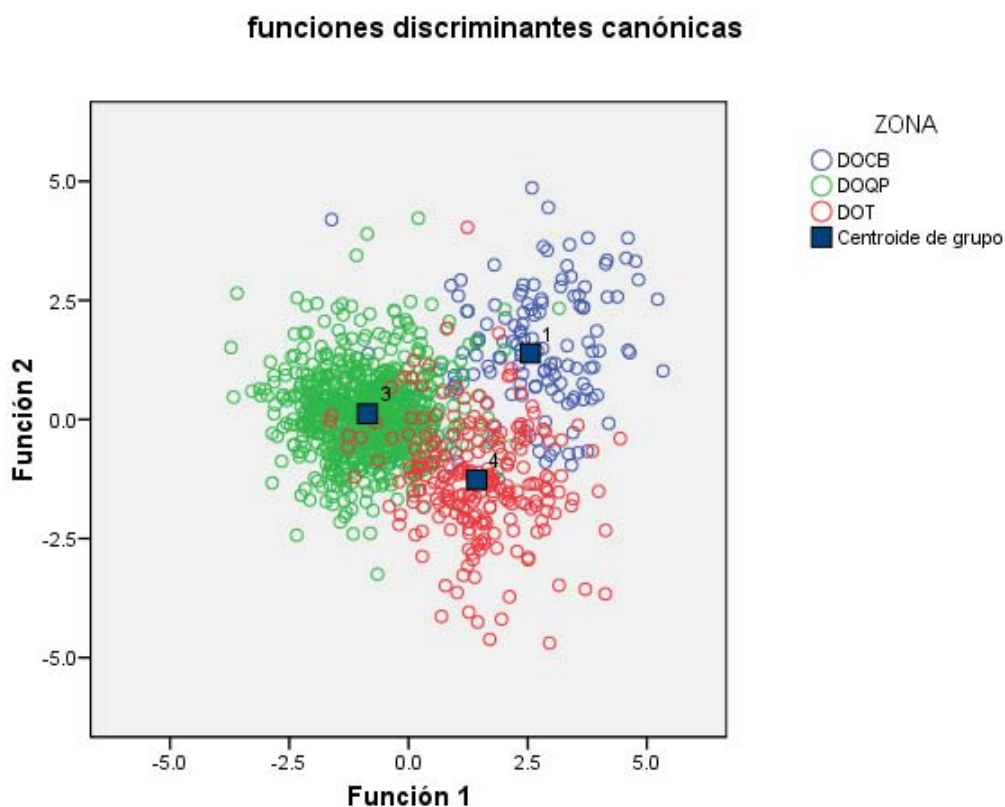


Figura 5.6. Gráfica de funciones discriminantes canónicas. Introducción de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO.

Para reforzar la robustez del análisis se realizó también una validación cruzada. En la validación cruzada cada muestra se clasifica mediante las funciones derivadas a partir del resto de las muestras analizadas. Es decir, se obtiene el modelo excluyendo una muestra en concreto y posteriormente se clasifica esta en función del modelo obtenido, iterando el proceso para la totalidad de muestras estudiadas. Con esa condición más restrictiva, los porcentajes de clasificación correcta de las muestras se reducen ligeramente, pasando de una clasificación correcta del 90,5% de las muestras agrupadas

originales a un 89,9 % aplicando la técnica de la validación cruzada (tabla 5.8), si bien hay que señalar que se mantienen en valores muy elevados. La DO con una clasificación correcta de sus muestras más elevada es la DOQP con el 97,4%, seguida por la DOCB con el 75,2% y, finalmente, la DOT con el 73,2 % de las muestras clasificadas correctamente. La diferencia de resultados entre la validación original y la cruzada del porcentaje de acierto para el grupo de pertenencia pronosticado es poco significativa, variando entre el +1,4% de la DOCB, el +0,5% de la DOQP y el +0,4% de la DOT. Por lo tanto, se considera demostrada la validez del modelo de funciones discriminantes y los resultados para el caso de caracterización inter-DO.

Tabla 5.8. Resultados de la clasificación. Introducción de los parámetros "paso a paso". 18 parámetros en el modelo. Caso diferenciación inter-DO.

	DO	Grupo de pertenencia pronosticado			Total	
		DOCB	DOQP	DOT		
Original	Recuento	DOCB	108	16	17	141
		DOQP	7	785	10	802
		DOT	11	50	170	231
	%	DOCB	76,6	11,3	12,1	100
		DOQP	0,9	97,9	1,2	100
		DOT	4,8	21,6	73,6	100
Validación cruzada	Recuento	DOCB	106	18	17	141
		DOQP	8	781	13	802
		DOT	11	51	169	231
	%	DOCB	75,2	12,8	12,1	100
		DOQP	1,0	97,4	1,6	100
		DOT	4,8	22,1	73,2	100

5.1.2.2. Introducción de la totalidad de los parámetros analizados en el modelo.

Cabe preguntarse por el resultado de la clasificación de haber utilizado la totalidad de los parámetros analizados en este estudio. Como es de esperar, el resultado es prácticamente idéntico al presentado anteriormente. De las dos funciones canónicas obtenidas la primera explica el 75% de la varianza y la segunda el 25 % (tabla 5.9), resultados prácticamente idénticos a los obtenidos con la introducción de parámetros "paso a paso" (tabla 5.5).

Tabla 5.9. Autovalores y porcentaje de la varianza para las funciones canónicas. Introducción de la totalidad de los parámetros. 30 parámetros. Caso diferenciación inter-DO.

Función	Autovalor	% de varianza	% acumulado
1	1,737	75,0	75,0
2	0,580	25,0	100,0

Los coeficientes asignados a cada parámetro, para cada función discriminante, se presentan en la tabla 5.10. En este caso los parámetros con mayor peso en la función 1 son a (0,782), GAV (0,603) y pH (0,582). Mientras que en la función 2 destacan OHDF (0,512), GAV (0,477) y PFT (0,472).

Tabla 5.10. Coeficientes estandarizados de las funciones discriminantes canónicas. Introducción de la totalidad de los parámetros. 30 parámetros. Caso diferenciación inter-DO.

	Función	
	1	2
IPT	-0,081	-0,080
ANT	-0,075	-0,263
ANCO	0,501	0,438
TAN	0,192	0,183
IDM	0,013	-0,015
CAT	-0,149	-0,070
IGEL	-0,031	-0,119
IHCL	-0,232	-0,175
IET	0,086	0,070
A420	-0,432	-0,430
A520	0,517	0,075
A620	0,012	0,012
IC	-0,153	0,287
TON	0,166	-0,022
a	-0,782	0,064
b	0,480	-0,183
L	-0,029	-0,164
C	0,095	0,215
H	-0,024	0,129
S	-0,069	0,076
GAV	-0,603	0,477
AV	-0,184	-0,131
SO <sub>2</sub>	-0,169	-0,267
AT	0,267	-0,048
pH	0,582	-0,033
IFC	0,154	-0,259
PFT	-0,178	0,472
FLV	0,327	0,184
NFLV	0,125	0,451
ODHF	0,000	0,512

Las coordenadas de representación de los centroides de cada DO se presentan en la tabla 5.11. De igual manera que para el caso de introducción de parámetros "paso a paso", en la figura 5.7 estos centroides se representan con un 1 para la DOCB, un 3 para la DOQP y un 4 para la DOT.

Tabla 5.11. Coordenadas de los centroides de las 3 DO. Introducción de la totalidad de los parámetros. 30 parámetros. Caso diferenciación inter-DO.

ZONA	Función	
	1	2
DOCB	2,612	1,400
DOQP	-0,869	0,128
DOT	1,421	-1,299

La inclusión de los 30 parámetros estudiados da como resultado gráfico el presentado en la figura 5.7. Puede apreciarse que es muy semejante al de la figura 5.6. La concentración de las muestras de la DOQP en torno a su centroide es muy superior a la de las otras dos DO, teniendo en cuenta la diferencia en el número de muestras finalmente analizadas que, como se indicó anteriormente, resulta muy superior en el caso de la DOQP.

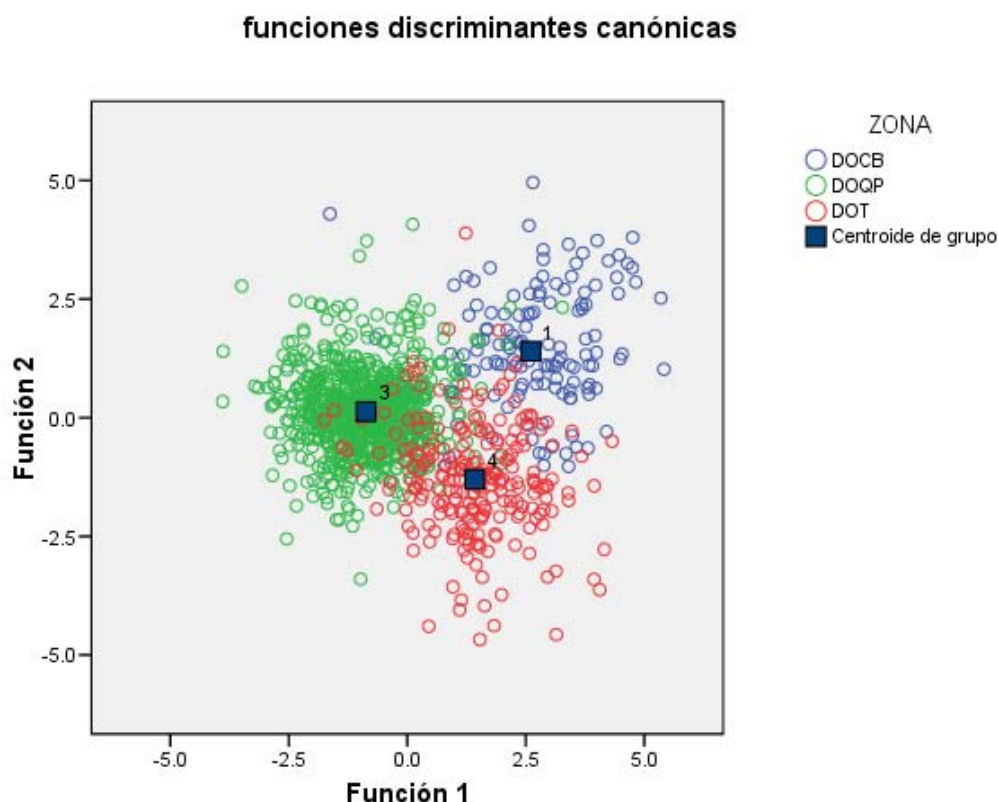


Figura 5.7. Gráfica de funciones discriminantes canónicas para la caracterización inter-DO. 30 parámetros en el modelo. Caso diferenciación inter-DO.

Si se obtienen los resultados numéricos de la aplicación de las funciones discriminantes con la totalidad de los parámetros (tabla 5.12) se puede observar que se consigue una clasificación correcta global del 90,6% frente al 90,5% obtenido por el modelo con 18 parámetros. En el caso de la validación cruzada ésta pasa del 89,9 % para el modelo con 18 parámetros, a un 89,3 % para el modelo con 30 parámetros, lo que representa un empeoramiento de la capacidad predictiva del 0,6%, siendo esta una diferencia no significativa entre los dos valores obtenidos.

Si se comparan los resultados por DO se observa que la mejor clasificada continúa siendo la DOQP con un 98% de muestras correctamente clasificadas (97,9% en la validación original con 18 parámetros) y un 97,3% en la validación cruzada (97,4 en la validación cruzada con el modelo de 18 parámetros). Los vinos de la DOCB se clasifican correctamente en el 78% de los casos con la validación original y con el 74,5% en la validación cruzada. Para la DOT estos porcentajes son algo inferiores, se clasifican correctamente el 72,7% de los vinos con la validación original y el 70,6% para la validación cruzada.

Tabla 5.12. Resultados de la clasificación. Introducción de todos los parámetros. 30 parámetros en el modelo. Caso diferenciación inter-DO.

	DO	Grupo de pertenencia pronosticado			Total	
		DOCB	DOQP	DOT		
Original	Recuento	DOCB	110	16	15	141
		DOQP	6	786	10	802
		DOT	14	49	168	231
	%	DOCB	78,0	11,3	10,6	100
		DOQP	0,7	98,0	1,2	100
		DOT	6,1	21,2	72,7	100
Validación cruzada	Recuento	DOCB	105	18	18	141
		DOQP	8	780	14	802
		DOT	15	53	163	231
	%	DOCB	74,5	12,8	12,8	100
		DOQP	1,0	97,3	1,7	100
		DOT	6,5	22,9	70,6	100

El resumen de los resultados porcentuales de los vinos correctamente clasificados para cada una de las DO en función del método de cálculo se presenta en la tabla 5.13.

Para la DOQP los porcentajes obtenidos se pueden considerar muy satisfactorios, ya que con cualquiera de los métodos propuestos el porcentaje



de acierto es superior al 97%. Para la DOCB los resultados se sitúan por encima del 74%, siendo la DOT la que obtiene unos resultados inferiores pero dentro de unos valores aceptables, superiores al 70% en todos los casos.

Tabla 5.13. Resultados porcentuales de la clasificación inter-DO. Comparación entre métodos.

	18 parámetros/ Validación original	18 parámetros/ Validación cruzada	30 parámetros/ Validación original	30 parámetros/ Validación cruzada
DOCB	76,6	75,2	78,0	74,5
DOQP	97,9	97,4	98,0	97,3
DOT	73,6	73,2	72,7	70,6
Global	90,5	89,9	90,6	89,3

En la bibliografía consultada se han encontrado trabajos de clasificación de vinos atendiendo a sus zonas de origen utilizando técnicas estadísticas multivariantes. Así Forcen (1992) obtiene resultados de asignación en torno al 75% en el caso de caracterización de las variedades Manto negro, Callet y Fogones por su origen geográfico dentro de la isla de Mallorca. Sin embargo, hay que destacar que el sistema de selección de las muestras utilizado en este estudio, vinos monovarietales, difiere de los objetivos del presente trabajo e impide una comparación formal de los resultados.

Otros autores han elegido parámetros de análisis que no están al alcance de la mayoría de los laboratorios de las bodegas o de los de los CR de las DO, como son determinadas familias de alcoholes (L-butanodiol 2-3, D-butanodiol 2-3, 2-feniletanol) y la determinación mediante HPLC de ácidos orgánicos (Haba, 1990); alcoholes isoamílicos e isobutílicos (Aleixandre et al., 2001a; Álvarez et al., 1995, 2003). Estos autores consiguen porcentajes de acierto entre 60% y 85%, no obstante los parámetros de análisis escogidos no son comparables con los de este estudio, por lo que no permiten realizar comparaciones razonables entre resultados.

Noriega y Casp (2007), en base a las características aromáticas de vinos tintos jóvenes de la DO Navarra, consiguen clasificar un porcentaje superior al 96% de los vinos jóvenes analizados. Estos autores utilizan variables comparables a las utilizadas en la presente tesis (antocianos totales y libres, polifenoles totales, intensidad colorante, tonalidad, parámetros CIELab y absorbancias a 420,520 y 620 nm). Además, toman como muestras vinos comerciales procedentes de mezcla de diversas variedades de uva, Tempranillo, Garnacha y Cabernet sauvignon. Pero su trabajo de diferenciación y caracterización de los vinos lo enfocan a la discriminación

por el año de producción, con ese enfoque obtienen una clasificación correcta de las muestras por año de producción del 100%.

Soto et al. (2011) estudiaron la caracterización de vinos de las cinco DO de Galicia (Rias Baixas, Ribeiro, Valdeorras, Monterrei y Ribeira Sacra) mediante la utilización de parámetros semejantes y técnicas de muestreo similar. Obtuvieron valores inferiores a los obtenidos en esta tesis, que van del 65,5% de muestras correctamente clasificadas para los vinos de la DO Ribeira Sacra al 27,1% de los vinos de Ribeiro. No obstante hay que tener en cuenta que el procedimiento empleado para su clasificación es el de Cluster y no el de funciones discriminantes empleado en esta tesis.

Un caso particular del problema aquí planteado, ya que se trata de vinos monovarietales exclusivamente, sería el estudio que de vinos de Syrah de diferentes regiones australianas realizan Riovanto et al. (2011) para determinar su procedencia. Los resultados obtenidos mediante funciones discriminantes clasificaron correctamente el 73% de las muestras analizadas.

Del Álamo et al. (2001) realizan una caracterización analítica de vinos tintos jóvenes de la Tierra de Medina en comparación con otros tintos jóvenes utilizando un grupo similar de parámetros a los obtenidos en el presente estudio, y obtienen una clasificación correcta de las muestras en su zona de producción situada entre el 88% y el 95%.

Como puede comprobarse, los resultados presentados para la caracterización de los vinos de las tres DO estudiadas en esta tesis se encuentran dentro del mismo orden de magnitud que los trabajos comentados. Si se tiene en cuenta el gran número de muestras estudiado y la gran variedad de estas, tanto en sus diferentes procesos de elaboración (jóvenes, crianzas, reservas) como de su composición varietal, los resultados obtenidos reflejan la robustez del procedimiento y de los parámetros escogidos para el análisis.

## **5.2. Los casos Intra-DO**

Para dos de las DO contempladas en esta tesis también se han realizado estudios particulares aplicando el mismo modelo de comparación y caracterización en base a funciones discriminantes y utilizando idénticas técnicas de análisis de los vinos estudiados. La aplicación del modelo a ámbitos geográficos más reducidos, como es el caso de la zonificación de la DOQP ("Vi de Vila") o bien a vinos de la misma zona geográfica pero con composición varietal diferenciada entre ellos, caso del Sumoll de la DOT, permite valorar la robustez y fiabilidad del método de análisis que se propone en esta tesis.

### **5.2.1. Los "Vi de vila" de la DOQ Priorat**

Con sistemática idéntica a la expuesta en el apartado 5.1 se procede a aplicar el modelo a un ámbito geográfico más reducido. En el marco de una regulación interna de la DOQP donde se pretende diferenciar la producción de vinos en función de sub-zonas ("vi de la vila de...") se estudian los vinos que, dentro de los utilizados en el apartado 5.1, cumplen adicionalmente la condición de resultar elaborados únicamente con uva procedente de una de las 12 subzonas definidas por la DOQP.

El número de muestras totales y su adscripción a cada una de las sub-zonas determinadas se presentan en la tabla 5.14. La zona 0 recoge aquellas muestras que provienen de vinos obtenidos mediante uvas procedentes de diversas zonas, es decir, vinos obtenidos mediante la mezcla de uvas de algunas de las otras zonas definidas. Las muestras sin asignación responden a vinos de los que no se ha podido definir la zona de la DOQP de procedencia de las uvas.

Tabla 5.14. Número de muestras y asignación territorial dentro de la DOQP.

Nº de zona	Nº muestras analizadas	“ vi de Vila de ... “
0	114	Sin zonificar
1	33	Torroja
2	80	Gratallops
3	18	El Lloar
4	12	La Vilella Baixa
5	6	La Vilella Alta
6	41	Scala Dei
7	12	La Morera
8	39	Poboleda
9	72	Porrera
10	18	Masos de Falset
11	59	Bellmunt
12	53	Solanes del Molar
Sin asignación	131	
TOTAL	688	

En la figura 5.8 se muestra la delimitación del territorio de la DOQP en función de los términos municipales que la conforman y en la figura 5.9 se presenta la delimitación de los “vi de Vila” propuestos por la DOQP. Como base de la zonificación, el Consejo Regulador de la DOQP escogió la delimitación en términos municipales actual. Sobre esta capa se procedió a incorporar una serie de elementos que influyen de manera clara sobre la creación de un carácter propio, un "terroir".

En resumen se valoraron:

- Elementos topográficos: valles, montes, cadenas montañosas, cursos fluviales,...
- Elementos de geomorfología y edafología del terreno.
- Elementos ambientales: climatología, orientación, altitud, vegetación,...

- Elementos sociales: vías de comunicación, titularidad de las parcelas,...

El resultado es un mapa de influencias de cada "Vila" sobre el territorio adyacente que predefine cada una de las zonas a estudiar (figura 5.9).

Los parámetros utilizados y los métodos de análisis para la caracterización fenólica de los vinos son los expuestos en el apartado 4.2. El volumen resultante de los treinta y un análisis realizados a cada una de las 688 muestras, correspondientes a las campañas 2001-02 a la 2005-06, es de 21.328 valores.

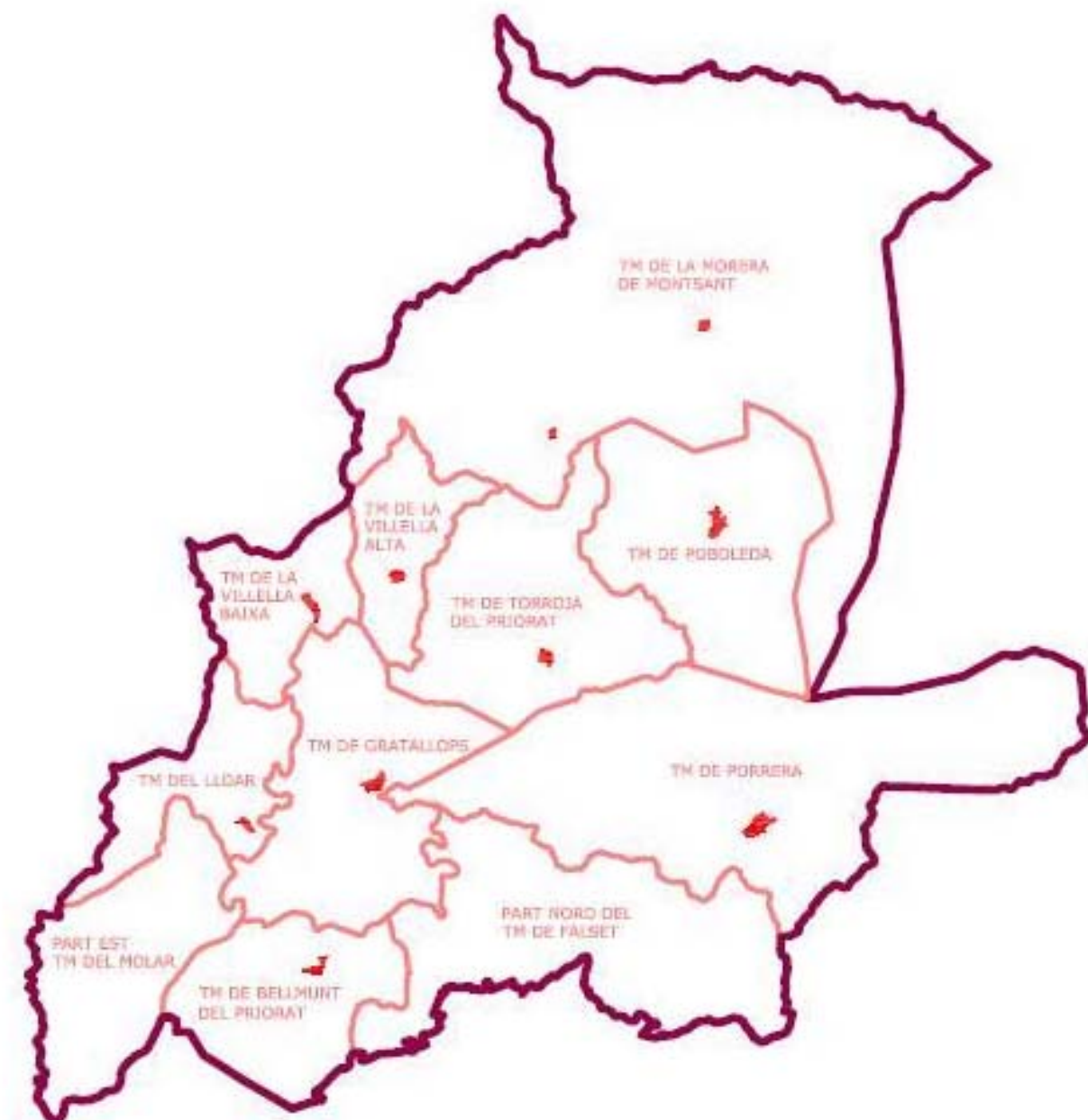


Figura 5.8. Términos municipales de la DOQP. Caso "Vi de Vila" de la DOQP

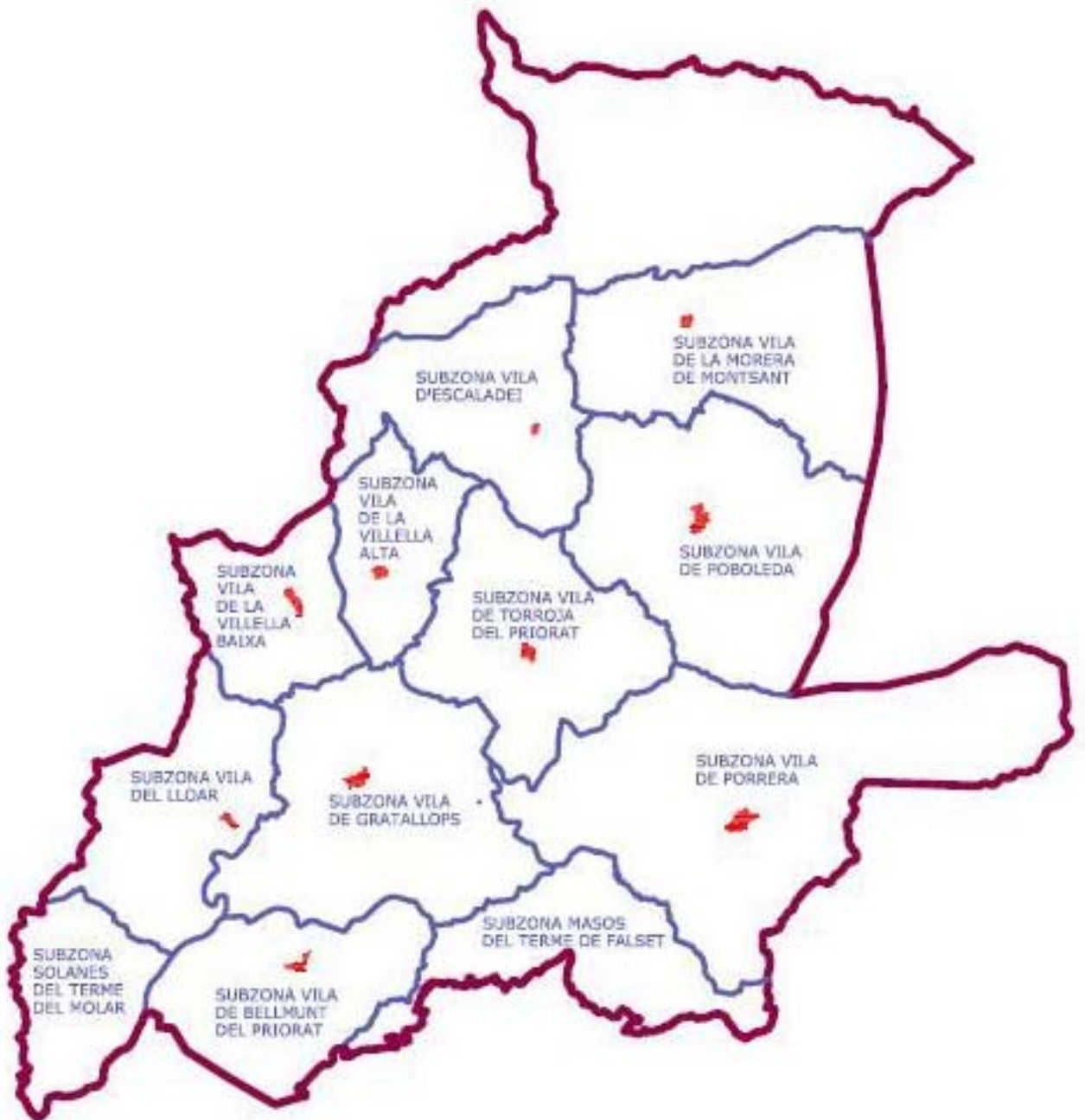


Figura 5.9. Delimitación territorial de los “Vi de Vila” de la DOQP.

5.2.1.1. Comparación de los valores medios de los parámetros. "Vi de Vila" de la DOQP.

Inicialmente se realizó una comparación entre los valores medios de cada uno de los parámetros analizados y para cada una de las zonas en estudio en relación con los valores medios del grupo de vinos no zonificados (zona 0). Las medias obtenidas y su significación estadística se presentan en las tablas 5.15a y 5.15b. Las diferencias estadísticamente significativas, aplicando la prueba t de Student para muestras independientes, se señalan mediante el siguiente criterio: a para  $p < 0,1$  (significativo al 90 %), b para  $p < 0,5$  (significativo al 95%) y c para  $p < 0,01$  (significativo al 99%).

Tabla 5.15.a. Medias y significación estadística de los parámetros utilizados en la caracterización de los "Vi de Vila" de la DOQP.

	ZONA					
	0	1	2	3	4	5
IPT	50,532	62,868 c	54,636	47,817	50,525	39,487 c
ANT	168	177	170b	174	168	202 a
ANCO	29	32 a	29	33	22	--
TAN	2,4	2,80 a	2,85 b	2,53	2,69	1,84 a
IDM	8,93	9,74	9,22	9,6	9,41 a	6,33 b
CAT	244	228	254	274	272 b	200
IGEL	69,17	67,78	70,34	67,80 b	70,15	52,28 a
IHCL	48,39	47,34	54,984	49,4	49,57	48,33
IET	37,07	34,44	40,18	40,54	32,93	42,59
A420	4,08	4,47 c	4,48 c	4,14 c	3,61 c	4,26 c
A520	6,17	6,309 c	6,75 c	6,30 c	5,26 a	6,90 c
A620	1,36	1,45 c	1,55 c	1,31 b	1,24 b	1,55 c
IC	11,51	12,21 c	12,85 c	11,74 c	9,92 b	12,70 c
TON	0,67	0,72 a	0,67	0,66	0,7	0,62
GAV	14,33	14,198	14,50 b	14,29 b	14,85	15,71 b
AV	0,62	0,69	0,67	0,73	0,55 a	0,84
SO <sub>2</sub>	89	64 c	59 c	95	74	41 c
AT	5,5	5,7	5,6	5,9	5	4,9 a
pH	3,41	3,42	3,42	3,36 b	3,56 b	3,47 c
a	44,27	40,70 c	41,09 c	43,92 b	44,55	41,25 c
b	22,73	17,77 c	18,59 c	23,19	23,45	17,52 c
L	13,73	10,34 c	10,89 c	13,64	13,92	10,19 c
C	50,07	44,51 c	45,26 c	49,98 a	50,54	44,84 c
H	25,79	23,14 c	23,48 c	26,9	27,05	22,88 c
S	4,15	4,51 b	4,50 b	3,98	3,85 a	4,46 b
IFC	43,627	40,543	42,273	48,575 b	53,736 a	31,633
PFT	2083,754	1662,108 c	1882,784	1967,618	2115,36 a	1184,013
FLV	1487	1229	1578	1417	1655 b	1213
NFLV	340	365	305 b	373	241 a	294
ODHF	815,258	920,838	865,306 a	989,566	1089,614	585,777
ACIT	30,327	49,807	40,649	17,225 a	47,958	--

Tabla 5.15.b. Medias y significación estadística de los parámetros utilizados en la caracterización de los "Vi de Vila" de la DOQP (continuación).

	6	7	8	9	10	11	12
IPT	50,388	65,5 c	51,81 b	58,055	61,476	61,872	57,267 c
ANT	156	211	170 a	200	233 b	185	164 b
ANCO	23	27	30	39	39	31	33
TAN	2,56	3,32 a	2,37	2,76	3,76 b	3,05	2,97
IDM	9,37	14,50 b	8,76	10,21 a	12,15 c	10,3	10,98
CAT	248	352	244	277	349 b	290	302
IGEL	64,86	75,28	67,81	71,22	79,48	76,39 a	74,33
IHCL	53,05	46,28	60,04	53,99 b	53,1	49,75	50,28
IET	35,41	26,36	37,38	36,16	35,81	35,79	35,68
A420	3,92 b	4,83	4,54 c	4,86 b	4,95	4,68 c	4,14 c
A520	5,55 b	6,15 a	7,2	6,99	7,58	6,85	5,77c
A620	1,25 a	1,54	1,57 b	1,64 b	1,61	1,55 a	1,23 c
IC	10,69 b	11,86	13,47 b	13,53 a	13,97	13,13 a	11,19 c
TON	0,71 a	0,78	0,65 a	0,72 a	0,66	0,70 a	0,73 c
GAV	14,13	14,88	14,87	14,8	14,52 a	14,65	14,6
AV	0,51	0,83	0,6	0,74	0,58 a	0,71	0,68
SO2	78	19 c	56 c	67 c	94 c	79	85 c
AT	5,6	5,3 a	6,0 b	5,3 b	5,4 b	5,8 c	5,8
PH	3,45	3,54 b	3,36	3,54	3,47 b	3,41	3,38 b
a	44,54	42,18 b	40,57 c	38,30 c	42,44	40,56 b	45,72 c
b	23,81	19,66 b	17,57 c	15,65 c	19,92	18,29 c	24,60 c
L	14,23	11,57 b	10,25 c	9,30 c	11,69 a	10,68 c	14,39 c
C	50,8	46,69 b	44,36 c	41,60 c	47,15	44,18 b	52,07 c
H	26,68	24,27 b	22,66 c	21,04 c	23,87	23,09 b	27,70 c
S	4,05	4,3	4,66	5,04	4,49	4,66	3,79 c
IFC	44,368 c	34,964 b	44,994	46,691	63,506	52,483	51,281
PFT	1937,283 b	1869,467	2026,872	1964,876	2659,01	2191,879	2164,985
FLV	1516 b	1858	1751	1480	1898	1609 a	1781
NFLV	333	180	232	329	225	300 a	318 a
ODHF	905,495	1008,647	984,376a	947,32	1068,416	970,272 b	1006,651
ACIT	24,661	73,668 c	29,646	49,967	46,96	50,796	42,545

De las tablas 5.15.a y 5.15.b se desprende que a excepción de IET, ANCO y IHCL, que resultan poco o nada significativos a la hora de explicar las diferencias entre medias de cada zona y la zona 0, el resto de los parámetros estudiados presentan diferencias significativas entre alguna de las zonas y la zona 0 (vino elaborado con uvas de diferentes zonas de la DOQP).

Los resultados para los diferentes parámetros se presentan en las figuras 5.10 a 5.14, como porcentaje de variación de la media de los resultados obtenidos de los vinos de cada zona sobre los valores medios característicos de los vinos no zonificados. No se incluyen los parámetros ANCO, IET y IHCL por no ser significativos a la hora de diferenciar los vinos de las diferentes zonas con respecto a la zona 0.



En la figura 5.10 se presentan los porcentajes de variación sobre los valores medios del vino sin zonificar para los parámetros IFC, PFT, FLV, NFLV y ODHF. Los dos parámetros más significativos son IFC (+39% de Masos de Falset, +23% de La vilella Baixa hasta los -20% de La Morera y -27% de la Vilella Alta), los PFT (+28% de Masos, -26% de Torroja hasta los -43% de La Vilella Alta) y NFLV (-47% de La Morera, -32% de Poboleda y -29% de Masos de Falset). Los parámetros IFC y PFT, como ya se ha comentado en el caso inter-DO del apartado 5.1, buscan expresar por dos métodos los polifenoles totales presentes en un vino y por lo tanto su comportamiento es similar.

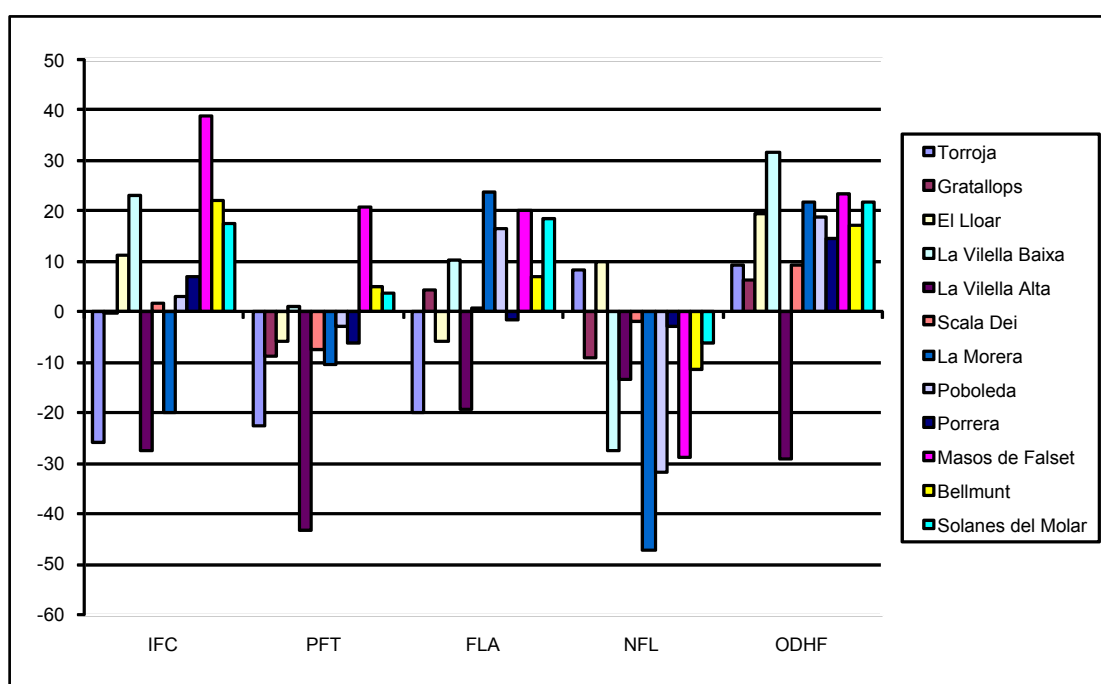


Figura 5.10. Porcentaje de variación de los parámetros IFC, PFT, FLV, NFLV y ODHF respecto a las muestras sin zonificar. Caso intra-DO, "vi de Vila" DOQP.

Los parámetros más ligados a la variedad de uva (FLV, NFL, ODHF, ANT, CAT y TAN) presentan un comportamiento semejante por zonas en función del reparto superficial de cada variedad en cada una de las zonas estudiadas (tabla 5.16). Dentro del apartado "Resto de tintas" se han incluido las variedades Cabernet sauvignon, Merlot, Syrah y Ull de llebre.

Tabla 5.16. Superficie (ha) plantada por variedad y zona. Distribución porcentual. Caracterización de los "Vi de Vila" de la DOQP.

Superficie. Ha.					Distribución porcentual por zona y variedad				
Zona	Garnatxa	Samsó	Resto tintas	Total zona	Zona	Garnatxa	Samsó	Resto tinta	Total zona
1	41,86	42,27	33,73	117,86	1	35,5	35,9	28,6	100
2	105,78	88,7	101,86	296,34	2	35,7	29,9	34,4	100
3	41,12	40,75	45,2	127,07	3	32,4	32,1	35,6	100
4	17,36	24,36	9,65	51,37	4	33,8	47,4	18,8	100
5	30,17	32,34	15,88	78,39	5	38,5	41,3	20,3	100
6	52,25	4,06	28,58	84,89	6	61,6	4,8	33,7	100
7	33,57	2,24	19,65	55,46	7	60,5	4,0	35,4	100
8	96,69	56,53	73,2	226,42	8	42,7	25,0	32,3	100
9	134,19	111,75	153,82	399,76	9	33,6	28,0	38,5	100
10	15,21	4,65	17,85	37,71	10	40,3	12,3	47,3	100
11	95,3	48,18	57,11	200,59	11	47,5	24,0	28,5	100
12	50,59	20,64	45,4	116,63	12	43,4	17,7	38,9	100
Total variedad	714,09	476,47	601,93	1792,49	Media	39,6	27,0	33,4	100

Los resultados obtenidos (tabla 5.16 y figura 5.11) permiten realizar una cierta diferenciación en función de la distribución territorial de las variedades de viña presentes en cada zona. Se podrían realizar las siguientes agregaciones:

- Z1 (Torroja), Z2 (Gratallops) y Z3 (El Lloar), que presentan un equilibrio superficial entre Garnatxa negra, Samsó y el resto de tintas.
- Z4 (La Vilella Baixa) y Z5 (La Vilella Alta), en las que se diferencia claramente una mayor presencia de las dos variedades tradicionales, Garnatxa negra y Samsó, con predominio de la Samsó frente al grupo de las otras variedades tintas.
- Z6 (Scala Dei) y Z7 (La Morera), donde destaca la clara preeminencia de la Garnatxa negra sobre el resto de viníferas.
- Z8 (Poboleda) y Z9 (Porrera), que presentan un equilibrio superficial entre Garnatxa negra, el resto de tintas y en menor medida la Samsó.
- Z10 (Masos de Falset), Z11 (Bellmunt) y Z12 (Solanes del Molar), con una distribución varietal intermedia entre las zonas Z6 - Z7 y Z8 - Z9.

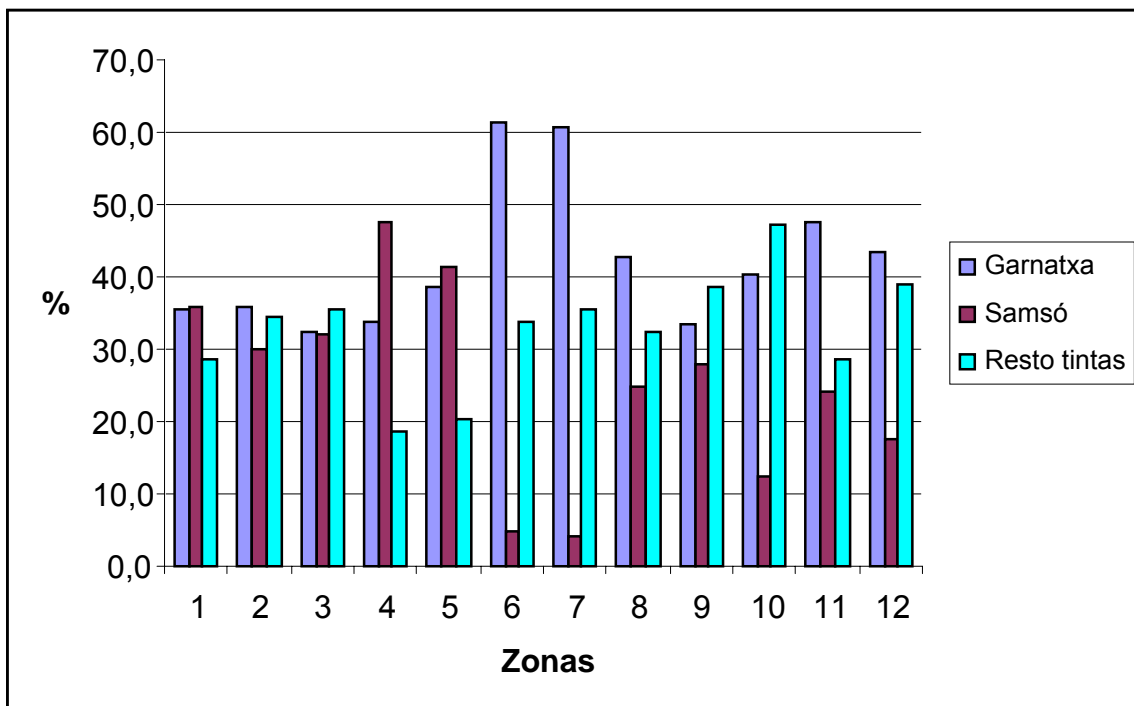


Figura 5.11. Porcentajes de distribución varietal por zonas. Garnatxa, Samsó y Resto de tintas. Caso intra-DO, "vi de Vila" DOQP.

En la figura 5.12 se observa como existen variaciones significativas en IPT, donde se diferencian claramente todos los "Vi de Vila" seleccionados, destacando los de La Morera (29%), Bellmunt (+22%), Torroja y La Vilella Baixa (+21%), y La Vilella Alta (-22%). En cuanto al IDM, señalar La Vilella Alta (-29%), La Morera (+74%), Masos de Falset (+28%) y Solanes del Molar (+22%). Respecto al IGEL, los resultados se agrupan mucho más si se hace la excepción de la Vilella Alta (-25%). La dispersión de medias es muy clara en los taninos (TAN), variando desde Masos de Falset (+50%) hasta los vinos de la Vilella Alta (-23%).

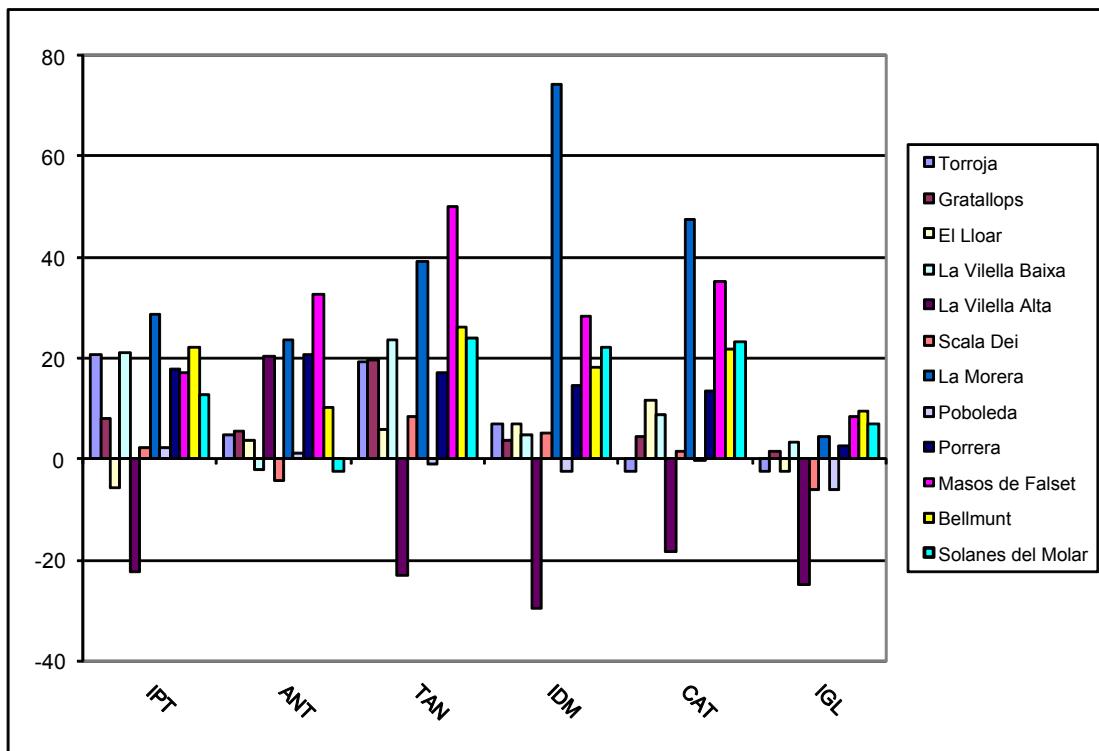


Figura 5.12. Porcentaje de variación de IPT, ANT, TAN, IDM, CAT y IGL por zonas. Caso "Vi de Vila" DOQP

También cabe destacar, como se refleja en la figura 5.13, la dispersión existente en la acidez volátil (AV) con un abanico de variación desde +35% de la Vilella Alta y +34% de Scala Dei al -16% de La Vilella Alta. El parámetro del sulfuroso total ( $\text{SO}_2$ ), que sólo depende de los procesos de elaboración y no de otros parámetros como pueden ser la composición varietal o la tipología del terreno, resulta sin embargo un buen indicador de la variabilidad entre zonas, observándose que los vinos de zona presentan siempre un valor menor o a lo sumo igual al de los vinos sin zonificar. Esto puede indicar un manejo más cuidadoso de los vinos destinados a "vi de Vila" sobre los vinos que no llevaran tal categorización.

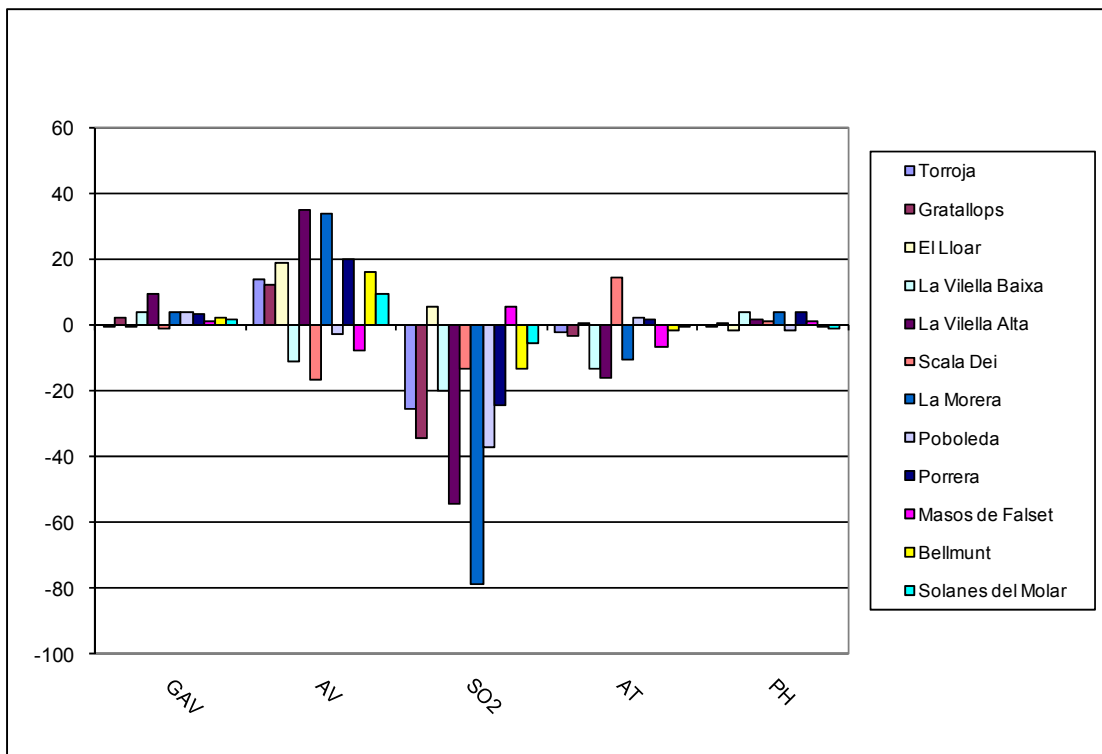


Figura 5.13. Porcentaje de variación de GAV, AV, AT y pH por zonas. Caso "Vi de Vila" DOQP.

En la figura 5.14 se presentan los parámetros característicos del color y permite observar claramente las diferencias entre los vinos de las diferentes zonas estudiadas y las variaciones entre las medias de cada grupo. La media de los vinos no zonificados permite distinguir unos de los otros y entre cada una de las zonas escogidas. Si se toma en consideración los parámetros A420, A520 o bien A620 es perfectamente posible identificar una por una todas las áreas de producción definidas en este estudio; por ejemplo, con la A620 se tendrá en un extremo los vinos de Porrera (+20%), siguiendo con los de Gratallops (+18%) y Masos de Falset (+16%), hasta llegar a los de La Vilella Baixa (-13%). Diferencias similares se mantienen para las absorbancias a 420 nm (A420) y a 520 nm (A520) y la intensidad colorante (IC).

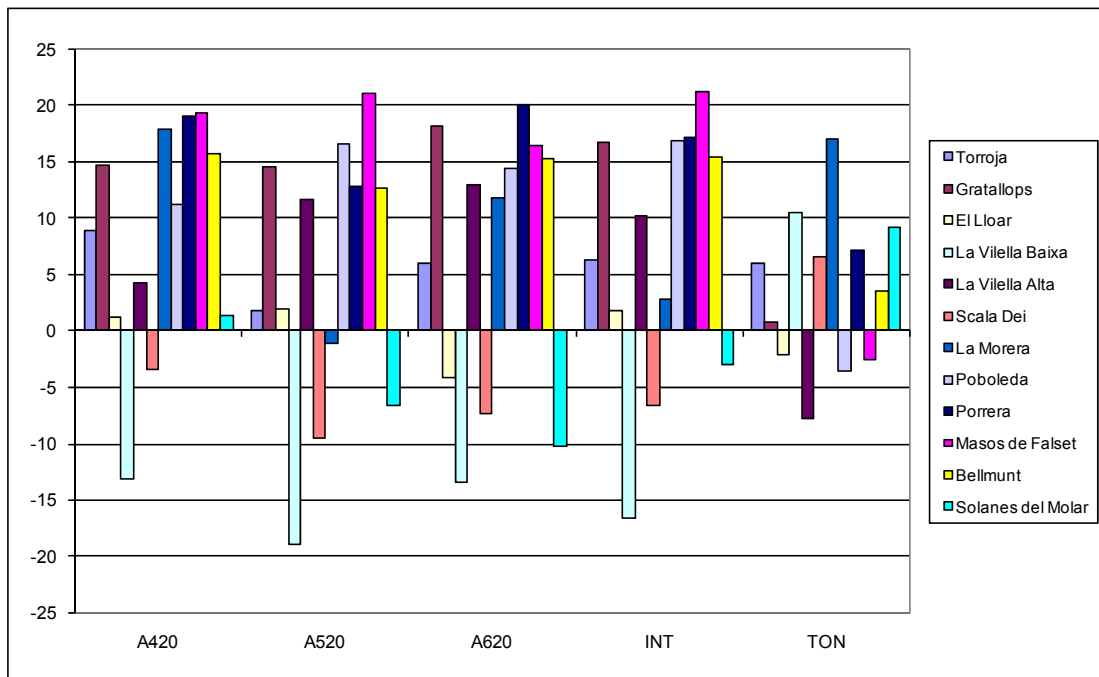


Figura 5.14. Porcentaje de variación de A420, A520, A620, IC y TON por zonas. Caso "Vi de Vila" DOQP.

Al igual que sucede con los resultados expresados en la figura 5.14, los resultados de los parámetros CieLab presentados en la figura 5.15 también permiten diferenciar con claridad los vinos producidos en cada una de las zonas escogidas dentro de este estudio, especialmente los parámetros CIElab b, que indica la posición en el eje azul/amarillo de las lecturas de absorbancia entre 320 y 720 nm, y L, que indica la luminosidad (variando de L=0 para el negro a L=100 para el incoloro), donde se presentan diferencias significativas entre las medias de "Vi de Vila" y de vinos sin zonificar, como es el caso del vino de Porrera (-31% para b\* y -32% para L\*) y el vino de Poboleda (-6% b\* y -7% L\*).

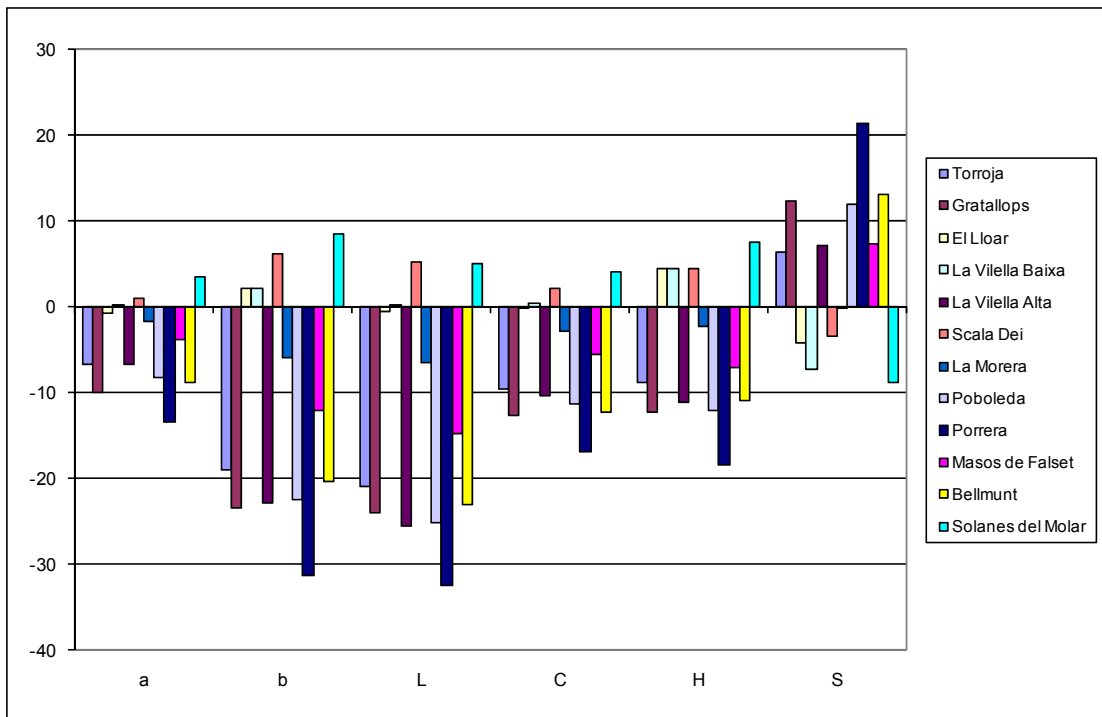


Figura 5.15: Porcentaje de variación de a, b, L, C, H y S por zonas. Caso "Vi de Vila" DOQP.

#### 5.2.1.2. Análisis de funciones discriminantes. "Vi de Vila" DOQP.

Adicionalmente, para realizar una comparación entre grupos y no solamente con respecto a los vinos sin zonificar (zona 0), se ha procedido a someter a las muestras a una clasificación mediante un análisis de funciones discriminantes agrupando para sus análisis las zonas en función del número de muestras estudiadas de cada una de ellas (mayor de 50 o menor de 50). De igual manera, se decidió no incluir la zona 5 (La Vilella Alta), ya que el número de muestras recogido de esta resultaba poco significativo (5 muestras).

##### 5.2.1.2.1 Método de introducción de los parámetros "paso a paso".

Para estudiar la posibilidad de reducir el número de parámetros a utilizar dentro del modelo de análisis de funciones discriminantes se aplica la técnica de la introducción por pasos de los parámetros. Manteniendo la división de zonas en función del número de muestras de cada zona se obtienen los siguientes resultados:

a. Para las zonas 1, 3, 4, 6, 7 ,8 y 10 (menos de 50 muestras)

Como paso previo a la obtención de las funciones discriminantes se realizó la prueba M de Box. Como se indicó anteriormente, con esta prueba se pretende contrastar la hipótesis nula de que las matrices de covarianzas son iguales, condición necesaria para aplicar el análisis de funciones discriminantes. Si el p-valor es menor de 0,05 se rechaza la igualdad entre las matrices de covarianzas. Como se puede comprobar en la tabla 5.17, el resultado obtenido presenta un p-valor menor que 0,05, por lo que se rechaza la hipótesis de que las matrices de covarianzas son iguales, condición necesaria para poder aplicar el análisis discriminante mediante funciones canónicas.

Tabla 5.17. Resultados de la prueba M de Box. Introducción de parámetros "paso a paso". Zonas 1, 3, 4, 6, 7 ,8 y 10. "Vi de Vila " de la DOQP.

M de Box		1069,441
F	Aprox.	2,214
	gl1	364
	gl2	15575,793
	Sig.	0,000

Los parámetros finalmente incluidos dentro del modelo fueron 13: ACIT, IFC, SO<sub>2</sub>, AV, AT, IHCL, TON, ANCO, GAV, IC, FLV, ODHF y IDM, citados según se han ido introduciendo en el modelo. En el anexo 1.3 se presentan los 15 pasos seguidos para la inclusión de los parámetros, el nivel de tolerancia, la significación de F y la  $\lambda$  de Wilks. En cada uno de los pasos se introduce el parámetro que minimiza la  $\lambda$  de Wilks global, la significación máxima de F para entrar en el modelo es de 0,05 y la mínima para que un parámetro sea excluido es de 0,10.

En la tabla 5.18 se presenta un resumen de los autovalores y de la  $\lambda$  de Wilks para las funciones discriminantes obtenidas por el método. Como puede observarse, el porcentaje de la varianza explicado por cada función decrece desde el 34,9% de la función 1, pasando por el 23,7% de la función 2 y el 18,8% de la 3, hasta llegar a la función 6 que explica el 3,7% de la varianza del modelo.



Tabla 5.18. Resumen de las funciones canónicas discriminantes. Autovalores de las funciones discriminantes. Porcentaje de la varianza explicado y porcentaje acumulado. Zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10. Introducción de parámetros "paso a paso". "Vi de Vila" de la DOQP.

Función	Autovalor	% de varianza	% acumulado
1	1,400	34,9	34,9
2	0,952	23,7	58,6
3	0,752	18,8	77,4
4	0,462	11,5	88,9
5	0,297	7,4	96,3
6	0,149	3,7	100,0

Los coeficientes asignados a cada parámetro dentro de cada una de las funciones discriminantes canónicas se presentan en la tabla 5.19. El peso de cada parámetro en cada una de las funciones discriminantes viene definido por el valor de cada coeficiente asignado. Para la función 1 los parámetros más representativos son SO<sub>2</sub>, con un peso de 0,661 y IFC, con un peso de 0,524. Para la función 2 se tienen FLV, con un peso de 0,972, y GAV, con 0,580.

Tabla 5.19. Coeficientes estandarizados de las funciones discriminantes canónicas. Zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10. Introducción de parámetros "paso a paso". "Vi de Vila" de la DOQP.

	Función					
	1	2	3	4	5	6
ANCO	0,102	-0,037	0,332	0,449	0,279	0,000
IDM	-0,324	-0,085	0,087	-0,017	0,046	0,613
IHCL	0,242	0,055	-0,351	0,127	0,293	-0,090
IC	0,216	-0,036	0,134	0,393	0,841	-0,131
TON	-0,182	-0,159	-0,190	-0,160	0,624	0,237
GAV	0,010	0,580	-0,285	-0,175	-0,651	0,028
AV	-0,193	-0,018	0,496	0,578	-0,526	0,277
SO <sub>2</sub>	0,661	-0,152	0,167	-0,079	-0,022	0,228
AT	0,053	-0,162	-0,534	0,307	-,010	0,003
IFC	0,524	0,068	0,554	-0,167	-0,105	-0,142
FLV	0,433	0,972	-0,116	0,094	0,294	0,484
ODHF	-0,302	-0,406	0,067	0,020	-0,492	-0,516
ACIT	-0,362	0,378	0,302	-0,180	0,222	-0,561

Por lo tanto, cada una de las zonas se puede agrupar en torno a un punto, centroide, definido por unas coordenadas según las seis funciones discriminantes utilizadas en el análisis (Tabla 5.20).

Tabla 5.20. Coordenadas de los centroides de los grupos para las seis funciones discriminantes. Zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10. Introducción de parámetros "paso a paso". "Vi de Vila" de la DOQP.

ZONA	Función					
	1	2	3	4	5	6
1	-1,188	-1,017	0,432	0,298	0,265	-0,462
3	0,723	-1,131	0,522	0,741	-0,968	0,473
4	-0,011	0,841	0,572	-1,586	-1,209	-0,551
6	0,264	-0,617	-0,625	-0,727	0,343	0,281
7	-3,163	1,703	0,423	0,108	-0,021	0,683
8	0,501	0,838	-0,979	0,559	-0,058	-0,199
10	1,683	0,936	1,734	0,057	0,665	0,050

Los resultados obtenidos tomando los parámetros seleccionados y aplicando tanto la validación original como la cruzada se presentan en la tabla 5.21. Mediante el procedimiento de validación original se clasifican correctamente el 79,0% de las muestras estudiadas, destacando la zona 10, con un 88,2% de las muestras correctamente clasificadas, y las zonas 4 y 7 con un 81,8%. La zona que presenta un peor resultado es la zona 6, con un 75% de aciertos. Si se observa el resultado obtenido con la validación cruzada, el valor de las muestras correctamente clasificadas desciende hasta el 68,9% de las muestras, manteniéndose destacadas las mismas zonas que con el procedimiento anterior, la zona 10 (82,4 %) y las zonas 4 y 7 (81,8%). A su vez, la zona 6 es la peor clasificada con un 60% de casos correctamente clasificados.

Tabla 5.21. Resultados de la clasificación para las zonas con nº de muestras inferior a 50. Validación original y cruzada. Zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10. Introducción de parámetros "paso a paso". "Vi de Vila" de la DOQP.

ZONA		Grupo de pertenencia pronosticado							Total
		1	3	4	6	7	8	10	
Original	% 1	77,4	0,0	6,5	12,9	0,0	3,2	0,0	100
	3	16,7	77,8	0,0	0,0	0,0	5,6	0,0	100
	4	0,0	0,0	81,8	18,2	0,0	0,0	0,0	100
	6	5,0	0,0	0,0	75,0	0,0	17,5	2,5	100
	7	9,1	0,0	0,0	9,1	81,8	0,0	0,0	100
	8	0,0	0,0	7,7	10,3	2,6	79,5	0,0	100
	10	0,0	0,0	0,0	5,9	0,0	5,9	88,2	100
Validación cruzada	% 1	64,5	3,2	6,5	16,1	3,2	6,5	0,0	100
	3	22,2	66,7	0,0	5,6	0,0	5,6	0,0	100
	4	0,0	0,0	81,8	18,2	0,0	0,0	0,0	100
	6	12,5	0,0	5,0	60,0	0,0	20,0	2,5	100
	7	9,1	0,0	0,0	9,1	81,8	0,0	0,0	100
	8	0,0	2,6	7,7	12,8	2,6	69,2	5,1	100
	10	0,0	0,0	0,0	5,9	0,0	11,8	82,4	100

Cabe señalar que estos resultados presentan una relación con el número de muestras analizadas por zona, siendo las zonas de mejor comportamiento, es decir, las zonas 4, 7 y 10, las que presentan un menor número de muestras analizadas.

Si se expresan gráficamente el resultado mediante dos ejes ortogonales donde se presentan las dos primeras funciones discriminantes, es decir, donde se recoge un 58,7% de la varianza, se obtiene la figura 5.16. Cabe destacar el mantenimiento de la clara diferenciación de la zona 7 junto con la zona 10 y, en menor medida, la zona 1.

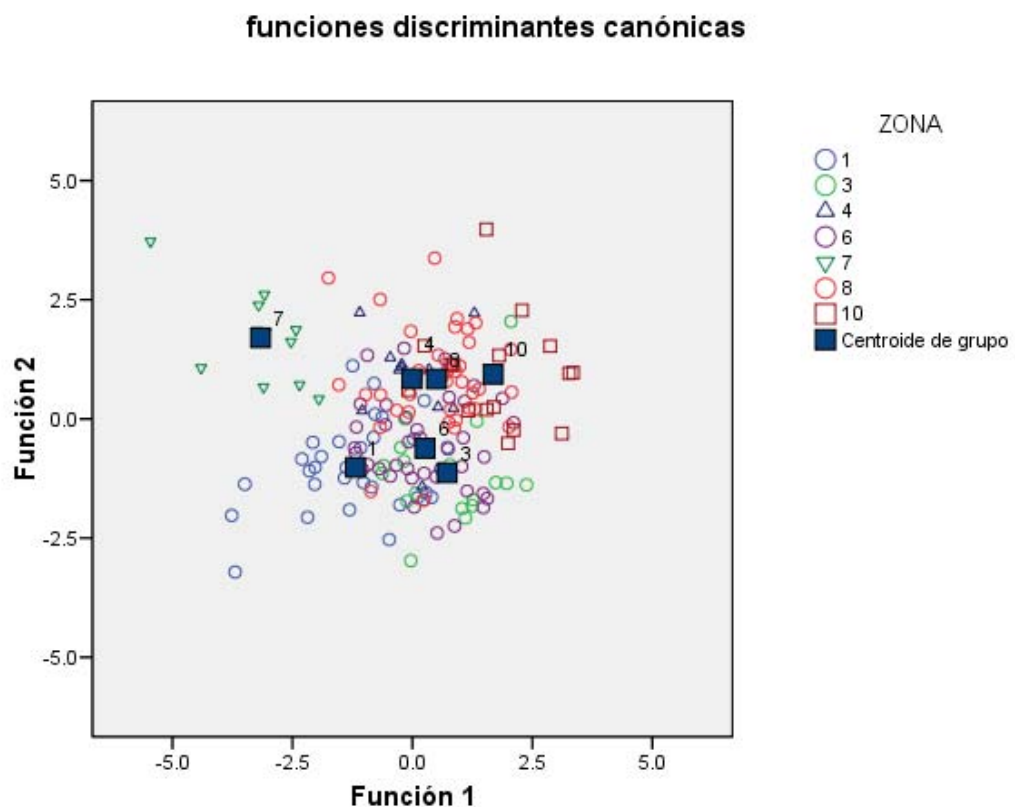


Figura 5.16. Representación de las muestras de las zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10 según las dos primeras funciones discriminantes canónicas. Introducción de parámetros "paso a paso". "Vi de vila" de la DOQP.

b. Para las zonas 2, 9, 11 y 12 (más de 50 muestras)

Aplicando idéntico procedimiento se realizó la comprobación para las zonas que aportan un número de muestras superior a 50. Como paso previo a la obtención de las funciones discriminantes se realizó la prueba M de Box. Como se puede comprobar en la tabla 5.22, el resultado obtenido presenta un p-valor menor que 0,05 por lo que se rechaza la hipótesis nula de que las matrices de covarianzas son iguales.

Tabla 5.22. Resultados de la prueba M de Box. Zonas 2, 9, 11, 12. Introducción de parámetros "paso a paso". Caso "Vi de Vila" de la DOQP.

F	M de Box	442,176
	Aprox.	2,492
	gl1	165
	gl2	119110,632
	Sig.	0,000

Los parámetros finalmente incluidos dentro del modelo fueron 10: A, pH, IFC, ANCO, TON, SO<sub>2</sub>, IHCL, S, ODHF y FLV, citados según se fueron introduciendo en el modelo. En el anexo 1.4 se presentan los 10 pasos seguidos para la inclusión de los parámetros, el nivel de tolerancia, la significación de F y la  $\lambda$  de Wilks. En cada uno de los pasos se introduce el parámetro que minimiza la  $\lambda$  de Wilks global, la significación máxima de F para entrar en el modelo es de 0,05 y la mínima para que un parámetro sea excluida es de 0,10.

Como se ha visto anteriormente para las zonas con un menor número de muestras (Z1, Z3, Z4, Z6, Z7, Z8, Y Z10) los parámetros finalmente incluidos dentro del modelo fueron 13: ACIT, IFC, SO<sub>2</sub>, AV, AT, IHCL, TON, ANCO, GAV, IC, FLV, ODHF y IDM. Se observa que un determinado grupo de parámetros se repiten en las dos agrupaciones (IFC, SO<sub>2</sub>, IHCL, TON, ANCO, FLV y OHDF), mientras que no se repiten para las zonas con mayor número de muestras los parámetros ACIT, AV, AT, GAV, IC y IDM que si se incluyeron en las zonas menos muestreadas. Por el contrario, los parámetros a, pH y S aparecen en el modelo de mayor número de muestras, si bien se trata de parámetros que no fueron seleccionados en el modelo anterior.

En la tabla 5.23 se presenta un resumen de los autovalores y de la  $\lambda$  de Wilks para las funciones discriminantes obtenidas por el método. Como puede

observarse, la función 1 explica el 49,3% de la varianza, la función 2 explica el 39,2%, mientras que el 11,5% restante queda explicado por la función 3.

Tabla 5.23. Resumen de las funciones canónicas discriminantes. Autovalores de las funciones discriminantes. Porcentaje de la varianza explicado y porcentaje acumulado. Zonas 2, 9, 11, 12. Introducción de parámetros "paso a paso". "Vi de Vila" de la DOQP.

Función	Autovalor	% de varianza	% acumulado
1	0,504	49,3	49,3
2	0,402	39,3	88,5
3	0,118	11,5	100,0

Los coeficientes asignados a cada parámetro dentro de cada una de las funciones discriminantes canónicas se presentan en la tabla 5.24. Los parámetros más destacados para la función 1 son pH, con un coeficiente de 0,660, y IFC, con -0,373; para la función 2 son S, con un coeficiente de 1,663, y A, con un coeficiente de 1,465; y finalmente para la función 3 son ANCO, con coeficiente 0,720, y IHCL con 0,686.

Tabla 5.24. Coeficientes estandarizados de las funciones discriminantes canónicas. Zonas 2, 9, 11, y 12. Introducción de parámetros "paso a paso". "Vi de Vila" de la DOQP

	Función		
	1	2	3
ANCO	0,328	0,269	0,720
IHCL	0,148	-0,156	0,686
TON	-0,026	0,630	0,287
a	-0,281	1,465	0,472
S	0,280	1,663	-0,173
SO <sub>2</sub>	-0,098	0,407	-0,250
pH	0,660	0,107	0,145
IFC	-0,373	0,292	-0,458
FLV	-0,273	-0,275	0,385
ODHF	0,104	0,515	0,024

Por lo tanto, cada una de las zonas se puede agrupar en torno a un punto, centroide, definido por unas coordenadas según las tres funciones discriminantes utilizadas en el análisis (Tabla 5.25).

Tabla 5.25. Coordenadas de los centroides de los grupos para las tres funciones discriminantes. Zonas 2, 9, 11 y 12. Introducción de parámetros "paso a paso". "Vi de Vila" de la DOQP.

ZONA	Función		
	1	2	3
2	-0,014	-0,909	0,046
9	1,020	0,447	0,137
11	-0,327	0,336	-0,599
12	-1,005	0,519	0,406

Los resultados obtenidos tomando los parámetros seleccionados y aplicando tanto la validación original como la cruzada se presentan en la tabla 5.26. Mediante el procedimiento de validación original se clasifican correctamente el 62,2% de las muestras estudiadas, destacando la zona 2 con un 70,9% de las muestras correctamente clasificadas. Si se observa el resultado obtenido con la validación cruzada, el valor global de las muestras correctamente clasificadas desciende hasta el 60,3% de las muestras, si bien destaca la misma zona que con el procedimiento anterior, la zona 2 con un 70,9 %.

Tabla 5.26. Resultados de la clasificación para las zonas 2, 9, 11 y 12. Introducción de parámetros "paso a paso". Validación original y cruzada. Caso "Vi de Vila" DOQP.

	ZONA	Grupo de pertenencia pronosticado				Total
		2	9	11	12	
Original	% 2	70,9	8,1	11,6	9,3	100,0
	9	18,3	62,0	11,3	8,5	100,0
	11	22,4	5,2	50,0	22,4	100,0
	12	9,6	7,7	21,2	61,5	100,0
Validación cruzada	% 2	70,9	8,1	11,6	9,3	100,0
	9	18,3	60,6	12,7	8,5	100,0
	11	24,1	8,6	44,8	22,4	100,0
	12	9,6	9,6	21,2	59,6	100,0

Al representar el resultado utilizando las dos primeras funciones discriminantes, que explican conjuntamente el 88,5% de la varianza, se obtiene la figura 5.17.

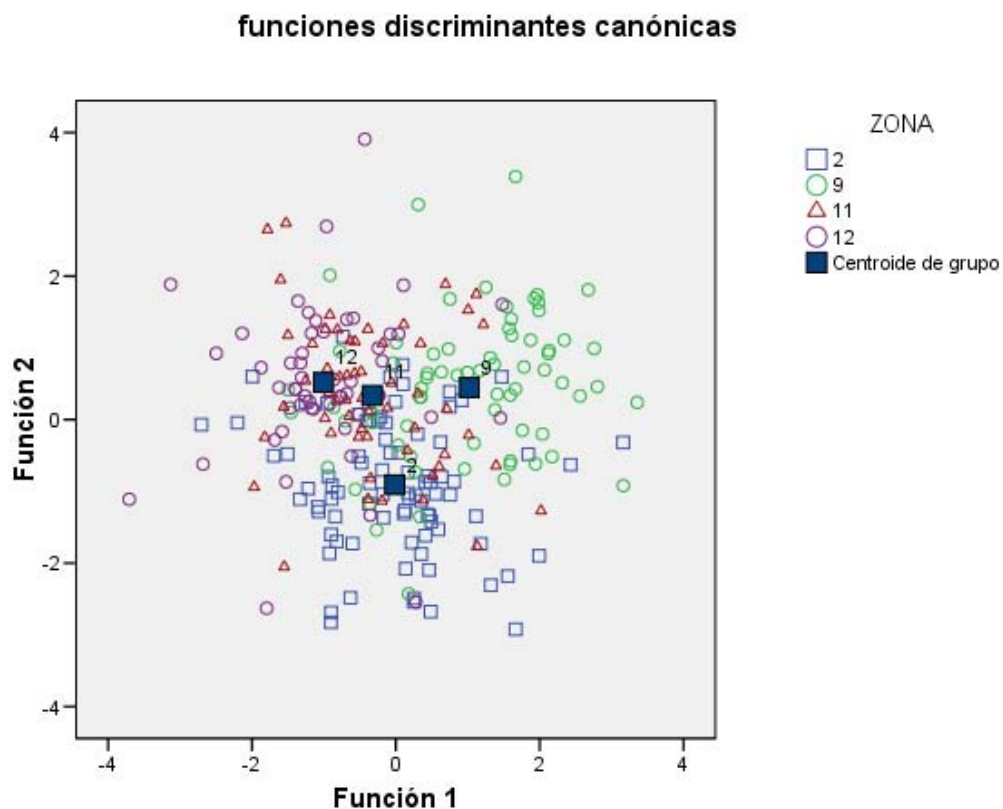


Figura 5.17. Representación de las muestras de las zonas 2, 9, 11 y 12 según las dos primeras funciones discriminantes canónicas. Introducción de parámetros "paso a paso". Caso "vi de Vila" de la DOQP

#### 5.2.1.2.2. Método de inclusión de todos los parámetros analizados en "vins de la Vila" DOQP

De manera análoga al proceso realizado para la diferenciación inter-DO se procede a estudiar el comportamiento del modelo en el caso de tomar la totalidad de los parámetros analizados para la diferenciación de los vinos analizados en la DOQP.

a. zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10 (menos de 50 muestras)

Para la primera comparación se tomaron las zonas con un número de muestras analizadas a cada zona inferior a 50. Como se comprueba aplicando la prueba M de Box (tabla 5.27), el resultado obtenido presenta un p-valor menor que 0,05, por lo que se rechaza la hipótesis nula de que las matrices de covarianzas son iguales.

Tabla 5.27. Resultados de la prueba M de Box. Zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10. Introducción de todos los parámetros. Caso "Vi de Vila" de la DOQP.

M de Box		4444,418
F	Aprox.	3,037
	gl1	870
	gl2	26753,572
	Sig.	0,000

En la tabla 5.28 se presenta un resumen de los autovalores y de la  $\lambda$  de Wilks para las funciones discriminantes obtenidas por el método. Como puede observarse, la función 1 explica el 34,3% de la varianza, la función 2 explica el 23,3%, otro 18,0% queda explicado por la función 3, la función 4 el 11,5%, la 5 el 8% y la función 6 el 4,9%. El número de funciones discriminantes generadas por el modelo es igual al número de grupos de discriminación existentes menos 1.

Tabla 5.28. Resumen de las funciones canónicas discriminantes. Autovalores de las funciones discriminantes. Porcentaje de la varianza explicado y porcentaje acumulado. Zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10. Introducción de todos los parámetros. "Vi de Vila" de la DOQP.

Función	Autovalor	% de varianza	% acumulado
1	2,042	34,3	34,3
2	1,386	23,3	57,6
3	1,071	18,0	75,6
4	0,687	11,5	87,1
5	0,475	8,0	95,1
6	0,294	4,9	100,0

Los coeficientes asignados a cada parámetro dentro de cada una de las funciones discriminantes canónicas se presentan en la tabla 5.29. Para la función 1 los parámetros más significativos resultaron B y L, para la función 2 fueron A420 y A520, para la función 3 los parámetros B y A520, para la función 4 los parámetros A620 e IC, para la función 5 H y A420 y finalmente para la función 6 los parámetros más representativos resultaron A420 e IC.



Tabla 5.29. Coeficientes estandarizados de las funciones discriminantes canónicas. Zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10. Introducción de todos los parámetros. "Vi de Vila" de la DOQP

	Función					
	1	2	3	4	5	6
IPT	-0,287	-0,178	0,038	-0,161	-0,081	0,266
ANT	0,150	-0,059	-0,207	-0,044	0,324	-0,498
ANCO	0,173	-0,195	0,513	-0,473	0,061	0,310
TAN	0,324	0,141	0,471	0,173	-0,028	0,180
IDM	-0,848	-0,249	0,186	-0,112	-0,004	0,078
CAT	0,674	0,176	-0,272	0,174	0,229	-0,727
IGL	-0,234	-0,076	-0,073	-0,344	0,343	-0,055
IHCL	0,212	0,113	-0,434	-0,167	0,328	0,070
IET	0,165	-0,270	0,180	-0,096	0,093	0,095
A420	-0,363	-1,876	1,893	0,282	1,410	-1,056
A520	-0,879	2,100	-2,110	-0,357	-0,181	0,112
A620	0,368	0,751	-0,138	0,794	-0,909	0,479
IC	0,994	-0,274	0,607	-0,915	0,000	0,842
TON	-0,115	0,819	-0,961	-0,062	0,340	0,201
A	-1,092	1,077	0,273	0,061	-0,333	0,699
B	7,522	-0,964	2,434	-2,868	1,116	-0,136
L	-5,360	0,646	-1,332	2,558	0,886	-0,725
H	-1,142	-0,213	-1,104	0,474	-1,640	0,057
GAV	-0,074	0,499	-0,430	0,258	-0,532	-0,260
AV	-0,192	0,046	0,345	-0,389	-0,572	-0,487
SO <sub>2</sub>	0,758	-0,015	0,023	0,137	-0,217	-0,068
AT	0,002	-0,085	-0,544	-0,049	0,355	-0,072
pH	-0,093	0,139	-0,056	0,442	0,264	0,118
IFC	0,512	0,183	0,348	0,378	-0,541	0,304
PFT	0,076	-0,054	0,225	-0,185	0,400	-0,174
FLV	0,360	0,814	-0,139	0,080	0,093	-0,074
NFL	0,102	-0,262	-0,083	0,303	0,004	-0,093
ODHF	-0,287	-0,390	0,066	0,025	-0,690	0,210
ANCIT	-0,341	0,365	0,347	0,157	-0,181	0,487

Como en los casos anteriores, cada una de las zonas se puede agrupar en torno a un punto, centroide, definido por unas coordenadas según las seis funciones discriminantes utilizadas en el análisis (Tabla 5.30).

Tabla 5.30. Coordenadas de los centroides de los grupos para las seis funciones discriminantes. Zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10. Introducción de todos los parámetros. "Vi de Vila" de la DOQP

ZONA	Función					
	1	2	3	4	5	6
1	-1,335	-1,424	0,619	-0,293	-0,176	0,623
3	1,254	-1,437	0,262	-0,449	-0,823	-1,069
4	0,009	1,339	-0,097	1,996	-1,703	0,330
6	0,416	-0,515	-0,627	0,841	0,797	-0,093
7	-3,842	1,682	0,857	-0,003	0,382	-0,989
8	0,241	0,916	-1,148	-0,885	-0,118	0,181
10	2,054	1,273	2,209	-0,229	0,442	0,227

El resultado de la clasificación mediante 6 funciones discriminantes canónicas donde se tienen en cuenta la totalidad de los parámetros analizados se presenta en la tabla 5.31.

Tabla 5.31. Resultados porcentuales de la clasificación Zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10. Introducción de todos los parámetros. Validación original y cruzada. "Vi de Vila" de la DOQP

ZONA	Grupo de pertenencia pronosticado							Total	
	1	3	4	6	7	8	10		
Original %	1	83,9	0,0	3,2	9,7	0,0	3,2	0,0	100,0
	3	5,6	88,9	0,0	0,0	0,0	5,6	0,0	100,0
	4	0,0	0,0	81,8	18,2	0,0	0,0	0,0	100,0
	6	2,5	2,5	0,0	77,5	0,0	17,5	0,0	100,0
	7	0,0	0,0	0,0	0,0	90,9	9,1	0,0	100,0
	8	0,0	0,0	2,6	10,3	0,0	84,6	2,6	100,0
	10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	100,0
Validación cruzada %	1	67,7	3,2	3,2	16,1	3,2	6,5	0,0	100,0
	3	11,1	72,2	0,0	5,6	0,0	11,1	0,0	100,0
	4	0,0	0,0	54,5	27,3	0,0	18,2	0,0	100,0
	6	10,0	5,0	5,0	60,0	0,0	17,5	2,5	100,0
	7	18,2	0,0	0,0	0,0	63,6	18,2	0,0	100,0
	8	0,0	5,1	5,1	17,9	2,6	66,7	2,6	100,0
	10	5,9	0,0	0,0	11,8	0,0	17,6	64,7	100,0

Como se observa, con la validación original se consigue clasificar correctamente un número muy significativo de las muestras de vino analizadas, el 85% del total, llegando al 100% de muestras correctamente analizadas para la zona 10 (Vi de Vila de Masos de Falset), un 90,9% para la zona 7 (Vi de Vila de La Morera) y un 88,9% en la zona 3 (Vi de Vila de El Lloar) y alcanzando valores muy importantes de acierto, por encima del 80%, para las clasificaciones de los vinos de las zonas 4 (Vi de Vila de La Vilella Baixa) y 8 (Vi de Vila de Poboleda). La zona peor clasificada resulta ser la zona 6 con un 77,5% de clasificaciones correctas.

Realizando la validación cruzada globalmente se clasifican correctamente el 64,7% de las muestras estudiadas, destacando los resultados obtenidos para la zona 3 (72,2% de muestras correctamente clasificadas) y la zona 1 (67,7%). Por el contrario, las muestras de las zonas 4 y 6 son las que presentan porcentajes de las muestras correctamente clasificadas inferiores, con el 54,5 y el 60%, respectivamente.

Si se representan estos mismos resultados en un gráfico según las dos funciones discriminantes principales, que explican el 57,6% de la varianza, se obtiene la distribución presentada en la figura 5.18.

### funciones discriminantes canónicas

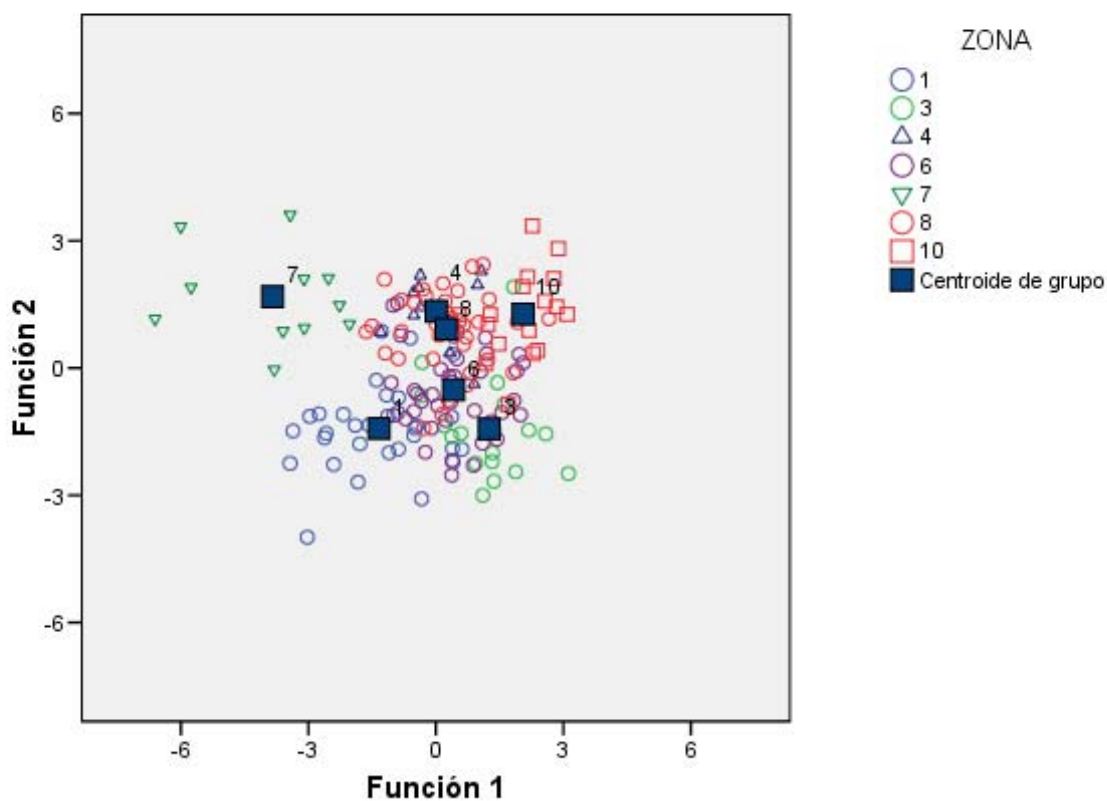


Figura 5.18. Representación de las muestras de las zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10 según las dos primeras funciones discriminantes canónicas. Introducción de todos los parámetros. Caso "vi de Vila" de la DOQP.

En la figura 5.18 se aprecian claramente definidas las zonas 7, que presenta un 90% de acierto en la clasificación de muestras con la validación original, la zona 1, con un 83,9% de acierto, y la zona 10, con el 100% de las muestras correctamente clasificadas. Destacar también que la zona 3, de la cual también se clasifican correctamente el 100% de sus muestras, no queda perfectamente representada. Como es lógico, la combinación de las 4 restantes funciones canónicas son las que permiten alcanzar los porcentajes de asignación correcta a cada zona de los vinos analizados. La imposibilidad de representar gráficamente seis ejes es la causa de la insuficiente diferenciación de las muestras en esta figura.

b. Zonas 2, 9, 11 y 12 (más de 50 muestras)

La segunda agrupación corresponde al resto de las zonas estudiadas (zonas 2, 9, 11 y 12). El número de muestras analizadas en cada una de ellas es superior a 50. Se da la circunstancia que en las zonas 2 y 9 se concentran la mayoría de las bodegas de la DOQP.

Como se comprueba aplicando la prueba M de Box (tabla 5.32), el resultado obtenido presenta un p-valor menor que 0,05, por lo que se rechaza la hipótesis nula de que las matrices de covarianzas son iguales.

Tabla 5.32. Resultados de la prueba M de Box. Zonas 2, 9, 11, 12. Introducción de todos los parámetros. Caso "Vi de Vila" de la DOQP.

M de Box		4058,166
F	Aprox.	3,146
	gl1	1053
	gl2	115006,031
	Sig.	0,000

En la tabla 5.33 se presenta un resumen de los autovalores y de la  $\lambda$  de Wilks para las funciones discriminantes obtenidas por el método. Como puede observarse, la función 1 explica el 55,5% de la varianza, la función 2 explica el 33,5%, mientras que el 11,0% restante queda explicado por la función 3.

Tabla 5.33. Resumen de las funciones canónicas discriminantes. Autovalores de las funciones discriminantes. Porcentaje de la varianza explicado y porcentaje acumulado. Zonas 2, 9, 11 y 12. Introducción de todos los parámetros. "Vi de Vila" de la DOQP.

Función	Autovalor	% de varianza	% acumulado
1	0,819	55,5	55,5
2	0,495	33,5	89,0
3	0,163	11,0	100,0

Los coeficientes asignados a cada parámetro dentro de cada una de las funciones discriminantes canónicas se presentan en la tabla 5.34. Destacando en la importancia de los parámetros B y H en las tres funciones discriminantes.

Tabla 5.34. Coeficientes estandarizados de las funciones discriminantes canónicas. Zonas 2, 9, 11 y 12. Introducción de todos los parámetros. "Vi de Vila" de la DOQP.

	Función		
	1	2	3
IPT	0,030	-0,100	-0,258
ANT	-0,259	-0,073	-0,012
ANCO	-0,276	0,354	0,715
TAN	-0,030	-0,274	0,248
IDM	-0,183	0,445	0,488
CAT	0,440	-0,113	-0,229
IGL	-0,043	0,254	-0,229
IHCL	-0,289	-0,054	0,528
IET	0,059	-0,184	0,296
A420	0,805	0,362	-0,234
A520	-1,061	0,960	0,391
A620	0,172	-0,987	-0,701
IC	-0,001	-0,663	0,511
TON	-0,161	0,559	0,471
a	4,038	1,817	0,714
b	-4,838	-5,396	-2,880
L	-1,506	2,402	0,321
C	-0,265	0,047	1,443
H	7,449	3,789	1,291
S	4,573	3,190	0,421
GAV	0,057	0,398	0,102
AV	-0,036	0,124	-0,231
SO <sub>2</sub>	0,224	0,410	-0,227
pH	-0,630	0,343	0,064
IFC	0,263	0,092	-0,551
PFT	0,151	0,070	0,168

La tabla 5.35 muestra las coordenadas de los centroides obtenidos según las tres funciones discriminantes utilizadas en el análisis (Tabla 5.35).

Tabla 5.35. Coordenadas de los centroides de los grupos para las tres funciones discriminantes. Zonas 2, 9, 11 y 12. Introducción de todos los parámetros. "Vi de Vila" de la DOQP.

ZONA	Función		
	1	2	3
2	-0,241	-0,976	0,112
9	-1,149	0,711	0,117
11	0,512	0,173	-0,720
12	1,397	0,450	0,458

En este caso, el porcentaje global de vinos clasificado correctamente es menor pero relevante, el 65,5%, destacando la zona 2 con el 75,6% de muestras bien clasificadas y la zona 12 con el 65,4%.

Igualmente, se ha realizado la validación cruzada y globalmente se clasifican correctamente mediante este método el 57,3% de las muestras analizadas, superando este nivel la zona 2, con el 68,6% correctamente clasificado, mientras que la zona 11 presenta un valor de acierto del 39,7%, muy inferior a la media (tabla 5.36.).

Tabla 5.36. Resultados de la clasificación para las zonas 2, 9, 11 y 12. Introducción de todos los parámetros. Validación original y cruzada. Caso "Vi de Vila" DOQP.

	ZONA	Grupo de pertenencia pronosticado				Total
		2	9	11	12	
Original %	2	75,6	9,3	9,3	5,8	100
	9	18,3	64,8	11,3	5,6	100
	11	22,4	6,9	51,7	19,0	100
	12	13,5	5,8	15,4	65,4	100
Validación cruzada(a) %	2	68,6	11,6	11,6	8,1	100
	9	19,7	60,6	14,1	5,6	100
	11	25,9	8,6	39,7	25,9	100
	12	13,5	9,6	23,1	53,8	100

Expresando estos resultados gráficamente en unos ejes cartesianos con las dos funciones discriminantes principales (Figura 5.19) se observa la ordenación de los valores en torno a sus centroides.

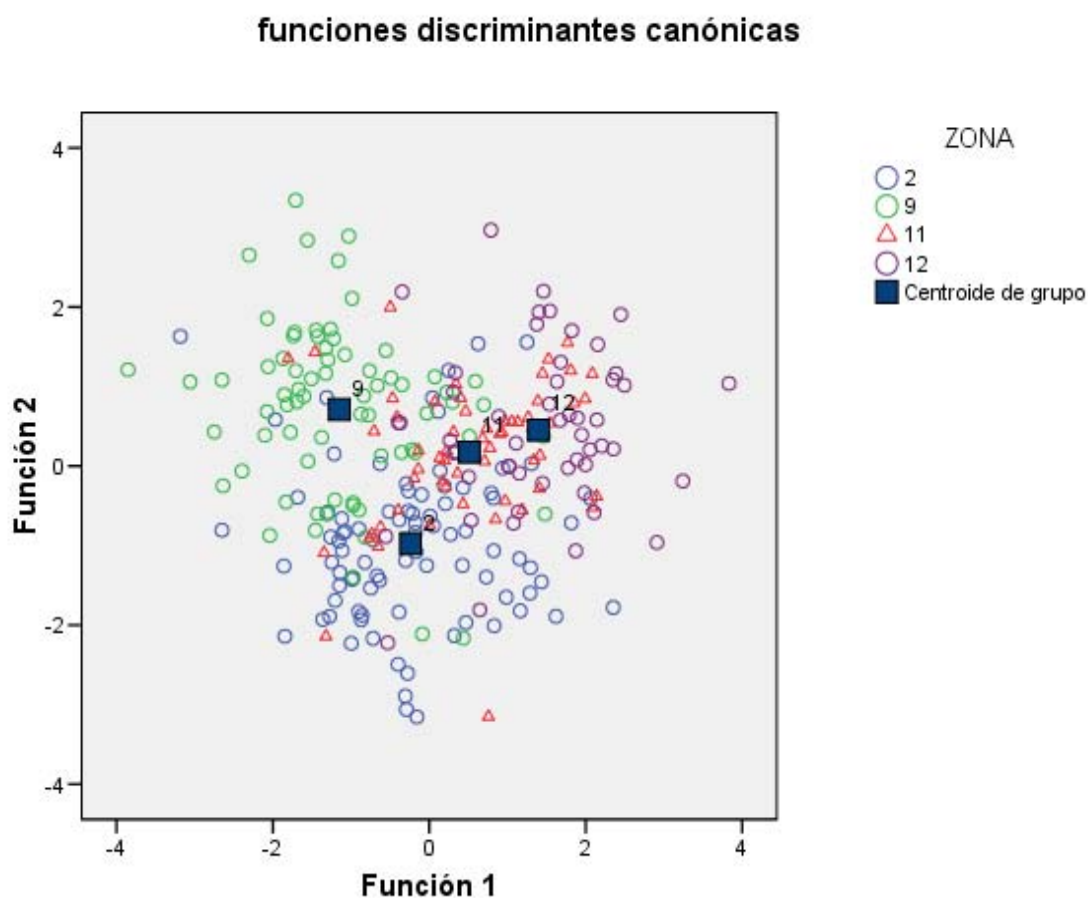


Figura 5.19. Representación de las muestras de las zonas 2, 9, 11 y 12 según las dos funciones discriminantes canónicas principales. Introducción de todos los parámetros. Caso "vi de Vila" de la DOQP

### 5.2.1.3. Método con la utilización de los parámetros obtenidos en el caso 5.1. Inter-DO

Por último, se ha aplicado al caso de los "Vi de Vila" al modelo obtenido en el análisis inter-DO utilizando exclusivamente los 18 parámetros seleccionados en ese caso para su aplicación en los vinos analizados de la DOQP, con el fin de ver si es o no aplicable un modelo reducido y con los mismos parámetros para las dos agrupaciones de zonas que se han planteado en este estudio.

a. Para las zonas 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 10 (menos de 50 muestras)

Como se comprueba aplicando la prueba M de Box (tabla 5.37), el resultado obtenido presenta un p-valor menor que 0,05, por lo que se rechaza la hipótesis nula de que las matrices de covarianzas son iguales.

Tabla 5.37. Resultados de la prueba M de Box. Zonas 1, 3, 4, 5, 6, 7 y 10. Introducción de los parámetros seleccionados en el Caso diferenciación inter-DO. Caso "Vi de Vila" de la DOQP.

M de Box		1603,256
F	Aprox.	3,534
	gl1	342
	gl2	27009,901
	Sig.	0,000

En la tabla 5.38 se presenta un resumen de los autovalores y de la  $\lambda$  de Wilks para las funciones discriminantes obtenidas por el método. Como puede observarse, la función 1 explica el 30,1% de la varianza, la función 2 explica el 25,8% mientras que otro 19,0% queda explicado por la función 3; las funciones 4, 5 y 6 explican el 13,5%, 6,6% y el 4,4% respectivamente.

Tabla 5.38. Resumen de las funciones canónicas discriminantes. Autovalores de las funciones discriminantes. Porcentaje de la varianza explicado y porcentaje acumulado Zonas 1, 3, 4, 5, 6, 7 y 10. Introducción de los parámetros seleccionados en el Caso diferenciación inter-DO. Caso "Vi de Vila" de la DOQP.

Función	Autovalor	% de varianza	% acumulado
1	1,197	30,1	30,1
2	1,024	25,8	55,9
3	0,782	19,7	75,5
4	0,539	13,5	89,1
5	0,261	6,6	95,6
6	0,173	4,4	100,0

Los coeficientes asignados a cada parámetro dentro de cada una de las funciones discriminantes canónicas se presentan en la tabla 5.39.



Tabla 5.39. Coeficientes estandarizados de las funciones discriminantes canónicas. Zonas 1, 3, 4, 5, 6, 7 y 10. Introducción de los parámetros seleccionados en el caso diferenciación inter-DO. Caso "Vi de Vila" de la DOQP.

	Función					
	1	2	3	4	5	6
ANT	-0,109	0,209	0,064	0,150	-0,150	0,294
ANCO	0,098	-0,130	0,439	-0,318	-0,389	-0,341
TAN	0,097	-0,073	0,401	0,049	-0,300	-0,281
CAT	-0,096	0,071	0,086	0,157	-0,090	0,681
IHCL	0,179	0,117	-0,428	-0,068	-0,392	0,104
TON	-0,365	0,136	-0,123	0,384	-0,399	0,097
A	-0,375	0,670	0,743	-0,054	-0,313	-1,129
B	0,443	-0,425	-0,668	0,427	0,782	1,530
GAV	0,246	0,522	-0,191	0,073	0,638	-0,054
AV	-0,163	0,018	0,653	-0,541	0,357	0,310
SO <sub>2</sub>	0,585	-0,299	-0,095	-0,034	0,090	0,143
AT	0,027	0,065	-0,596	-0,033	-0,201	0,316
pH	0,062	0,119	-0,120	0,554	-0,019	-0,139
IFC	0,558	-0,369	0,160	0,091	0,505	-0,313
PFT	0,117	0,118	0,215	-0,020	-0,595	0,295
FLV	0,533	0,455	-0,246	-0,018	0,109	0,223
NFL	-0,050	-0,419	-0,149	0,091	0,148	0,175
ODHF	-0,402	-0,312	0,163	-0,227	0,468	-0,489

Por lo tanto, cada una de las zonas se puede agrupar en torno a un punto, centroide, definido por unas coordenadas según las tres funciones discriminantes utilizadas en el análisis (Tabla 5.40).

Tabla 5.40. Coordenadas de los centroides de los grupos para las tres funciones discriminantes. Zonas 1, 3, 4, 5, 6, 7 y 10. Introducción de los parámetros seleccionados en el caso diferenciación inter-DO. Caso "Vi de Vila" de la DOQP.

ZONA	Función					
	1	2	3	4	5	6
1	-1,358	-0,919	0,428	-0,313	-0,228	-0,461
3	0,270	-1,249	0,454	-0,808	0,738	0,695
4	0,623	0,391	0,264	1,232	1,384	-0,707
6	-0,039	-0,435	-0,816	0,854	-0,266	0,256
7	-1,935	2,440	1,402	0,409	0,000	0,562
8	0,414	0,946	-0,842	-0,774	-0,007	-0,137
10	2,181	0,019	1,515	0,130	-0,619	-0,090

Los resultados obtenidos tomando los parámetros seleccionados y aplicando tanto la validación original como la cruzada se presentan en la tabla 5.41. Mediante el procedimiento de validación original se clasifican correctamente el 80,8% de las muestras estudiadas, destacando la zona 7 con el 100% de las muestras correctamente clasificadas, la zona 10, con el 94,1%, y la zona 4 con un 81,8%. Si se observa el resultado obtenido con la validación cruzada el valor de las muestras correctamente clasificadas desciende hasta el 60,5% de las muestras, destacando con este procedimiento la zona 7 (90,9%), la zona 8 (71,8%) y la zona 10 (64,7% de las muestras correctamente clasificadas).

Tabla 5.41. Resultados de la clasificación para las zonas con nº de muestras inferior a 50. Clasificación por pasos. Validación original y cruzada. Zonas 1, 3, 4, 5, 6, 7 y 10. Introducción de los parámetros seleccionados en el Caso diferenciación inter-DO. Caso "Vi de Vila" de la DOQP.

	ZONA	Grupo de pertenencia pronosticado							Total
		1	3	4	6	7	8	10	
Original %	1	80,6	0,0	3,2	9,7	0,0	3,2	3,2	100
	3	22,2	66,7	5,6	0,0	0,0	5,6	0,0	100
	4	0,0	0,0	81,8	18,2	0,0	0,0	0,0	100
	6	2,5	0,0	5,0	77,5	2,5	12,5	0,0	100
	7	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	100
	8	0,0	5,1	2,6	12,8	0,0	79,5	0,0	100
	10	0,0	0,0	0,0	5,9	0,0	0,0	94,1	100
Validación % cruzada	1	51,6	6,5	6,5	22,6	3,2	6,5	3,2	100
	3	22,2	50,0	11,1	16,7	0,0	0,0	0,0	100
	4	0,0	0,0	63,6	18,2	0,0	9,1	9,1	100
	6	15,0	2,5	5,0	50,0	5,0	22,5	0,0	100
	7	9,1	0,0	0,0	0,0	90,9	0,0	0,0	100
	8	2,6	10,3	0,0	12,8	2,6	71,8	0,0	100
	10	0,0	5,9	0,0	11,8	0,0	17,6	64,7	100

Expresando estos resultados gráficamente en función de las dos primeras funciones discriminantes, explicativas del 55,9% de la varianza, se observa la ordenación de los valores en torno a sus centroides (Figura 5.20).

**funciones discriminantes canónicas**

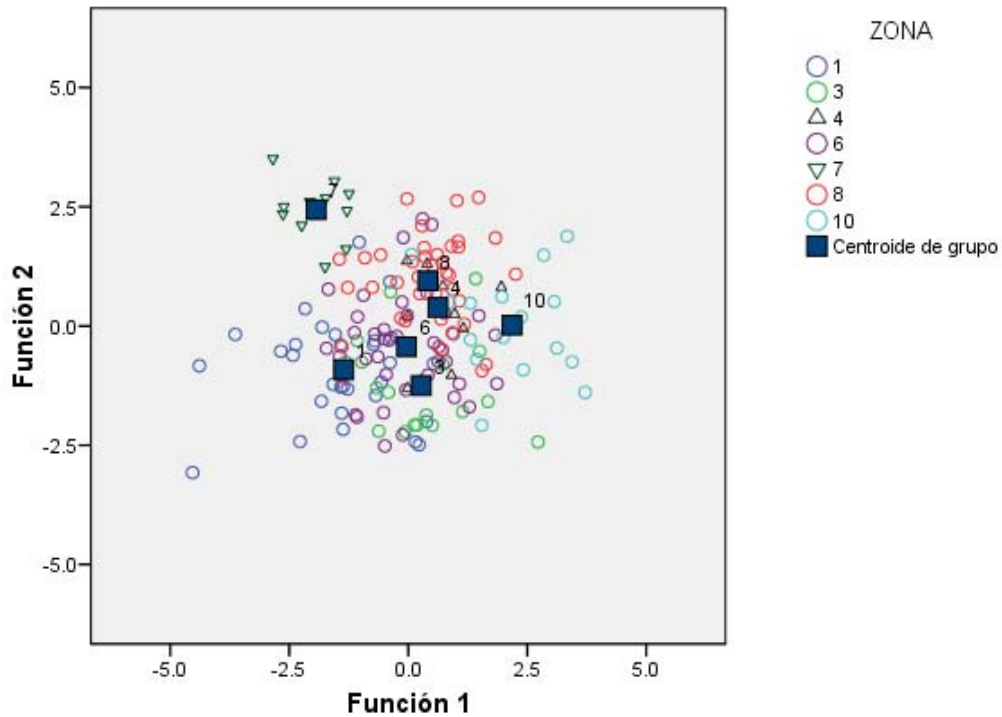


Figura 5.20. Representación de las muestras de las Zonas 1, 3, 4, 5, 6, 7 y 10 según las dos primeras funciones discriminantes canónicas. Introducción de los parámetros seleccionados en el caso diferenciación inter-DO. Caso "Vi de Vila" de la DOQP

b. Para las zonas 2, 9, 11 y 12 (más de 50 muestras)

Igualmente se aplica el modelo de 18 parámetros obtenido para el caso diferenciación inter-DO a las zonas con más de 50 muestras de la DOQP. Como se comprueba aplicando la prueba M de Box (tabla 5.42.), el resultado obtenido presenta un p-valor menor que 0,05, por lo que se rechaza la hipótesis nula de que las matrices de covarianzas son iguales.

Tabla 5.42. Resultados de la prueba M de Box. Zonas 2, 9, 11 y 12. Introducción de los 18 parámetros del Caso diferenciación inter-DO. Caso "Vi de Vila" de la DOQP.

M de Box		1108,635
F	Aprox.	1,888
	gl1	513
	gl2	115770,251
	Sig.	0,000

En la tabla 5.43 se presenta un resumen de los autovalores y de la  $\lambda$  de Wilks para las funciones discriminantes obtenidas por el método. Se observa que la

función 1 explica el 49,4% de la varianza, la función 2 explica el 38%, mientras que el otro 12,6% queda explicado por la función 3.

Tabla 5.43. Resumen de las funciones canónicas discriminantes. Autovalores de las funciones discriminantes. Porcentaje de la varianza explicado y porcentaje acumulado. Zonas 2, 9, 11 y 12. Introducción de los 18 parámetros del caso diferenciación inter-DO. "Vi de Vila" de la DOQP.

Función	Autovalor	% de varianza	% acumulado
1	0,578	49,4	49,4
2	0,445	38,0	87,4
3	0,148	12,6	100,0

Los coeficientes asignados a cada parámetro dentro de cada una de las funciones discriminantes canónicas se presentan en la tabla 5.44.

Tabla 5.44. Coeficientes estandarizados de las funciones discriminantes canónicas. Zonas 2, 9, 11 y 12. Introducción de los 18 parámetros del caso diferenciación inter-DO. "Vi de Vila" de la DOQP.

	Función		
	1	2	3
ANT	-0,329	-0,006	-0,082
ANCO	-0,125	0,359	0,598
TAN	-0,026	-0,267	0,037
CAT	0,370	0,270	0,076
IHCL	-0,213	-0,051	0,624
TON	0,241	0,435	0,285
A	0,481	-0,483	0,791
B	-0,037	0,334	-0,310
GAV	0,184	0,360	0,140
AV	0,059	0,119	-0,178
SO <sub>2</sub>	0,283	0,380	-0,312
AT	0,004	0,304	-0,033
pH	-0,543	0,610	0,140
IFC	0,340	-0,044	-0,374
PFT	0,038	0,227	-0,220
FLV	0,205	-0,311	0,615
NFL	0,126	0,118	0,401
ODHF	0,073	0,380	0,026

En la tabla 5.46 se muestran las coordenadas de los centroides según las tres funciones discriminantes utilizadas en el análisis (Tabla 5.45).

Tabla 5.45. Coordenadas de los centroides de los grupos para las tres funciones discriminantes. Zonas 2, 9, 11 y 12. Introducción de todos los parámetros. "Vi de Vila" de la DOQP.

ZONA	Función		
	1	2	3
2	-0,403	-0,879	0,090
9	-0,777	0,820	0,155
11	0,395	0,147	-0,691
12	1,287	0,171	0,411

Al igual que en todos los casos anteriores, tomando como ejes las dos principales funciones discriminantes (87,4% de la varianza) se observa la ordenación de los valores en torno a sus centroides (Figura 5.21).

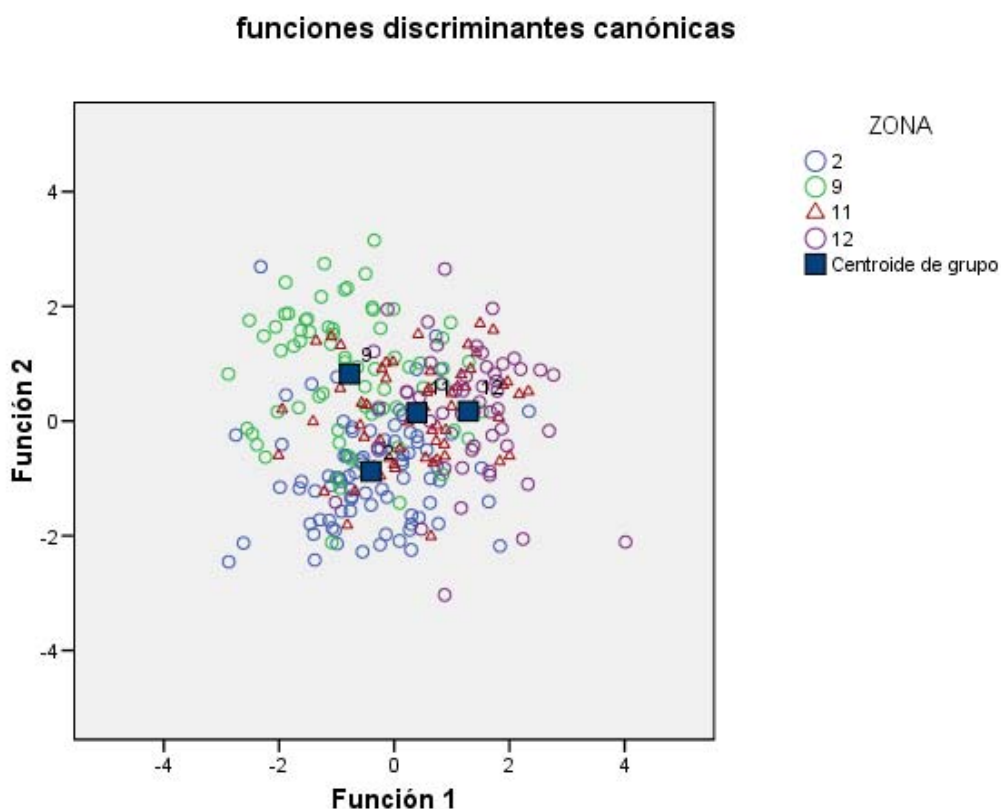


Figura 5.21. Representación de las muestras de las Zonas 2, 9, 11 y 12 según las dos primeras funciones discriminantes canónicas. Introducción de los parámetros seleccionados en el Caso diferenciación inter-DO. Caso "Vi de Vila" de la DOQP

Mediante el procedimiento de validación original se clasifican correctamente el 63,7% de las muestras estudiadas; destaca la zona 2 con el 74,4% de las muestras correctamente clasificadas, mientras que que la zona 11 queda en peor lugar, con el 50%. Si se observa el resultado obtenido con la validación cruzada, el valor de las muestras correctamente clasificadas desciende hasta el 55,8% de las muestras, manteniéndose destacada la misma zona que con

el procedimiento anterior, la zona 2, si bien en este caso el porcentaje de muestras correctamente clasificadas es del 69,8%. La zona 11 es la que presenta un nivel de aciertos más bajo, con el 37,9% de muestras correctamente clasificadas (tabla 5.46.)

Tabla 5.46. Resultados de la clasificación para las zonas 2, 9, 11 y 12. Introducción de los 18 parámetros del caso diferenciación inter-DO. Validación original y cruzada. Caso "Vi de vila" de la DOQP

	ZONA	Grupo de pertenencia pronosticado				Total
		2	9	11	12	
Original %	2	74,4	8,1	11,6	5,8	100
	9	18,3	59,2	14,1	8,5	100
	11	24,1	8,6	50,0	17,2	100
	12	9,6	9,6	13,5	67,3	100
Validación cruzada)	2	69,8	9,3	12,8	8,1	100
	9	21,1	53,5	15,5	9,9	100
	11	25,9	10,3	37,9	25,9	100
	12	13,5	11,5	19,2	55,8	100

El resumen de los porcentajes correctamente clasificados en función del método de cálculo se presenta en la tabla 5.47.

Tabla 5.47. Resultados porcentuales de clasificación global correcta. Comparación entre métodos. Caso "Vi de Vila" de la DOQP

	Todos los parámetros. Validación original	Todos los parámetros. Validación cruzada	Parámetros por pasos. Validación original	Parámetros por pasos. Validación cruzada	Parámetros inter-DO. Validación original	Parámetros inter-DO. Validación cruzada
Zonas 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 10	86,2	60,5	79,0	68,9	80,8	60,5
Zonas 2, 9, 11 y 12	66,7	55,8	62,2	60,3	63,7	55,8

Se comprueba que el modelo Inter-DO se comporta de una manera robusta, pues alcanza valores intermedios entre los obtenidos con la aplicación de la totalidad de los parámetros y los resultantes de la introducción por pasos.

Particularizando para cada una de las zonas estudiadas se puede comprobar la variación en el porcentaje de asignación correcta en función del método

seleccionado y tomando las validaciones cruzadas, por ser este procedimiento más exigente que la validación original (tabla 5.48). En cualquier caso, los porcentajes de acierto son notables para las zonas 4, 7 y 10, reduciéndose en las zonas 1, 3, 6, 8, 2 y 9 y comportándose de una forma menos robusta para las zonas 11 y 12.

Tabla 5.48. Resultados porcentuales de clasificación de las muestras analizadas. Comparación entre métodos. Caso "vi de Vila" de la DOQP

Zonas	Todos los parámetros. Validación cruzada	Parámetros por pasos. Validación cruzada	Parámetros inter-DO. Validación cruzada
1	67,7	64,5	51,6
3	72,2	66,7	50,0
4	54,5	81,8	63,6
6	60,0	60,0	50,0
7	63,6	81,8	90,9
8	66,7	69,2	71,8
10	64,7	82,4	64,7
2	68,6	70,9	69,8
9	60,6	60,6	53,5
11	39,7	44,8	37,9
12	53,8	59,6	55,8

Los resultados de estos análisis permiten defender como correcta esta zonificación, ya que es posible diferenciar no sólo los vinos producidos en una zona determinada de los que se han producido con uvas de diversas localizaciones de la DOQP (sin zonificar), sino que es también posible clasificar con un alto grado de acierto los vinos producidos en cada zona. Se debe tener en cuenta la clara preponderancia de las variedades autóctonas de Garnatxa negra y Samsó (Cariñena), las diferentes climatologías soportadas dentro de las cinco campañas estudiadas y los diferentes sistemas de elaboración y crianza utilizados por los bodegueros de la DOQ Priorat.

De los trece parámetros seleccionados (ACIT, IFC, SO<sub>2</sub>, AV, AT, IHCL, TON, ANCO, GAV, IC, FLV, ODHF y IDM) con el método de introducción "paso a paso" para las zonas de menor número de muestras (Zonas 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 10) se pasa a únicamente diez (a, pH, IFC, ANCO, TON, SO<sub>2</sub>, IHCL, S, ODHF y FLV) para las zonas con un mayor número de muestras (Zonas 2, 9, 11 y 12). De estas únicamente son comunes siete (IFC, SO<sub>2</sub>, IHCL, TON, ANCO, FLV y OHDF). Si se comparan estos parámetros con los obtenidos para en caso de diferenciación inter-DO (GAV, ANCO, ODHF, pH, NFLV, FLV, SO<sub>2</sub>, AV, AT, IHCL, ANT, PFT, IFC, a, b, CAT, TAN y TON) se observa que los parámetros significativos concordantes para los tres casos estudiados resultan ser: ANCO, OHDF, FLV, SO<sub>2</sub>, IHCL, IFC y TON.

Como se puede observar, los parámetros significativos para el caso intra-DO ("Vi de Vila" de la DOQP) de las zonas con muestras superiores a 50 (Zonas 2, 9, 11 y 12) quedan totalmente englobados dentro de los parámetros significativos para el caso de diferenciación inter-DO, con la salvedad del parámetro S (que no aparece en el caso inter-DO). Si se compara el caso inter-DO con el caso del "vi de vila" con las zonas de menos de 50 muestras (Zonas 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 10), las diferencias son algo superiores ya que de los trece parámetros significativos para estas zonas tres de ellos (ACIT, IC y IDM) no aparecen seleccionados en el caso inter-DO.

La razón de estas diferencias se justifica por el cambio de escala que se produce al intentar explicar las diferentes caracterizaciones. En el caso inter-DO se están comparando tres DO separadas geográficamente, con composiciones varietales muy diversas, con condicionamientos edafoclimáticos dispares y sistemas de elaboración diferenciables. En el segundo caso, el "vi de Vila" de la DOQP, la variabilidad varietal se reduce drásticamente, las condiciones edáficas se igualan pero la variable geográfica "Terroir" (orientación, exposición solar, tipología de plantación y altura sobre el nivel del mar) y de elaboración se acentúan ampliamente.

La variable final que se pretende explicar, el impacto del "Terroir" sobre los vinos presentes en el mercado, comprende una serie de elementos que varían notablemente un función de las diferentes condiciones en las que se encuentran las zonas a estudiar en cada caso. La compleja definición del término "Terroir" tal y como está recogido en la resolución 333/2010 de la OIV conlleva la necesidad de diferentes parámetros analíticos a la hora de intentar descubrir los efectos de este sobre los vinos comerciales.

Una reducción de los vinos analizados en función de las variedades incorporadas en su "coupage", de las técnicas de vinificación y/o de los períodos de crianza, en resumen, una selección más homogénea de las



muestras reduciría los parámetros no controlados y tendría como resultado un mayor porcentaje de resultados correctos en la clasificación por zonas mediante el análisis con funciones discriminantes, sin embargo alejaría la población estudiada de la población real de vinos existente en este momento en el mercado.

Los trabajos realizados para caracterizar zonas dentro de otras DO vienen sucediéndose desde ya hace unos años. Morlat (1989) presentó un estudio para caracterizar los viñedos del "Vallée de la Loire" pero utilizó un tipo de parámetros muy disperso y no solo relacionados con el vino (resultados de análisis de suelo, valores agrónomicos y de respuesta de la planta y análisis de vinificación), los resultados obtenidos asignan correctamente el 73% de las muestras estudiadas. Con el mismo enfoque metodológico Bremont et al. (1996) presentó una metodología para Côtes du Rhône repitiendo los porcentajes de acierto obtenidos por el estudio citado anteriormente.

### **5.2.2. El Sumoll de la DO Tarragona. Comparación y diferenciación de los vinos monovarietales de Sumoll frente a los vinos plurivarietales de la misma área de producción**

Para la caracterización de una variedad tradicional cultivada en la DO Tarragona, el Sumoll, y su diferenciación frente a los vinos plurivarietales elaborados con uva obtenida en su misma área de producción (Elorduy et al., 2012), se aplicó el mismo modelo y sistemática de trabajo que en los dos casos anteriores.

Los resultados que se exponen a continuación se han obtenido en base a estudios de caracterización fenólica realizados por la EVE de Reus (INCAVI) con el soporte y la colaboración del Consejo Rector de la DO Tarragona y de la Cooperativa de Rodonyà, sobre la variedad Sumoll plantada en el término municipal de Rodonyà. Los resultados obtenidos, con clasificaciones de los grupos estudiados mediante funciones discriminantes, permiten avanzar una clara caracterización y diferenciación de esta variedad en relación a otros vinos elaborados dentro de su misma área geográfica.

En este caso, no obstante, existen ligeras diferencias de planteamiento porque en el estudio presentado los vinos tintos no fueron sometidos a la totalidad de parámetros incluidos en la matriz estudiada en el apartado 5.1 ya que el convenio de colaboración que amparaba este estudio no tenía los mismos objetivos que el correspondiente al apartado 5.1.

Los grupos de comparación se definen como: vinos plurivarietales producidos en el área de Rodonyà (Grupo 1), vinos plurivarietales producidos en el área co-lindante al término municipal de Rodonyà (Grupo 2) y vinos monovarietales de Sumoll producidos en Rodonyà (Grupo 3).

Los vinos analizados son vinos presentados a calificación por parte de bodegas elaboradoras a lo largo de diferentes campañas y por tanto son vinos preparados para su comercialización. A los vinos agrupados en el Grupo 3 se han añadido vinos elaborados en la EVE de Reus con uva de Sumoll proveniente de parcelas situadas en Rodonyà, y por tanto estos segundos no son vinos comerciales. Los vinos experimentales no hicieron la fermentación maloláctica. Sin embargo, el método de elaboración seguido en el EVE de Reus es similar al proceso de vinificación de la Cooperativa de Rodonyà y el hecho de no realizar la fermentación maloláctica es también habitual en los vinos de la misma cooperativa.

Los parámetros finalmente incluidos dentro de este estudio de caracterización fenólica son los que se presentan en la tabla 5.49.

Tabla 5.49. Parámetros analizados. Vinos tintos. Caracterización y diferenciación del Sumoll de Rodonyà. DOT.

Grupo de análisis	Nombre	Abreviatura	Unidades
Compuestos fenólicos totales	Índice de polifenoles totales (Absorbancia a 280)	IPT	ua
	Taninos	TAN	g/L taninos
	Antocianinas totales	ACIT	mg/L diglucósido malvidina
	Antocianinas coloreadas	ANCO	mg/L diglucósido malvidina
	Antocianos totales	ANT	mg/L diglucósido malvidina
	Índice etanol	IET	%
Color	Absorbancias a 620, 520 y 420	A620, A520, A420	ua
	Intensidad O.I.V.	IC	ua
	Tonalidad	TON	
Control de calidad	Grado alcohólico	GAV	% vol
	pH	pH	
	Acidez volátil	AV	g/L ácido acético
	Acidez total	AT	g/L ácido tartárico
	Sulfuroso total	SO <sub>2</sub>	mg/L

Para la caracterización de los vinos tintos monovarietales de Sumoll se han utilizado 47 muestras agrupadas en 13 muestras (G1) de vinos plurivarietales de Rodonyà, 14 muestras (G2) de vinos plurivarietales de la zona colindante y 20 muestras (G3) de vinos monovarietales de Sumoll de Rodonyà (tabla 5.50).

Tabla 5.50. Grupos y número de muestras de vino tinto. Caracterización y diferenciación del Sumoll de la DOT.

Grupo	Nº de muestras
G1	13
G2	14
G3	20

El resumen de los valores medios obtenidos por cada grupo son los que se presentan en la tabla 5.51.

Tabla 5.51. Valores medios de los parámetros analizados por grupos. Vino tinto. Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT.

	GRUPO		
	1	2	3
IPT	41,93	46,62	27,97
ANT	309	247	140
ACIT	135	107	39
ANCO	49	48	40
TAN	2,31	2,57	1,84
IET	36,01	32,59	47,33
IC	10,54	13,35	5,23
TON	0,62	0,64	0,70
GAV	12,75	12,85	13,03
AV	0,46	0,54	0,48
SO <sub>2</sub>	63	57	57
AT	5,3	4,7	8,6
pH	3,67	3,71	3,18

Para realizar la comparación entre zonas se procedió a trabajar con la variación porcentual entre las medias de los G1 y G3 en relación con las medias de los parámetros estudiados en el G2. La elección del grupo 2 (G2) como nivel 100 de referencia se debe a que a priori se considera este grupo como el más amplio, tanto a nivel geográfico como en relación a las variedades utilizadas en la elaboración de los vinos estudiados.

Las muestras recogidas y analizadas para cada uno de los grupos seleccionados presentan medias para cada parámetro analizado que permiten diferenciarlos con claridad. El peso de la variedad Sumoll (G3) es en este caso determinante, ya que sus características varietales marcan los resultados obtenidos. Tal y como se describe en la introducción, la Sumoll es una variedad de capa media, por lo tanto presenta menores valores de A420, A520, A620 y IC, alta acidez y baja carga polifenólica, por lo tanto menores valores de IPT (figuras 5.22. y 5.23.). La complejidad de los vinos de los grupos G1 y G2, tanto a nivel de mezcla de variedades de uva utilizadas en la vinificación como la diferente elaboración, marcan el resto de las diferencias entre grupos.

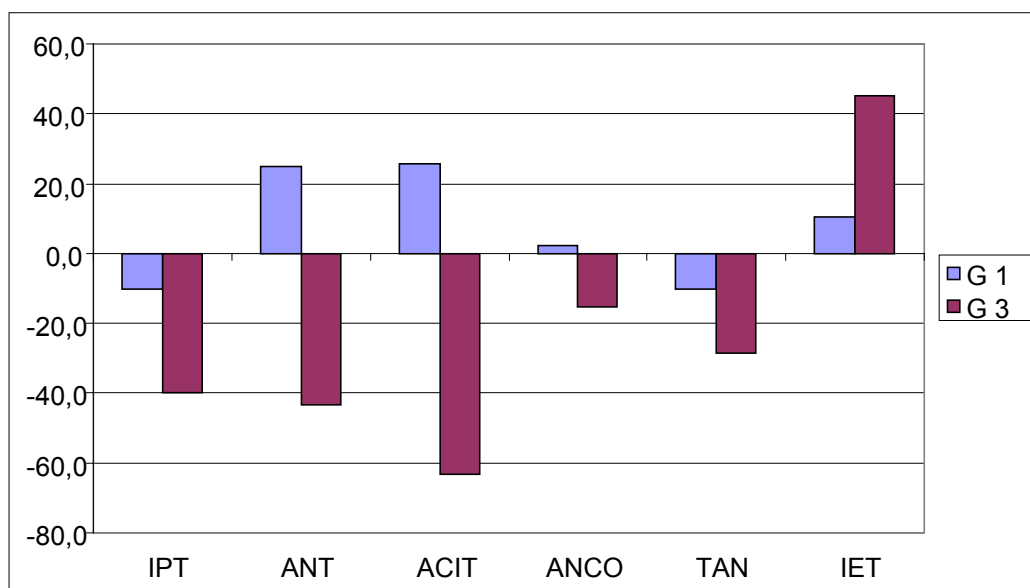


Figura 5.22. Porcentaje de variación de IPT, ANT, ACIT, ANCO, TAN y IET para los grupos G1 y G3 en relación al G2. Vinos tintos. Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT.

La elaboración como vino joven de la totalidad de las muestras presentadas en el grupo 3 marca claramente los índices de crianza estudiados (IET) así como los parámetros que indican la evolución de los polifenoles del vino (ANT, ACIT y TAN).

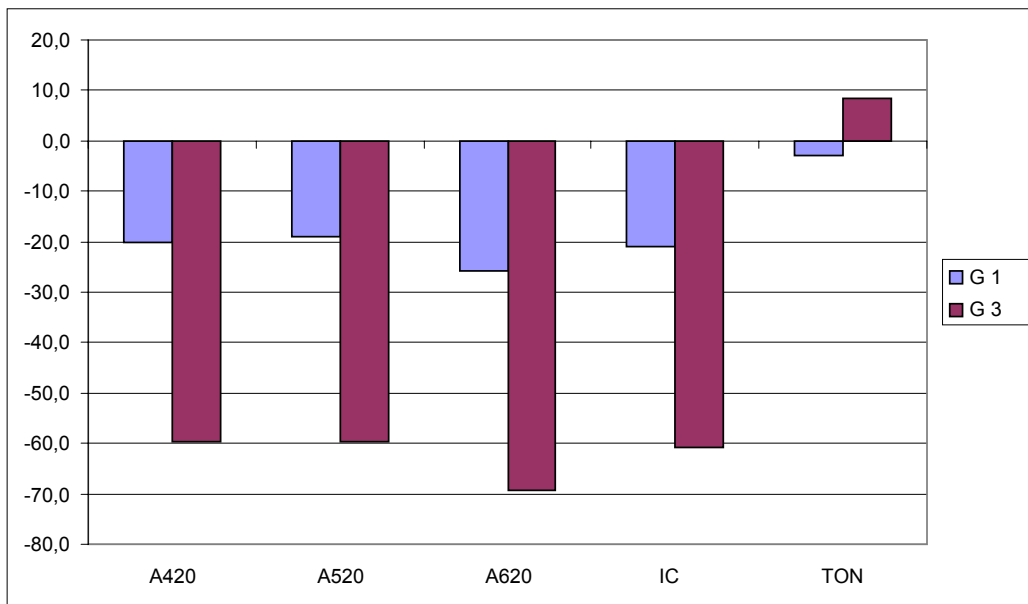


Figura 5.23. Porcentaje de variación de A420, A520, A620, IC y TON para los grupos G1 y G3 en relación al G2. Vinos tintos. Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT.

Como era de esperar, las medias de los parámetros clásicos de control de calidad de los vinos que se presentan a calificación en los controles de la DOT (GAV, AV, SO<sub>2</sub> y pH) no presentan diferencias significativas, a excepción del AT que destaca para los vinos del G3 (monovarietales de Sumoll) respondiendo a la caracterización conocida de esta variedad (figura 5.24)

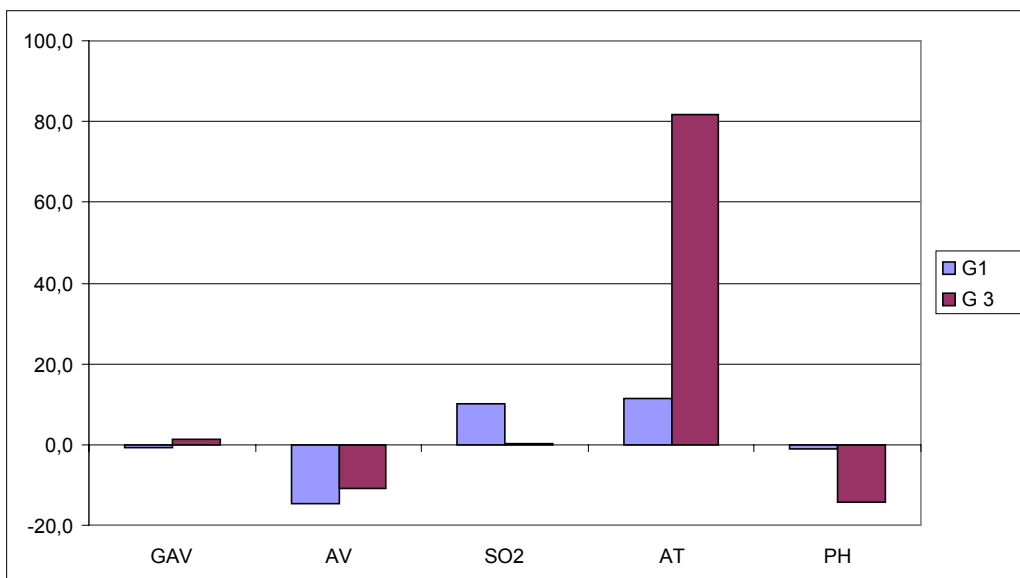


Figura 5.24. Porcentaje de variación de GAV, AV, SO<sub>2</sub>, AT, pH para los grupos G1 y G3 en relación al G2. Vinos tintos. Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT.

### 5.2.2.1. Comparación mediante funciones discriminantes

#### 5.2.2.1.1. Introducción de parámetros "paso a paso"

Para completar el análisis se procede a aplicar el método de la introducción por pasos de los diferentes parámetros analizados. Una vez aplicado el paquete estadístico SPSS v.15 se comprueba con la  $\lambda$  de Wilks que las funciones obtenidas son adecuadas para la clasificación de los grupos; adicionalmente, se somete a las funciones discriminantes a la prueba M de Box (F de Snedecor) para contrastar la hipótesis nula para las matrices de covarianzas. Como se comprueba aplicando la prueba M de Box (tabla 5.52), el resultado obtenido presenta un p-valor menor que 0,05, por lo que se rechaza la hipótesis nula de que las matrices de covarianzas son iguales.

Tabla 5.52. Prueba de Box sobre igualdad de las matrices de covarianza. Introducción de parámetros "paso a paso". Resultados de la prueba. Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT.

M de Box		44,697
F	Aprox.	3,335
	gl1	12
	gl2	7048,640
	p-valor	0,000

Los parámetros finalmente incluidos en el modelo fueron exclusivamente tres: AT, TON y ANCIT. Por lo tanto, el resto de parámetros se consideran no necesarios para explicar las diferencias entre las tres zonas. La eliminación de las variables climáticas y edafológicas que influyen en los otros dos casos anteriormente estudiados deja como único elemento de diferenciación la variedad de uva utilizada en la elaboración del vino, permitiendo la reducción de parámetros explicativos. En la tabla 5.53 se presenta un resumen de los autovalores y de la  $\lambda$  de Wilks para las funciones discriminantes obtenidas por el método. Como puede observarse, la función 1 explica el 98,1% de la varianza mientras que la función 2 explica únicamente el 1,9%.

Tabla 5.53. Resumen de las funciones canónicas discriminantes. Autovalores de las funciones discriminantes. Porcentaje de la varianza explicado y porcentaje acumulado. Introducción de parámetros "paso a paso". Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT

Función	Autovalor	% de varianza	% acumulado
1	10,301	98,1	98,1
2	0,201	1,9	100,0

Los coeficientes asignados a cada parámetro dentro de cada una de las funciones discriminantes canónicas se presentan en la tabla 5.54. El parámetro AT es el que presenta un mayor peso en la función 1, con un coeficiente de 1,131, mientras que ANCIT es el parámetro principal dentro de la función 2, con un coeficiente de 0,894.

Tabla 5.54. Coeficientes estandarizados de las funciones discriminantes canónicas. Introducción de parámetros "paso a paso". Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT

	Función	
	1	2
ACIT	-0,505	0,894
TON	0,933	-0,034
AT	1,131	0,590

Por lo tanto, cada una de los grupos se puede agrupar en torno a un punto, centroide, definido por unas coordenadas según las dos funciones discriminantes utilizadas en el análisis (Tabla 5.55).

Tabla 5.55. Coordenadas de los centroides de los grupos para las tres funciones discriminantes. Introducción de parámetros "paso a paso". Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT.

GRUPO	Función	
	1	2
1	-2,630	0,597
2	-2,712	-0,547
3	3,608	-0,005

De igual manera que en los casos estudiados con anterioridad, se obtiene una validación original y una cruzada con los porcentajes de muestras correctamente clasificadas para cada uno de los grupos estudiados. En este caso se comprueba que con tan sólo 3 parámetros es posible mantener la robustez del sistema, ya que se pasa de una clasificación correcta del 85,1% de las muestras con la validación original al 83,0% en el caso de la validación cruzada. Este descenso de acierto del 2,1% se concentra en la clasificación

de las muestras de la zona 1, que pasan del 69,2 al 61,5%, mientras que para las otras dos zonas los porcentajes se mantienen invariables con el 78,6% de aciertos para el grupo 2 y el 100% para el grupo 3 (tabla 5.56).

Taula 5.56. Validación original y cruzada. Parámetros introducidos "paso a paso". Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT.

	GRUPO	Grupo de pertenencia pronosticado			Total
		1	2	3	
Original %	1	69,2	30,8	0,0	100
	2	21,4	78,6	0,0	100
	3	0,0	0,0	100,0	100
Validación cruzada %	1	61,5	38,5	0,0	100
	2	21,4	78,6	0,0	100
	3	0,0	0,0	100,0	100

Si se representan estos resultados de forma gráfica (figura 5.25.) se obtiene una agrupación de las muestras muy nítida en el caso de las pertenecientes al grupo 3 (vinos monovarietales de Sumoll de la Cooperativa de Rodonyà), mientras que se mantienen ciertas áreas comunes entre los grupos 1 y 2.

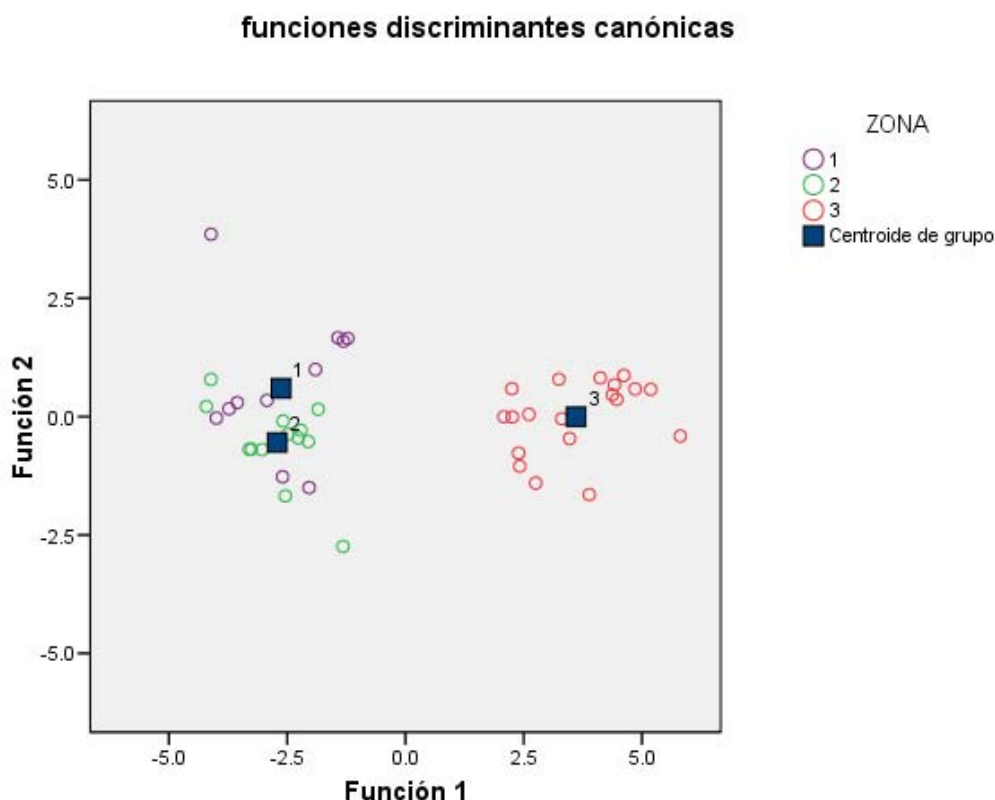


Figura 5.25. Áreas de distribución de las muestras por Grupos. Parámetros introducidos "paso a paso". Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT.



### 5.2.2.1.2. Método de introducción de todos los parámetros

Para finalizar el procedimiento de clasificación, de igual manera que en los dos casos anteriores, se comprueban los efectos en la clasificación en función de la totalidad de los parámetros estudiados.

En la tabla 5.57 se presenta un resumen de los autovalores y de la  $\lambda$  de Wilks para las funciones discriminantes obtenidas por el método. Como puede observarse, la función 1 explica el 93,6% de la varianza y la función 2 explica el 6,4%.

Tabla 5.57. Resumen de las funciones canónicas discriminantes. Autovalores de las funciones discriminantes. Porcentaje de la varianza explicado y porcentaje acumulado. Introducción de todos los parámetros. Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT.

Función	Autovalor	% de varianza	% acumulado
1	12,348	93,6	93,6
2	0,851	6,4	100,0

Los coeficientes asignados a cada parámetro dentro de cada una de las funciones discriminantes canónicas se presentan en la tabla 5.58. Los parámetros con mayor peso dentro de la función 1 son IC y A520, mientras que en la función 2 son A520 y A620.

Tabla 5.58. Coeficientes estandarizados de las funciones discriminantes canónicas. Introducción de todos los parámetros. Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT.

	Función	
	1	2
IPT	-0,208	0,818
ANT	0,005	0,572
ANCIT	-0,547	0,743
ANCO	0,271	0,231
TAN	-0,021	-0,585
IET	0,088	0,790
A420	1,057	0,011
A520	1,589	3,418
A620	0,601	1,512
IC	-3,230	-5,908
TON	0,876	-0,492
GAV	0,221	0,096
AV	0,029	-0,342
SO <sub>2</sub>	0,038	0,261
AT	1,086	0,062
pH	-0,120	-0,225

Por lo tanto, cada una de los grupos se puede agrupar en torno a un punto, centroide, definido por unas coordenadas según las tres funciones discriminantes utilizadas en el análisis (Tabla 5.59.).

Tabla 5.59. Coordenadas de los centroides de los grupos para las tres funciones discriminantes. Introducción de todos los parámetros. El Sumoll de la DOT.

GRUPO	Función	
	1	2
1	-2,749	1,250
2	-3,087	-1,105
3	3,948	-0,039

En la figura 5.26 se representa la situación de las muestras analizadas en base a las dos funciones discriminantes obtenidas.

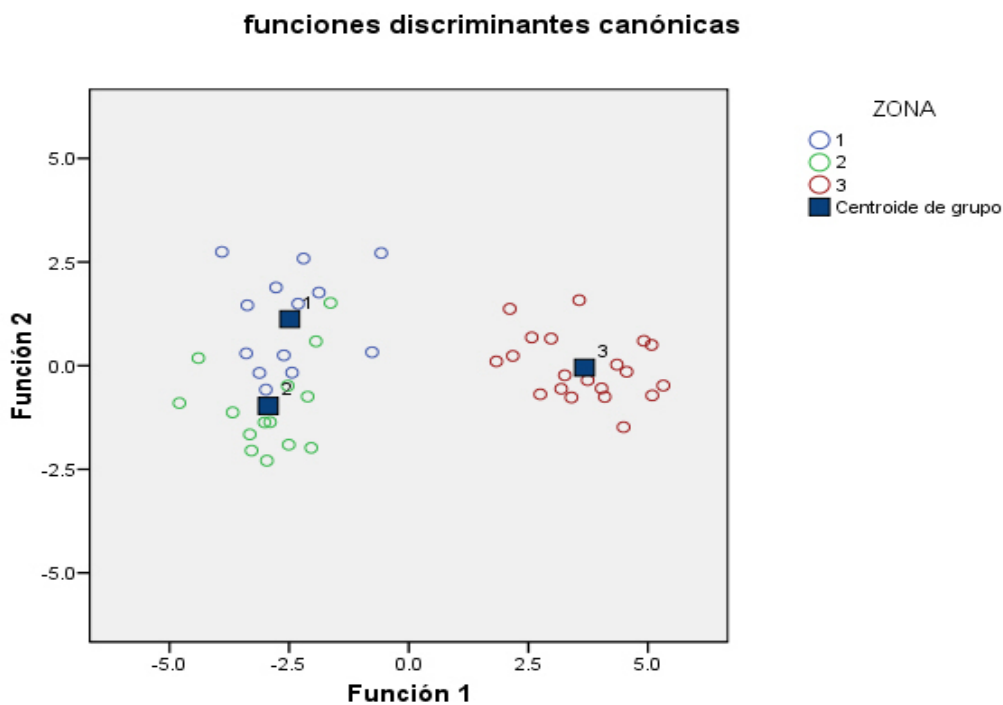


Figura 5.26. Áreas de distribución por grupos. Introducción de todos los parámetros. Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT.

Como se puede observar, las muestras de vino de Sumoll monovarietal (G3) se agrupan perfectamente, mientras que las muestras de vino tinto de los otros dos grupos (G1) y (G2) comparten parcialmente la misma área del gráfico (figura 5.26). En la tabla 5.60 se presentan los resultados numéricos.

Tabla 5.60. Clasificación y pronóstico de las muestras por zonas. Validación original y cruzada. Introducción de todas las variables. Caracterización y diferenciación del Sumoll. DOT.

		GRUPO	Grupo de pertenencia pronosticado			Total
			1	2	3	
Original	Recuento	1	9	4	0	13
		2	2	12	0	14
		3	0	0	20	20
	%	1	69,2	30,8	0,0	100
		2	14,3	85,7	0,0	100
		3	0,0	0,0	100,0	100
Validación cruzada	Recuento	1	5	7	1	13
		2	4	10	0	14
		3	1	0	19	20
	%	1	38,5	53,8	7,7	100
		2	28,6	71,4	0,0	100
		3	5,0	0,0	95,0	100

Para la validación original el porcentaje global de acierto es del 87,2% de los casos, mientras que mediante la validación cruzada este porcentaje desciende al 72,3% de los casos (tabla 5.60). El total de los casos estudiados de vino tinto monovarietal de Sumoll (G3) se pronostican correctamente con la validación original (100%), descendiendo ligeramente con la validación cruzada (95%). Para los grupos 1 y 2 se obtienen valores inferiores pero también muy significativos, ya que el 69,2% y 85,7% de muestras son clasificadas correctamente con la validación original. En el caso de la validación cruzada se produce un desplome en el valor de las muestras correctamente analizadas del grupo 1, que no llegan a alcanzar el 39%, siendo asignadas más muestras de este grupo al grupo 2. Este resultado se debe al proceso de forzar la entrada de todos los parámetros analizados combinado con un número de muestras escaso.

Diversos autores presentan resultados semejantes en el porcentaje de acierto a la hora de clasificar vinos en función de sus zonas de origen. Forcen (1989) obtiene resultados de asignación correctos cercanos al 90% en el caso de diferenciación entre variedades y superiores al 70% en el caso de diferenciación entre zonas (caracterización de las variedades Manto negro, Callet y Fogones con su origen geográfico dentro de la isla de Mallorca). Otros trabajos ya citados (Mulet et al., 1992) obtienen para mostos y vinos monovarietales de Mallorca porcentajes de asignación correcta de las muestras a sus zonas de procedencia situados entre el 75% y el 82,6%.

Como se puede observar los resultados de asignaciones correctas de muestras obtenidos en los estudios donde se pretende explicar el “terroir”, no suelen superar el umbral del 90%. Esta dificultad para mejorar este valor señala la complejidad del problema planteado. La cantidad de variables que

se incluyen dentro de este concepto de “*terroir*”: suelo-planta-clima-hombre señalan la frontera de los enfoques empleados actualmente. Sin embargo parece también evidente el hecho de que los vinos puestos en el mercado por las diferentes DO son objetivamente diferentes entre si y por lo tanto se justifica el sistema europeo de clasificación y caracterización de estos productos.

Resumiendo, los porcentajes de muestras correctamente clasificadas en función de los diferentes métodos empleados se obtiene un máximo de aciertos utilizando la totalidad de los parámetros y la validación original (87,2%), seguido por el método de parámetros por pasos y validación original (85,1%). Al aplicar criterios más robustos de clasificación con el método de validación cruzada los porcentajes se mantienen con los parámetros por pasos (83,0%) y caen al utilizar la totalidad de los parámetros analizados (72,3%).

## **6. CONCLUSIONES**



## 6. CONCLUSIONES

En la presente tesis se han estudiado 3 Denominaciones de Origen, Tarragona, Conca de Barberà y Priorat en base a vinos listos para salir al mercado a lo largo de 4 campañas, 2001-02 a 2004-05. Los territorios de estas tres DO se encuentran dentro de la provincia de Tarragona abarcando una amplia representación de los diferentes territorios y microclimas presentes en esta. A partir de los resultados de este estudio se desprenden las siguientes conclusiones:

1. La metodología aplicada en el estudio, tanto analítica como estadística, se ajusta a la premisa inicial de que ésta debía ser económica y de fácil acceso para los Consejos Reguladores y las bodegas pertenecientes a ellos.
2. Se ha generado una base de datos de 1874 muestras y 56.109 valores de los parámetros analizados para las tres DO. La creación y mantenimiento de una base de datos lo más amplia posible es fundamental para una buena descripción y asignación de las muestras a los diferentes grupos de agregación.
3. Para el caso Inter-DO, comparación entre los vinos tintos de la DO Tarragona, DO Conca de Barberà y DOQ Priorat, el procedimiento escogido clasifica correctamente mediante funciones discriminantes, introducción de parámetros "paso a paso" y validación cruzada el 97,4% de las muestras de la DOQ Priorat, el 75,2% de las de DO Conca de Barberà y el 73,2% de los vinos de la DO Tarragona. Los porcentajes de vinos incorrectamente clasificados varían del 3,6 % de la DOQ Priorat, el 24,8% en la DO Conca de Barberà hasta el 26,8% en muestras de la DO Tarragona .
4. Los parámetros que mediante la técnica estadística del análisis multivariante de funciones discriminantes resultan significativos y que por lo tanto son los finalmente utilizados en el estudio inter-DO son: GAV, ANCO, ODHF, pH, NFLV, FLV, SO<sub>2</sub>, AV, AT, IHCL, ANT, PFT, IFC, a, b, CAT, TAN y TON. De cara a incluir un número mayor de DO en próximos estudios y/o profundizar en la caracterización de vinos en zonas intra-DO, se cree imprescindible el mantenimiento de aquellos parámetros de lectura directa que dan información sobre el color (A420, A520, A620 y L) ya que es probable que vinos de DO más alejadas geográficamente o con una composición varietal diferente a las tres

estudiadas den lugar a resultados más significativos para estos cuatro parámetros.

5. En el caso de la zonificación de la DOQ Priorat ("vi de vila"), la importante diferencia en el número de muestras aportadas por cada zona de estudio llevó al estudio comparativo de éstas en base a dos grupos, por un lado las zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10 (con un número de muestras por zona inferior a 50) y por otro lado las zonas 2, 9, 11 y 12 (con un número de muestras por zona superior a 50). El modelo demuestra asimismo una importante robustez, ya que se consiguen clasificaciones correctas que varían del 70% para las muestras de vinos de la zona de Gratallops (z2) al 60% para muestras de la zona de La Vilella Baixa (z4). Los porcentajes de muestras incorrectamente clasificadas fluctúan entre el 30% de las muestras incorrectamente atribuidas a la zona de Gratallops, hasta el 40% de la Vilella Baixa.
6. Para el caso de zonificación Intra-DO de la DOQ Priorat, los parámetros utilizados en las funciones discriminantes para la primera agrupación de zonas con un número de muestras inferior a 50 son: ACIT, IFC, SO<sub>2</sub>, AV, AT, IHCL, TON, ANCO, GAV, IC, FLV, ODHF y IDM. Para el grupo de las zonas con más de 50 muestras por zona los parámetros son: a, pH, IFC, ANCO, TON, SO<sub>2</sub>, IHCL, S, ODHF y FLV.
7. En la diferenciación de vinos de la DO Tarragona analizados en base a la combinación de su área geográfica de procedencia (municipio de Rodonyà y alrededores) y a su composición varietal (monovarietales de Sumoll o no), las clasificaciones correctas alcanzan el 100% para el grupo de vinos monovarietales de Sumoll de la zona de Rodonyà.
8. Para la caracterización del Sumoll de la DO Tarragona, los parámetros introducidos en el modelo son únicamente tres: TON, AT y ACIT. Siempre teniendo en cuenta que en este caso el número inicial de parámetros seleccionados se redujo de forma significativa en relación a los dos primeros casos estudiados, ya que el número de muestras disponibles era de un tamaño considerablemente inferior.
9. Si se toman en consideración los casos inter-DO y el "Vi de Vila" de la DOQP, donde el número de parámetros utilizados es similar, 30 y 32 respectivamente, se observa la existencia de un grupo de parámetros significativos comunes en los tres casos estudiados. Estos son: IFC, ODHF, ANCO, FLV, IHCL, TON y SO<sub>2</sub>. Los parámetros que aparecen como significativos en dos de los casos son: a, GAV, pH, AV y AT; y aquellos que solo lo hacen en uno de los casos son: PFT, CAT, ANT, TAN, NFLV, IDM, IC, S, b y ACIT.



10. Los parámetros que no se han tomado en consideración en ninguno de los supuestos de estudio para ninguno de los casos son: IPT, IGEL, L, C y H, ya que han resultado estadísticamente no significativos.
11. Los valores de muestras correctamente clasificadas para los tres casos estudiados hacen que el modelo propuesto no sea de aplicación en el ámbito de la inspección y control, ya que los porcentajes de asignaciones incorrectas son excesivamente altos para poder ser utilizado con consecuencias administrativas.
12. El número inicial de valores analizados es de 56.109. Aplicando los modelos obtenidos mediante análisis estadístico con funciones canónicas discriminantes e introducción de parámetros por el método "paso a paso" el número final de valores analizados pasaría a ser de 31.651, simplificando y abaratando notablemente el coste de la creación de la base de datos y el estudio de los vinos implicados.
13. El modelo propuesto permite valorar la variable "terroir" entendida como un conjunto de efectos (tierra, variedades, climatología, prácticas culturales y prácticas enológicas) que dan lugar a una repercusión cuantitativa en los vinos presentados a control de calificación de las DO estudiadas. Siendo esa diferenciación asignable a cada DO, confirmando así el sistema de diferenciación geográfica en el que se basa la normativa europea de vinos de calidad producidos en regiones determinadas (VCPRD).
14. La tesis presentada define una herramienta útil a nivel usuario (Consejos Reguladores de las Denominaciones de Origen, bodegas, etc...) para dar respuesta a las exigencias de la normativa europea (R(CE)491/2009) en lo que hace referencia al "Vinculo" entre los vinos producidos y sus zonas de origen.
15. El sistema de estudio propuesto en esta tesis permite trabajar en hipótesis de zonificación intra-DO, lo que ayuda a dar robustez a las decisiones que se puedan tomar por parte de los Consejos Reguladores que quieran iniciar o validar procesos de diferenciación de sus productos.



## **7. RECOMENDACIONES**



## 7. RECOMENDACIONES

La continuación de estos estudios dará lugar a una mejor comprensión de la interacción suelo-planta-vino en el ámbito técnico y a un incremento del conocimiento y de la confianza que los consumidores depositen en los vinos amparados bajo las diferentes denominaciones de origen así como de posibles sub-zonificaciones del estilo de los "vi de Vila" de la DOQ Priorat.

En base a los resultados obtenidos se propone desde el INCAVI a los diferentes Consejos Reguladores profundizar el estudio en dos líneas:

1. elaborar una hipótesis de zonificación de las DO (trabajo actualmente en curso en alguna de ellas) y
2. estudiar las posibles correlaciones entre los valores de los parámetros analizados y las diferentes tipologías de vinificación existentes en cada DO.

Poco a poco se espera que estos y otros resultados de I+D obtenidos gracias a la apuesta decidida de los CR de las DO catalanas y del INCAVI por la investigación aplicada y el conocimiento de su territorio y de sus vinos permita a todo el sector mejorar su posicionamiento dentro del mundo del vino.



## **8. BIBLIOGRAFIA**





## 8. BIBLIOGRAFIA

- Acosta-Aretilles, A., Díaz, P., Romero, C., Hardisson, A. 1993.** Caracterización físico-química de distintos tipos de vinagre. Acidez, extracto seco y cenizas. *Alimentaria, sept.*, 99-103.
- Arvanitoyannis, I., Katsota, M., Psarra, E., Soufleros, E., Kallithraka, S. 1999.** Application of quality control methods for assessing wine authenticity: Use of multivariate analysis (chemometrics). *Trends in Food Sci. and Tech.* 10, 321-336.
- Asselin, C., Barbeau C., Morlat R. 2001.** Approche de la composante climatique à diverses échelles dans le zonage viticole. *Bulletin OIV 74 (843-844)*, 301-318.
- Aleixandre J. 1987.** Effect of wine type on the content of glycerol and 2,3-butanediol in dry white wine Moscatel. *S. Afric. J. for Enol. And Vitic.* 3, 225-230.
- Aleixandre J., Lizama V., Álvarez I., García M. 2001a.** Differentiation of varietal red wines to valencia's community in terms of composition in alcohols and poliols *Food science and technology international Vol. 6 (1)*, 39-45.
- Aleixandre J., Lizama V., García M. 2001b.** Differentiation varietal wines from the region of Valencia (Spain). *J. Agric. Food Chem.*, 1-18.
- Alonso, L., Ramos M., Martín-Alvarez P., Juárez M. 1987.** Application of stewise discriminant analysis to parameters for characterizing frozen cabrales cheeses. *J. of Dairy Science* 70 (5), 905-908.
- Alvarez I. 1995.** *Caracterización y diferenciación de vinos blancos con Denominación de origen.* Tesis doctoral. Universitat Politècnica de València, Valencia.
- Alvarez I., Aleixandre J., García M., Casp A., Zenica. 2003.** Geographical differentiation of white wines from three subzones of the designation of origin Valencia. *Eur. Food Res Technol.* 21, 173-179.
- Andrades M. y González-Sanjosé. 1995.** Influencia climática en la maduración de la uva de vinificación: estudio de cultivares de La Rioja y de Madrid. *Zubía monográfico 7*, 79-102.
- Archer E. y Strauss H. 1991.** The effect of vine spacing on the vegetative and reproductive performance of *Vitis vinifera* Pinot noir. *S. Afric. J. for Enol. And Vitic.* 12 (2), 76 -83.
- Azcarate S., Cantarelli M., Pellerano R., Marchevsky E., Camiña J., 2013.** Classification of argentinian Sauvignon blanc wines by UV spectroscopy and chemometric methods. *J. Food Sci.* 78 (3), 432-436.
- Bakker J., Preston N., Timberlake C. 1986.** The determination of anthocyanins in aging red wines: comparison of HPLC and spectral methods. *Am. J. Enol. Vitic.* 37, 121-126.
- Baranowsky E.S. y Nagel C.W. 1983.** Kinetics of malvidin-3-glucoside condensation in wine model systems. *J. Food Comp. Anal.* 48, 419-421.

- Barile D., Coisson J., Arlorio M., Rinaldi M. 2006.** Identification of production area of Ossolano Italian chesse with chemometric complex approach. *Food Control* 17 (3),197-206.
- Bate-Smith E.C. 1973.** Haemanalysis of tannins:the concept of relative astringency". *Phytochem.* 12, 907-909.
- Bertrand A. 1972.** Le traitement "Multidimensionnel" des analyses chimiques et sensorielles pour caracteriser les vins. *XX Congreso OIV, Madrid.*
- Bertrand A. 1978.** Influence du débourage et de la température de fermentation sur la composition d'un vin. *Conn. Vigne et Vin* 14, 195-202.
- Bisquerra R. 1989.** *Introducción conceptual al análisis multivariable.* Ed. PPU, Barcelona.
- Borgmann E. 1884.** Analysen von reinen Naturweinen. *Zeitschrift für analytische Chemie* 23(1), 44-48.
- Bourzeix M., Dubernet M., Heredia N. 1975.** Sur l'extraction de divers constituants phenoliques des raisins et de leurs rafles. *Industries Alimentaries et Agricoles* 92, 1057-1064.
- Bourzeix M., Heredia N., Estrella M. 1982.** Le dosage des anthocyanes des vins. *Sciences des Aliments* 2, 71-82.
- Bowen, S. Zapata A. 2009.** Geographical indicartions, terroir, and socioeconomic and ecological sustainability: the case of tequila. *J. of rural studies*, 25 (1), 108-119.
- Bremont L., Fabre F., Cotencin R., Robin O., Roustan B., Barceló J. 1996.** Présentation d'une méthodologie de caractérisation de terroirs et valorisation par l'étude de l'effect terroir sur la typicité du produit vin dans la région de Côtes du Rhône. *1er. colloque int.. 17-18 julliet, Angers-France.* 52-56.
- Brouillard R. y Dangles O. 1994.** Anthocyanin molecular interactions: the first step in the formation of new pigments during wine aging?. *Food Chemistry* 51 (4), 365-371.
- Câmara J.S., Alves M., Marques J. 2007.** Classification of Bobal, Malvazia, Sercial and Verdelho wines based on terpenoid patterns. *Food chemistry*, 101 (2), 475-484.
- Camiña, J., Cantarelli, M., Lozano, V., Boeris, M., Irimia, M. 2008.** Chemometric tools for the characterization of honey produced in La Pampa. Argentina. from their elemental content, using inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *J Apicult. Res.* 47, 102-107.
- Carbonneau A., Casteran P., Leclair P. 1977a.** Régularisation de la production et de la qualité des vins rouges par rognage, l'effeuillage et l'éclaircissage. *Vignes et vins* 256, 19-27.
- Carbonneau A., Deloire A., Jaillard B. 2007.** *La Vigne:physiologie, terroir, culture.* Dunod, Paris.
- Carbonneau A., Leclair P., Dumartin P., Cordeau J., Roussel C. 1977b.** Etude de l'influence chez la vinge du rapport partie végétative/partie productrice sur la production et la qualité des raisins. *Conn. Vigne et du Vin* 25 (2), 105-130.

- Carnacini J., Del Pozzo M. 1986.** "Sui componenti volatili dei mosti e dei vini in relazione alle tecnologie de ottenimento". *Vignevini* 12,17-27.
- Champagnol F. 1993.** Is berry size a factor of grape quality. *Progres Agricole et Viticole, Montpellier*, 110, 11-16.
- Cheyrier V., Moutounet M., Sarni-Manchado P. 1998.** *Los compuestos fenólicos. Enología, fundamentos científicos y tecnológicos.* AMV Ediciones, Madrid. 114-133.
- CIE. Comissió Internacional de l'Alumbrat. 1990.** Reglamento CEE núm. 2676/90 de la Comissió de 17 de setembre de 1990.
- Cobertera E. 1986.** *Los suelos cultivados de la provincia de Tarragona.* Diputació de Tarragona. Tarragona.
- Crippen D., Morrison J. 1986.** The effects of Sun exposure on the phenolic content of Cabernet sauvignon berries during development. *Am. J. Enol. Vitic.* 37 (4), 235-242
- DARP. DEPARTAMENT D'AGRICULTURA, RAMADERIA, PESCA I MEDI NATURAL. 2003.** Carta del Paisatge de la Conca del Ciurana. [www.Catpaisatge.net/esp/cataleg.php](http://www.Catpaisatge.net/esp/cataleg.php) . 26/10/2010.
- Departament Medi Ambient. 2009.** Inventario de espacios de interés geológico de Cataluña. Departament de Medi Ambient de la Generalitat Catalana, Barcelona.  
[http://mediambient.gencat.net/esp/el\\_medi/natura/sistema\\_informacio/inventari\\_interes\\_geologic/](http://mediambient.gencat.net/esp/el_medi/natura/sistema_informacio/inventari_interes_geologic/). 29/11/2010.
- DARP. DEPARTAMENT D'AGRICULTURA, RAMADERIA, PESCA I MEDI NATURAL. 2004a.** Carta del paisatge de la conca de Mora. [WWW.Catpaisatge.net/esp/cataleg.php](http://WWW.Catpaisatge.net/esp/cataleg.php) . 28/10/2011.
- DARP. DEPARTAMENT D'AGRICULTURA, RAMADERIA, PESCA I MEDI NATURAL. 2004b.** Carta del paisatge de la Conca de Barberà. [WWW.Catpaisatge.net/esp/cataleg.php](http://WWW.Catpaisatge.net/esp/cataleg.php) . 28/10/2011.
- DARP. DEPARTAMENT D'AGRICULTURA, RAMADERIA, PESCA I MEDI NATURAL. 2005.** Mapa Climàtic Digital de Cataluña. [http://mediambient.gencat.net/esp/el\\_medi/natura/sistema\\_informacio/](http://mediambient.gencat.net/esp/el_medi/natura/sistema_informacio/). 08/01/2012
- Darné G. 1988.** Evolution des diferentes antocyanes des pellicules de Cabernet sauvignon au cours du developpement des baies. *Connaiss. Vigne Vin* 22, 225-231.
- De Andres R., Yuste R., Sort X., Andres C., Torres M., Lamuela R. 2007.** Effect of soil type on wines produced from vitis vinifera L, cv Grenache in commercial vineyards. *J. Agric. Food Chem.* 55, 779-786.
- De Rosa T. 1988.** *Tecnología del vino tinto.* Mundi-prensa, Madrid.
- Del Álamo M., Fernández J., Ronda F., Aguado A., De la Calle L. 2001.** Caracterización analítica de los vinos V.T. Tierra de Medina. Comparación con los vinos tintos jóvenes de otras comarcas vitivinícolas de Castilla y León. *Viticultura/Enología profesional* 73, 72-80.
- Deloire A., Ferrer M., Carbonneau A. 2003.** Respuestas de la viña al terroir. Elementos para un método de estudio. *Agrociencia* 7(1), 105-113.

- Di Stefano R. 1985.** Studio della composizione chimica e dei composti volatili del Marsala Vergine. *Vignevini* 12, 39-46.
- Douglas D., Cliff M., Reynolds A. 2001.** Canadian terroir: characterization of Riesling wines from the Niagara Peninsula. *Food research International* 34(7), 559-563.
- Drawett F. y Rapp A. 1966.** Components of must and wine. Gas chromatographic studies of aromatic substances of wine and their biogenesis. *Vitis* 5, 351-376.
- Duteau J., Guilloux M., Seguin G. 1981a.** Influence des facteurs naturels sur la maturation du raisin, en 1979, à Pomerol et Saint-Emilion. *Conn. Vigne Vin*, 15, 1-27.
- Duteau J., Guilloux M., Glories Y. 1981b.** Influence de l'alimentation en eau de la vigne sur la teneur en sucres reducteurs, acides organiques et composés phenoliques des raisins. *C.R. Acad. Sci., Ser. D.* 292(16), 965-967.
- Elorduy X. (coordinador). 2011.** Informe 3/2010. Observatori de la Vinya el Vi i el Cava de Catalunya. Vilafranca del Penedès.
- Elorduy X. (coordinador). 2012.** Informe 3/2011. Observatori de la Vinya el Vi i el Cava de Catalunya . Vilafranca del Penedès.
- Elorduy X., Masqué C., Martínez C., Grau C., Capdevila F. 2011.** Vi de Vila (Village Wine) of de DOCa Priorat: Confirmation of zoning based on analytical parameters of the wines available in the marketplace. *Bulletin OIV* 84(959-960-961), 15-36.
- Elorduy X., Masqué M., Grau C., Zaplana B. 2012.** Caracterització dels vins monovarietals de sumoll de la DO Tarragona. *ICEA, Dossiers agraris* 14, 43-54.
- Espinàs J. 1984.** *Viatge al Priorat*. Ed. Selecta, Barcelona.
- Fernández-Seoane L. 2006.** La zonificación bioclimática vitícola como base para la selección de variedades de vinífera. *GeoFocus* 6, 1-32.
- Fischer U., Roth D., Christmann M. 1999.** The impact of geographic origin, vintage and wine estate on sensory properties of vitis vinifera cv Riesling wines. *Food quality and Pref.* 10 (4-5), 281-288.
- Flancy, M. y Aubert S. 1969.** Evaluation of phenolic compounds in white wines. A comparative study of some wines from vitis vinifera and from interspecific direct-producer hybrids. *Ann. Tech. Agric.* 18, 27-44.
- Folch R. 1986.** *La vegetació dels Països Catalans*. Ed. Ketres, Barcelona.
- Forcen M., 1989.** Contribució al estudio de la caracterización de los mostos de uva y vinos mallorquines. Tesis Doctoral, Universitat de les Illes Balears.
- Forcen M., Berna A., Mulet A. 1992.** Characterization of Majorcan red wines in terms of conventional parameters. *Rev. Esp. Cienc. Tec. Aliment.* 32 (5), 517-527.
- Forina M., Armanino, C., Castino, M., Ubigli, M. 1986.** Multivariate data analysis as a discriminating method of the origin of wines. *Vitis* 24, 189-201.
- Franco E., Castells E., Martínez J., Pérez J., Haba M., Méndez J., Monzo C., Navarro F. 2005.** Discriminación analítica y organoléptica de vinos

- criados en barrica de vinos envejecidos por otros procedimientos. *XX Reunión del GEVE. Tomelloso*.
- Franco E., Castells E., Martínez J., Pérez J. 2008.** Vinos de garnacha criados en barrica y macerados con fragmentos de roble americano, discriminación analítica. *XXIII Reunión del GEVE. Aragón*, 21-34.
- Fregoni M., Iacono F., Zamboni M. 1986.** Influence of Botrytis Cinerea on the physico-chemical characteristics of the grape (Sugar, gluconic acid, laccase activity, compression of berries, detachment of the pedicel). *Bulletin OIV 667-668*, 995-1013.
- Frias S., Conde J., Rodriguez J., Garcia F., Perez J., 2003.** Classification of commercial wines from the Canary Islands by chemometric techniques using metallic contents. *Talanta 59*, 335-344.
- Fukumoto L., Mazza G. Delaquis P. 1999.** Anthocyanins, phenolics, and color of Cabernet franc, Merlot and Pinot noir wines from British Columbia. *J. Agric. Food Chem. 47 (10)*, 4009-4017.
- Galvez M., Barroso C., Perez-Bustamante J., 1995.** Influence of the origin of the Win Vinegars in their low molecular weight phenolic content. *Acta Hort. 388*, 269-273.
- García-Beneytez E., Cabello F., Revilla E. 2001.** Estudio de la extracción de antocianinas durante la elaboración de vinos tintos por HPLC. Reunion del Grupo de Trabajo de Experimentación en Viticultura y Enología. Murcia (España). 24-25 Abr 2001.
- García-Beneytez E., Cabello F., Rebilla E. 2003.** Analysis of grapes and wines anthocyanins by HPLC-MS. *J. Agric. Food Chem. 51*, 5622-5631.
- García-Marino M., Hernández J., Santos C., Rivas J., Escribano M. 2011.** Multivariate analysis of the polyphenol composition of Tempranillo and Graciano red wines. *Talanta 85*, 2060-2066.
- García-Jares C., García S., Cela R. 1993.** Caractérisation et différenciation des vins rosés d'appellation D'Origine et de table français et espagnols. *J. Int. Sci. Vigne et Vin 27*, 35-51.
- Gassiot M., Comellas L., Rabadà J. 1983.** Caracterización de vinos: Cálculo de parámetros típicos a partir de la fracción volátil. *Afinidad 40*, 213-216.
- Generalitat de Catalunya. 2002.** Llei d'Ordenació vitivinícola 15/2002.
- Gigliotti A. 1973.** La determinazione dei composti polifenolici nei vini bianchi. *Riv. Vitic. Enol. 26*, 183-193.
- Girard B., Koop T., Reynolds A. 1997.** Influence of vinification treatments on aroma constituents and sensory descriptors of Pinot noir wines. *Am. J. Enol. Vitic. 48 (2)*, 198-206.
- Girard B., Yuksel D., Cliff M., Delaquis P. 2001.** Vinification effects on the sensory, colour and GC profiles of Pinot noir wines from British Columbia. *Food Res. Int. 34*, 483-491.
- Glories Y. 1978.** Recherche sur la matière colorante des vins rouges. Tesis Doctoral. Universidad de Burdeos.
- Glories Y. 1984.** La couleur des vins rouges. Mesure, origine et interpretation. *Conn. Vigne et Vin 10*, 51-71.

- Gómez E., Martínez A., Laencina J., López-Roca J. 1993.** El aroma del vino. *Vitivinicultura* 1-2, 40-45.
- Gómez-Cordovés M. y González-San José M. 1995.** Interpretation of color variables during the aging of red wines: relationship with families of phenolic compounds. *J. Agric. Food Chem.* 43 (3), 557-561.
- Gómez-Miguel V. 2002.** *Microzonificación vitícola en España*. Universidad Politécnica de Madrid, Madrid.
- Gómez-Miguel V. 2003.** *Metodología de la zonificación de terroir aplicada a España*. Universidad Politécnica de Madrid, Madrid.
- Gómez-Plaza E., Gil-Muñoz, R., Lopez-Roca, J., Martinez, A. 1997.** Color and phenolic compounds of a young red wine as discriminating variables of its ageing status. *Food Research Inter.* 32 (7), 503-507.
- Gómez-Plaza E., Gil R., López J., Martínez A., Fernández J. 2001.** Phenolic compounds and color stability of red wines: effect of skin maceration time. *Am. J. Enol. Vitic.* 52, 266-270.
- Gómez-Plaza E., Gil R., López J., Martínez A. 2000.** Color and phenolic compounds of a young red wine. Influence of wine-making techniques, storage temperature and length of storage time. *J. Agric. And food Chem.* 48 (3), 736-741.
- González-Centeno M., Adrover S., Rosselló C., Femenia A. 2010.** Influencia del Terroir sobre el contenido polifenólico de la variedad Cab.sauv. Destinada a la producción de "vins de la terra" en las Islas Baleares. *Poster Ecososteniblewine 2010, Vilafranca del Penedès*.
- González-Raurich M., Reglero G., Cáceres I., Herraiz M., Polo M., Cabezudo M., Martín-Alvarez P. 1985.** Differentiation des vins de table, secs, jeunes: blancs, rosés, clairets et rouges. Modeles lineaires pour la differentiation. *OIV FV 794*.
- González-San José M. 1990.** Anthocyanins as parameters for differentiating wines by grape variety, wine-growing region and wine-making methods. *J. Food Comp. Anal.* 3(54), 54-66.
- González A., Llorens A., Cervera M., Armenta S., De la Guardia M. 2009.** Elemental fingerprint of wines from the protected designation of origin Valencia. *Food Chemistry* 112, 26-34.
- Guerrero M., Heredia F., Troncoso A., 1994.** Characterization and differentiation of wine vinegars by multivariate analysis. *J. Sci. Food Agric.* 66, 209-212.
- Guidoni S., Mannini F., Ferrandino A., Argamante N., Di Stefano R. 1997a.** Effect of virus status on leaf and berry phenolic compounds in two wine grapevine vitis vinifera cultivars". *V International Symposium on Grapevine Physiology*.
- Guidoni S., Mannini F., Ferrandino A., Argamante N., Di Stefano R. 1997b.** The effect of grapevine Leafroll and Rugose Wood Sanitation on agronomic performance and berry and leaf phenolic content of Nebbiolo clone. *Am. J. Enol. Vitic.* 48 (4), 438-442.
- Gutierrez R. 1994.** *Técnicas de Análisis de datos Multivariante. Tratamiento computacional*. Universidad de Granada.

- Haba M, 1990.** *Contribución al estudio de la caracterización de vinos procedentes de uvas tintas de la Comunidad Valenciana.* Tesis doctoral. Universitat Politècnica de València, Valencia.
- Haba M, Mulet A., Berna A. 1997.** Stability in wine differentiation of two close viticultural zones. *Am. J. Enol.Vitic.* 48 (3), 285-290.
- Harberston J.F., Kennedy J., Adams D. 2002.** Tannin in skins and seeds of Cabernet sauvignon, syrah and Pinot noir berries during ripening. *American Journal of Enology and Viticulture*, 53 (1), 54-59.
- Harberston J.F. y Spayd S. 2006.** Measuring phenolics in the winery. *Am. J. Enol, Vitic.* 57, 280-288.
- Hernandez, O., Fraga, J., Jimenez, A., Jimenez, F., Arias, J. 2005.** Characterization of honey from the Canary Islands: determination of mineral content by atomic absorption spectrophotometry. *Food Chem.* 93, 449-458.
- Herraiz T. y Ough C. 1993.** Formation of ethyl esters of amino acids by yeast during the alcoholic fermentation of grape juice. *Am. J. of Enol. And Vitic.* 44, 41-45.
- Houtman A. y Du Plesis C. 1985.** Influence du cépage et de la souche de levures sur la vitesse de fermentation et sur la concentration des composants volatils des vins. *Butlletin de l'OIV* 58, 235-246.
- Hunter J. 1991.** The effect of partial defoliation on quality characteristics of vitis vinifera Cavernet sauvignon. Skin color, skin sugar and wine quality. *Am. J. Enol. Vitic.* 42(1), 13-18.
- Jackson D. 1986.** Factors affecting soluble solids, acid, pH and color in grapes. *Am. J. Enol. Vitic.* 37(3) , 179-183.
- Jonshon, R. y Wichern, D. 1982.** Applied multivariate statistical analysis. Prentice Hall, Inc, Englewood Cliffs, New York, USA.
- Kemsley E. 1995.** Discriminant analysis of high-dimensional data: comparison of principal components analysis and partial least squares data reductions methods. *Chemom intell Lab. syst.* 33, 47-61.
- Kliewer W. 1970.** Effects of day temperature and light intensity on growth and composition of vitis vinifera L. grapes". *J. Am. Soc. Hortic. Sci.* 95, 693- 697.
- Kramling T., Singleton V. 1969.** An estimate of the nonflavonoid phenols in wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 20, 86-92.
- Kwan W., Kowalski B. 1980.** Pattern reconition analysis of Gas Chomatographic Data. Geographic classification of Wines of vitis vinifera variety Pinot noir, from France and USA. *J. Agric. Food Chem.* 28, 356-359.
- Kwan W., Kowalski B., Skogerboe R. 1979.** Pattern recognition analysis of elemental data;wines of Vitis vinifera cv. Pinot Noir from France and the United States. *J. agric. Food Chem.*, 27, 1321–1326.
- López Bonillo D. 1988.** *Los climas de Tarragona y sus repercusiones agrícolas.* Diputació de Tarragona, Tarragona .
- López Bonillo D. 1991.** *La Conca de Barberà. Territori, població i activitats econòmiques.* Caixa Catalunya. Barcelona.
- López Bonillo D. 1995.** *Geografía del Camp de Tarragona.* Centre Estudis. Altafulla.

- Macheix J., Fleuriet A., Billot J. 1990.** *Fruit Phenolics*. CRC Press. Boca Raton, USA.
- Mangas J., Rodríguez R., Moreno J., Suarez B., Blanco D., 1998.** Furanic and phenolic composition of cider brandy. A chemometric study. *J. Agric. Food Chem.* 45, 4076-4079.
- MAPA. 1993.** Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. *Estadísticas anuales 1993*. Madrid, España.
- Martinez M. 2001.** El bosc de Poblet al llarg del temps. *Centre Estudis de la Conca de Barberà. Montblanc*
- Martínez J., Rubio P., Ojeda S. 2008.** Aplicación de fragmentos de roble durante la fermentación alcohólica de los vinos tintos. *XXIII Reunión del GEVE. Aragón*, 35-46.
- Mazza G., Fukumoto L., Delaquis P., Girard B., Ewert B. 1999.** Anthocyanins, Phenolics and color of Cabernet Franc, Merlot, and Pinot Noir Wines from British Columbia. *Agric. Food Chem.* 46, 4009-4017.
- McCloskey L. Yengoyan L. 1981.** Analysis of anthocyanins in *Vitis vinifera* wines and red color versus aging by HPLC and spectrometry. *Am. J. Enol. And Vitic.* 32, 257-261.
- Mesías J. 1983.** Alcools et aldehydes herbaces (C6) dans les raisins et les moûts en fermentation alcoolique. *Rev. Francaise d'Enolog.* 90, 50-55.
- Mesías J. Ough C. 1984.** Influencia del raspón en la composición organoléptica de los vinos tintos de las variedades Cabernet sauvignon y Pinot noir. *La semana Vitivinícola 1993/1994* , 3857-3871.
- Monedero L., Olalla M., Quesada J. Lopez H., Lopez M. 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.
- Montedoro G. Bertuccioli M. 1983.** Volatile compounds of musts and wines in relation to the cultivar, ripening and some technological incidences resulting from the grape harvesting and winemaking operations. *Vini d'Italia* 25, 111-131.
- Montedoro G., Fantozzi P. 1974.** Dosage des tannins dans les moûts et les vins à l'aide de la méthylcellulose et évaluation d'autres fractions phénoliques. *Lebens. Wiss. Technol.* 7,155-161.
- Moret I., Scarponi, G., Cescon, P. 1994.** Chemometric characterization and classification of five Venetian white wines. *J. of Agric. And Food Chem.* 42 (5), 1143-1153.
- Morlat R., Jacquet A. 1993.** The soil effects on the grapevine root system in several vineyards of the Loire Valley (France). *Vitis* 32, 35-42.
- Morlat R. 1989.** *Le terroir viticole: contribution a l'etude de sa caracterisation et de son influence sur les vins, application aux vignobles rouges de moyenne Vallée de la Loire*. Thèse. Universite Bordeaux II. Francia.
- Morlat R., Barbeau G., Asselin C. 2001.** Facteurs naturels et humains des terroirs viticoles français:méthode d'étude et valorisation. *Etud. Rech. Syst. Agraires Dév.* 32, 111-127.



- Morrison D. 1976.** Multivariate Statistical Methods. *McGraw Hill, New York, USA.*
- Mulet A., Berna A., Forcen M. 1992.** Differentiation and grouping characteristics of varietal grape musts and wines from Majorcan origin. *Am. J. Enol. Vitic. 43 (3), 221-226.*
- Neubauer C. 1870.** . *Über die Chemie des Weines: Drei Vorträge.* CW Kreidel's Verlag, Alemania.
- Niketic-Aleksic G. Hrazdina G. 1972.** Quantitative analysis of the anthocyanin content in grape juices and wines. *Lebensm.-Wiss. Technol 5(5), 163-5.*
- Nogeroi-Pato R., González C., Cancho B., Simal J. 2009.** Quantitative determination and characterisation of the main odourants of Mencía monovarietal red wines. *Food Chemistry 117 (3), 473-484.*
- Noriega M., Casp A. 2007.** Anthocyanin characterization of young red wines from appellation of origin Navarra (Spain). *J. Int. Sci. Vigne Vin 41(2), 111-119.*
- Nykänen L. 1986.** Formation and occurrence of flavor compounds in wine and distilled alcoholics beverages. *Am. J. Enol. Vitic. 37 (1), 84-96.*
- Observatori del Paisatge de Catalunya, 2009.** *Mapa climàtic Digital de Catalunya.* [http://mediambient.gencat.net/esp/el\\_medi/natura](http://mediambient.gencat.net/esp/el_medi/natura). 29/11/2010.
- OIV. Organización Internacional de la Viña y el Vino. 1998.** Resolution 4/98. Zonage viticole. *OIV, Paris.*
- OIV. Organización Internacional de la Viña y el Vino. 2011.** Recueil des methodes Internationales d'analyse des vins et des mouts. *OIV, Paris.*
- OIV. Organización Internacional de la Viña y el Vino. 2010.** (F.V núm. 1075). Determination Spectrocolorimétrique de la couleur des Vins. *OIV, Paris.*
- OIV. Organización Internacional de la Viña y el Vino. 1990.** Recueil des Méthodes internationales d'analyse des vins. *DOCE 167-177.*
- OIV. Organización Internacional de la Viña y el Vino. 2006.** Resolución VITI 4/2006. Zonificación vitivinícola. Declaración de Aviñón. *OIV, Avignon.*
- OIV. Organización Internacional de la Viña y el Vino. 2010.** Resolución OIV/VITI 333/2010. Definición de "terroir" vitivinicola. *OIV, Tbilisi.*
- Ortega-Heras M., Rivero M., Pérez-Magariño S., Gonzalez C., González M. 2008a.** Changes in the volatile composition of red wines during ageing in oak barrels due to microoxygenation treatment applied before malolactic fermentation. *Eur. Food Res Technol. 217, 1485-1493.*
- Ortega-Heras M., Pérez-Magariño S., Rodríguez J., Cano E., Angulo B. 2008b.** Efecto de las nuevas técnicas de envejecimiento acelerado en la composición química y propiedades sensoriales del vino tinto. *XXIII Reunión del GEVE. Aragón, 47-66.*
- Palacios A., Vila J., Calderón F., Callejo M., Colomo B., Suarez J. 1995.** Fracción aromática de vinos tintos con crianza biológica. I. Alcoholes superiores, Metanol, Acroleína y Furfural. *Alimentaria 264, 57-66.*

**Papaconstantinou E., Pope M. 1970**, Heteropoly blues V. electronic spectra of one- to six-electron blues of 18-metallodiphosphate anions. *Inorg. Chem.* 9, 667-669

**Pérez-Magariño S., Ortega M., González-San José M. 2002**. Multivariate classification of rosé wines from different Spanish protected designations of origin. *Analytica chimica Acta* 458 (1), 187-190.

**Peri C. y Pompei C. 1971**. An assay of different phenolic fractions in wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 22, 55-58.

**Peynaud E. 1989**. Enología práctica. Conocimiento y elaboración del vino. Ed. Mundi-prensa, Madrid.

**Pirie A. 1977**. *Phenolics accumulation in red wine grapes*. Tesis doctoral. University of Sydney. Australia.

**Pompei C. y Peri C. 1971**. Determination of catequins in wines. *Vitis* 9,312-316.

**Queijeiro J., Blanco D., Álvarez C. 2006**. Climatic zoning and viticulture in Galicia (North West Spain). *Vth International Terroir Congress*, 34-39.

**Ramey D., Bertrand A., Ough C., Singelton V., Sanders. 1986**. Effects of skin contact temperature on Chardonnay must and wine composition. *Am. J. of Enol. And Vitic.* 37 (2), 99-106.

**R(CE) 2676/90 1990**. de la comisión de 17 de septiembre de 1990 por el que se determinan los métodos de análisis comunitarios aplicables en el sector del vino". *Diario Oficial de las Comunidades Europeas. Bruselas. Bélgica*.

**R(CE) 1234/2007 DEL CONSEJO** de 22 de octubre de 2007 por el que se crea una organización común de mercados agrícolas y se establecen disposiciones específicas para determinados productos agrícolas (Reglamento único para las OCM). *Diario Oficial de las Comunidades Europeas. Bruselas. Bélgica*.

**R(CE) 491/2009** del Consejo de 25 de mayo de 2009 que modifica el Reglamento (CE) no 1234/2007 por el que se crea una organización común de mercados agrícolas y se establecen disposiciones específicas para determinados productos agrícolas (Reglamento único para las OCM). *Diario Oficial de las Comunidades Europeas. Bruselas. Bélgica*.

**R(CE) 555/2008** de la Comisión de 27 de junio de 2008 por el que se establecen normas de desarrollo del Reglamento (CE) no 479/2008 del Consejo, por el que se establece la organización común del mercado vitivinícola, en lo relativo a los programas de apoyo, el comercio con terceros países, el potencial productivo y los controles en el sector vitivinícola. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas. Bruselas. Bélgica*.

**R(CE) 606/2009** de la Comisión de 10 de julio de 2009 que fija determinadas disposiciones de aplicación del Reglamento (CE) no 479/2008 del Consejo en lo relativo a las categorías de productos vitícolas, las prácticas enológicas y las restricciones aplicables. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas. Bruselas. Bélgica*.

**R(CE) 607/2009** de la Comisión de 14 de julio de 2009 por el que se establecen determinadas disposiciones de aplicación del Reglamento (CE) no 479/2008 del Consejo en lo que atañe a las denominaciones de origen e

indicaciones geográficas protegidas, a los términos tradicionales, al etiquetado y a la presentación de determinados productos vitivinícolas. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas. Bruselas. Bélgica.*

**Rapp A. y Mandery H. 1986.** Wine aroma. *Experientia* 42, 873-884.

**Rapp A. 1972.** Les arômes des vins et des eaux-de-vie, leur formation et leur évolution. *Bulletin de l'OIV* 45, 151-166.

**Revilla E., García-Beneytez E., Cabello F., Martín-Ortega G., Ryan J. 2001.** Value of high-performance liquid chromatographic analysis of anthocyanins in the differentiation of red grape cultivars and red wines made from them. *J. of Chromatography A.* 915, 53-60.

**Revilla E. 1999.** Chromatic modifications of aged red wines depending on aegin barrel type. *Food Sci. And Technol. Int.* 5, 177-181.

**Revilla E. 1998a.** El análisis físico-químico de las materias fenólicas. *Jornada técnica INCAVI, Vilafranca del Penedes*,1-25.

**Revilla E. 1998b.** Clasificación de los compuestos fenólicos de la uva y del vino. Nomenclatura utilizada en su estudio. *Jornada técnica INCAVI, Vilafranca del Penedes.*

**Revilla E. 1998c.** Biosíntesis de los compuestos fenólicos. *Jornada técnica INCAVI, Vilafranca del Penedes.*

**Ribéreau-Gayon J., Peynand E., Sudrand P., Ribereau-Gayon P. 1976.** *Traité de Oenologie, Sciences et Techniques du Vin.* Ed. Dunod. Paris.

**Ribéreau-Gayon P. 1978.** *Wine flavour. En: Flavours of food and beverages. Chemistry and Technology.* Academic Press. New York.

**Ribéreau-Gayon J., Stonestreet E. 1966.** Dosage des tannins du vin rouge et détermination de leur structure. *Chim.Anal.* 48, 188-196.

**Ribéreau-Gayon P. 1970.** Le dosage des composés phénoliques totaux dans les vins rouges. *Chim.Anal.* 52, 627-631.

**Riovanto R., Cynkar W., Berzaghi P., Cozzolino D., 2011.** Discrimination between Siraz wines from different australian regions: the role of spectroscopy and chemometrics. *J. Agric. Food Chem.* 59, 10356-10360.

**Roggero J., Archier P., Coen S. 1997.** Chromatography of phenolics in wine. *Biofactors* 6, 441-447.

**Roggero J., Larice J., Rocheville-Divorne C., Archier P., Coen S. 1988.** Composition anthocyanique des cepages. I. Essai de classification par analyse en composantes principales et par analyse factorielle discriminante. *Rev. Franc. Oenol. (Cah. Scien.)* 28(112), 42-48.

**Roubelakis-Angelakis K.A. y Kliewer W. 1986.** Effects of exogenous factors on phenylalanine ammonia-lyase activity and accumulation of anthocyanins and total phenolics in grape berries. *Am. J. Enol. Vitic.* 37 (4), 275-280.

**Santos, J.P., Arroyo T., Aleixandre M., Lozano J., Sayago I., García M., Fernández M., Arés L., Gutiérrez J., Cabellos J., Gil M., Horrillo M. 2004.** A comparative study of sensor array and GC-MS: application to Madrid wines characterization. *Sensors and Actuators B:Chemical* 102 (2) , 299-307.

- Scarponi G., Moret I., Capodaglio G. 1981.** Aplicazione dell'analisi discriminante multipla nella differenziazione chimico-analitica de vini d'origine. Nota II. *Rev. Viticoltura e di Eno. De Conegliano* 34, 254-266.
- Scarponi G., Moret I., Capodaglio G., Cescon P. 1982.** Multiple discriminant analysis in the analytical differentiation of venetian Wines.3. Areelaboration with addition of data from samples of 1979 vintage prosecco wine. *J. Agric. Food Chem.* 30,.1135-1140.
- Sella J., Espinàs E., Mínguez S. 1996.** *Memoria Técnica. INCAVI 94-95.*
- Sella J., Espinàs E., Villarroya A., Mínguez S. 1998.** Factores agronómicos que inciden sobre la composición fenólica de la uva. *Jornada técnica Vilafranca del Penedes.*
- Serra R. 1997.** *Comarques i subcomarques de Catalunya. Agrupació "Cat". Cotdejou. Mollerusa.*
- Singleton V. Esau P. 1969.** *Phenolic sustances in grapes and wines, and their significance.* Academic Press. New York.
- Singleton V. Rossi J. 1965.** Colorimetric phenolics with phosphomolidic-phosphotingstic acid agents. *Am. J. Enol. Vitic.* 16, 144-158.
- Singleton V. Noble A. 1976.** Wine flavor and phenolic substances. *Am. Chem. Soc. Symposium Series. Vol. 26.* 134-158.
- Smart R. 1989.** Solar radiation interception as a guide to the design of horticultural plantings. 2. Twenty years experience with grapevines. *ISHS, Wageningen, Holanda*
- Smart R. Robinson M. 1991.** *Sunlight into wine.* Ed. Winetitles. Viena.
- Somers T. Evans M. 1977.** Spectral evaluation of young red wines: anthocyanin equilibria, total phenolics, free and molecular SO<sub>2</sub>, "chemical age". *J. Sci. Food Agric.* 28, 279-287.
- Somers T. Ziemelis G. 1980.** Gross interference by sulphur dioxide in standard determinations of wine phenolics. *J. Sci. Food Agric.*36, 600-610.
- Soto E., Río S., Cortés S. 2011.** Classification of red and white wines by denomination of origin according to phenolic composition and colour characteristics and correlation with standard parameters. *Int. J. Food Sci. Technol.* 46, 542-548.
- Soufleros E., Bertrand A. 1980.** Incidence de l'acion conjugee de la temperature de fermentation et de l'acidite du milieu sur les teneurs en substances volatiles formees par les levures. *Conn. Vigne et Vin* 14, 97-109.
- Tonietto J., Carbonneau A. 2000.** Système de Classification climatique multicritères (CCM) géoviticole. *III Simposio Int. Zonificación vitivinícola OIV. Tenerife*
- Tonietto J. 2003.** *Modelos de zoneamento macro e mesoclimático. Ferramentas do sistema CCM geovítica.* XIX Jornadas de la Red Ibero-Americana de vitivinicultura. 26-37.
- Tonietto J. 2005.** El uso de la zonificación vinícola para mejorar los factores agronómicos y ecológicos para obtener vinos de calidad. *II Seminario Internacional de Viticultura. México.*

- Urbano M., Luque de Castro M., Pérez P., García-Olmo J., Gómez-Nieto M. 2006.** Ultraviolet-visible spectroscopy and pattern recognition methods for differentiation and classification of wines. *Food Chem.* 97, 166-175.
- Vaudour E. 2003.** *Los terroirs vitícolas. Definiciones, caracterización y protección.* Ed. Acribia, Zaragoza.
- Visauta B., Martoni J. 1998.** *Análisis estadístico con SPSS para Windows volumen II: Estadística multivariante.* McGraw Hill. Madrid. España.
- Vivas N. 1994.** Estimation du degré de polymérisation des procyanidines du raisin et du vin par les méthodes au p-diméthylaminocinnamaldehyde. *J. Inter. des Sci. de Vigne et vin* 28 , 319-336.
- White E., 2009.** *Why soil is important in viticulture.* Oxford University Press, Oxford. 3-26.
- Wenzel K. Vries M. 1968.** An investigation of Muscat aroma. *S. Afric. J. Agric. Sc.* 11, 273-280.
- Wolff D., Parsons M. 1978.** Pattern Recognition Approach to Data Interpretation. *Plenum Press, New York, USA.*
- Woodcock T., Downey G., O'Donnell C., 2008.** Confirmation of declared provenance of European extra virgin olive oil samples by NIR spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* 56, 11520-11525.



## **9.ANEXOS**





## 9. ANEXOS

### Anexo 1.1.

Tabla A.1.1.1 Pasos y parámetros incluidos en el modelo. Inclusión de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO.

Paso		Tolerancia	Sig. de F para salir	$\lambda$ de Wilks
1	GAV	1	0,000	
2	GAV	0,994	0,000	0,725
	ANCO	0,994	0,000	0,565
3	GAV	0,984	0,000	0,617
	ANCO	0,994	0,000	0,475
	ODHF	0,990	0,000	0,418
4	GAV	0,977	0,000	0,478
	ANCO	0,984	0,000	0,422
	ODHF	0,984	0,000	0,366
	pH	0,976	0,000	0,362
5	GAV	0,968	0,000	0,458
	ANCO	0,984	0,000	0,407
	ODHF	0,851	0,000	0,365
	pH	0,976	0,000	0,351
	NFLV	0,860	0,000	0,319
6	GAV	0,967	0,000	0,426
	ANCO	0,979	0,000	0,372
	ODHF	0,552	0,000	0,310
	pH	0,976	0,000	0,330
	NFLV	0,675	0,000	0,310
	FLV	0,438	0,000	0,309
7	GAV	0,945	0,000	0,414
	ANCO	0,979	0,000	0,359
	ODHF	0,549	0,000	0,301
	pH	0,943	0,000	0,314
	NFLV	0,653	0,000	0,304
	FLV	0,437	0,000	0,300
	SO <sub>2</sub>	0,917	0,000	0,292
8	GAV	0,894	0,000	0,385
	ANCO	0,976	0,000	0,345
	ODHF	0,548	0,000	0,294
	pH	0,923	0,000	0,309
	NFLV	0,650	0,000	0,298
	FLV	0,437	0,000	0,292
	SO <sub>2</sub>	0,914	0,000	0,286
	AV	0,910	0,000	0,283
9	GAV	0,894	0,000	0,374
	ANCO	0,964	0,000	0,330
	ODHF	0,544	0,000	0,288
	pH	0,498	0,000	0,305
	NFLV	0,645	0,000	0,290
	FLV	0,435	0,000	0,284
	SO <sub>2</sub>	0,913	0,000	0,279
	AV	0,891	0,000	0,278
	AT	0,512	0,000	0,277

Paso		Tolerancia	Sig. de F para salir	$\lambda$ de Wilks
10	GAV	0,869	0,000	0,355
	ANCO	0,951	0,000	0,316
	ODHF	0,537	0,000	0,283
	pH	0,496	0,000	0,296
	NFLV	0,645	0,000	0,283
	FLV	0,428	0,000	0,276
	SO <sub>2</sub>	0,897	0,000	0,275
	AV	0,889	0,000	0,272
	AT	0,512	0,000	0,271
	IHCL	0,902	0,000	0,271
11	GAV	0,855	0,000	0,351
	ANCO	0,771	0,000	0,308
	ODHF	0,536	0,000	0,277
	pH	0,481	0,000	0,291
	NFLV	0,644	0,000	0,280
	FLV	0,418	0,000	0,273
	SO <sub>2</sub>	0,895	0,000	0,271
	AV	0,884	0,000	0,268
	AT	0,505	0,000	0,267
	IHCL	0,895	0,000	0,267
ANT	0,728	0,000	0,265	
12	GAV	0,855	0,000	0,345
	ANCO	0,771	0,000	0,303
	ODHF	0,487	0,000	0,268
	pH	0,480	0,000	0,287
	NFLV	0,631	0,000	0,274
	FLV	0,369	0,000	0,267
	SO <sub>2</sub>	0,895	0,000	0,267
	AV	0,884	0,000	0,265
	AT	0,505	0,000	0,264
	IHCL	0,883	0,000	0,263
	ANT	0,726	0,000	0,262
	PFT	0,578	0,000	0,261

Tabla A.1.1.2. Pasos y parámetros incluidos en el modelo. Inclusión de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO. Continuación.

Paso		Tolerancia	Sig. de F para salir	$\lambda$ de Wilks
13	GAV	0,849	0,000	0,340
	ANCO	0,753	0,000	0,296
	ODHF	0,480	0,000	0,264
	pH	0,479	0,000	0,281
	NFLV	0,629	0,000	0,268
	FLV	0,356	0,000	0,261
	SO <sub>2</sub>	0,892	0,000	0,262
	AV	0,884	0,000	0,259
	AT	0,504	0,000	0,258
	IHCL	0,882	0,000	0,258
	ANT	0,725	0,000	0,256
	PFT	0,347	0,000	0,261
	IFC	0,471	0,000	0,258
14	GAV	0,818	0,000	0,340
	ANCO	0,735	0,000	0,289
	ODHF	0,479	0,000	0,260
	pH	0,478	0,000	0,276
	NFLV	0,625	0,000	0,265
	FLV	0,352	0,000	0,257
	SO <sub>2</sub>	0,839	0,000	0,257
	AV	0,870	0,000	0,257
	AT	0,504	0,000	0,255
	IHCL	0,861	0,000	0,256
	ANT	0,711	0,000	0,253
	PFT	0,347	0,000	0,258
	IFC	0,468	0,000	0,254
	a	0,721	0,001	0,252
15	GAV	0,816	0,000	0,328
	ANCO	0,724	0,000	0,284
	ODHF	0,478	0,000	0,255
	pH	0,477	0,000	0,271
	NFLV	0,615	0,000	0,259
	FLV	0,348	0,000	0,250
	SO <sub>2</sub>	0,834	0,000	0,252
	AV	0,870	0,000	0,251
	AT	0,502	0,000	0,250
	IHCL	0,861	0,000	0,250
	ANT	0,711	0,000	0,247
	PFT	0,345	0,000	0,253
	IFC	0,468	0,000	0,249
	a	0,100	0,000	0,252
	b	0,100	0,000	0,249

Tabla A.1.1.3. Pasos y parámetros incluidos en el modelo. Inclusión de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO. Final

16	GAV	0,810	0,000	0,326
	ANCO	0,715	0,000	0,284
	ODHF	0,478	0,000	0,253
	pH	0,475	0,000	0,269
	NFLV	0,612	0,000	0,256
	FLV	0,331	0,000	0,250
	SO <sub>2</sub>	0,834	0,000	0,250
	AV	0,869	0,000	0,249
	AT	0,502	0,000	0,248
	IHCL	0,845	0,000	0,249
	ANT	0,709	0,000	0,246
	PFT	0,345	0,000	0,251
	IFC	0,444	0,000	0,247
	a	0,100	0,000	0,250
	b	0,100	0,000	0,247
	CAT	0,658	0,010	0,244
17	GAV	0,806	0,000	0,324
	ANCO	0,681	0,000	0,283
	ODHF	0,477	0,000	0,250
	pH	0,474	0,000	0,267
	NFLV	0,610	0,000	0,253
	FLV	0,331	0,000	0,247
	SO <sub>2</sub>	0,828	0,000	0,248
	AV	0,859	0,000	0,247
	AT	0,502	0,000	0,245
	IHCL	0,829	0,000	0,247
	ANT	0,647	0,000	0,244
	PFT	0,345	0,000	0,248
	IFC	0,442	0,000	0,244
	a	0,100	0,000	0,247
	b	0,100	0,000	0,245
	CAT	0,625	0,001	0,243
	TAN	0,761	0,002	0,242
18	GAV	0,806	0,000	0,321
	ANCO	0,656	0,000	0,276
	ODHF	0,473	0,000	0,249
	pH	0,469	0,000	0,265
	NFLV	0,609	0,000	0,251
	FLV	0,331	0,000	0,245
	SO <sub>2</sub>	0,826	0,000	0,246
	AV	0,802	0,000	0,243
	AT	0,498	0,000	0,243
	IHCL	0,820	0,000	0,246
	ANT	0,641	0,000	0,242
	PFT	0,345	0,000	0,246
	IFC	0,441	0,000	0,242
	a	0,096	0,000	0,245
	b	0,094	0,000	0,243
	CAT	0,625	0,001	0,241
	TAN	0,748	0,001	0,241
	TON	0,690	0,010	0,240

## Anexo 1.2.

Tabla A.1.2.1. Pasos y parámetros no incluidos en el modelo. Inclusión de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO.

Paso	Tolerancia	Tolerancia mín.	Sig. de F para entrar	Lambda de Wilks
0				
IPT	1,000	1,000	0,004	0,991
ANT	1,000	1,000	0,000	0,893
ANCO	1,000	1,000	0,000	0,725
TAN	1,000	1,000	0,004	0,991
IDM	1,000	1,000	0,000	0,936
CAT	1,000	1,000	0,000	0,926
IGEL	1,000	1,000	0,001	0,989
IHCL	1,000	1,000	0,000	0,813
IET	1,000	1,000	0,000	0,929
A420	1,000	1,000	0,000	0,961
A520	1,000	1,000	0,000	0,938
A620	1,000	1,000	0,000	0,956
IC	1,000	1,000	0,000	0,941
TON	1,000	1,000	0,000	0,969
a	1,000	1,000	0,000	0,950
b	1,000	1,000	0,000	0,965
L	1,000	1,000	0,000	0,962
C	1,000	1,000	0,000	0,958
H	1,000	1,000	0,000	0,966
S	1,000	1,000	0,000	0,964
GAV	1,000	1,000	0,000	0,565
AV	1,000	1,000	0,000	0,906
SO <sub>2</sub>	1,000	1,000	0,000	0,968
AT	1,000	1,000	0,000	0,960
pH	1,000	1,000	0,000	0,774
IFC	1,000	1,000	0,000	0,935
PFT	1,000	1,000	0,000	0,857
FLV	1,000	1,000	0,000	0,836
NFLV	1,000	1,000	0,003	0,990
ODHF	1,000	1,000	0,000	0,834

Tabla A.1.2.2. Pasos y parámetros no incluidos en el modelo. Inclusión de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO. Continuación.

1	IPT	0,978	0,978	0,005	0,559
	ANT	0,989	0,989	0,000	0,503
	ANCO	0,994	0,994	0,000	0,418
	TAN	0,976	0,976	0,000	0,557
	IDM	0,999	0,999	0,000	0,538
	CAT	0,998	0,998	0,000	0,532
	IGEL	0,982	0,982	0,585	0,564
	IHCL	0,956	0,956	0,000	0,521
	IET	0,981	0,981	0,000	0,550
	A420	0,870	0,870	0,000	0,527
	A520	0,897	0,897	0,000	0,509
	A620	0,915	0,915	0,000	0,517
	IC	0,880	0,880	0,000	0,512
	TON	0,998	0,998	0,000	0,547
	a	0,910	0,910	0,000	0,505
	b	0,910	0,910	0,000	0,523
	L	0,916	0,916	0,000	0,528
	C	0,911	0,911	0,000	0,513
	H	0,909	0,909	0,000	0,524
	S	0,937	0,937	0,000	0,534
	AV	0,946	0,946	0,000	0,548
	SO <sub>2</sub>	0,988	0,988	0,000	0,540
	AT	0,987	0,987	0,015	0,561
	pH	0,992	0,992	0,000	0,497
	IFC	0,982	0,982	0,000	0,524
	PFT	0,997	0,997	0,000	0,485
	FLV	1,000	1,000	0,000	0,476
	NFLV	0,997	0,997	0,302	0,564
	ODHF	0,990	0,990	0,000	0,475

Tabla A.1.2.3. Pasos y parámetros no incluidos en el modelo. Inclusión de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO. Continuación.

2	IPT	0,977	0,973	0,074	0,416
	ANT	0,793	0,793	0,000	0,410
	TAN	0,976	0,970	0,001	0,413
	IDM	0,991	0,986	0,000	0,409
	CAT	0,975	0,971	0,000	0,410
	IGEL	0,969	0,969	0,218	0,417
	IHCL	0,943	0,943	0,000	0,403
	IET	0,913	0,913	0,964	0,418
	A420	0,802	0,802	0,003	0,414
	A520	0,761	0,761	0,007	0,414
	A620	0,843	0,843	0,000	0,411
	IC	0,772	0,772	0,002	0,414
	TON	0,888	0,885	0,016	0,415
	a	0,870	0,870	0,000	0,401
	b	0,858	0,858	0,000	0,411
	L	0,860	0,860	0,001	0,413
	C	0,864	0,864	0,000	0,406
	H	0,855	0,855	0,000	0,411
	S	0,901	0,901	0,001	0,413
	AV	0,941	0,939	0,000	0,412
	SO <sub>2</sub>	0,986	0,982	0,000	0,401
	AT	0,965	0,965	0,000	0,412
	pH	0,981	0,981	0,000	0,366
	IFC	0,956	0,956	0,000	0,407
	PFT	0,993	0,991	0,000	0,373
	FLV	0,998	0,993	0,000	0,370
	NFLV	0,997	0,992	0,291	0,417
	ODHF	0,990	0,984	0,000	0,362

Tabla A.1.2.4. Pasos y parámetros no incluidos en el modelo. Inclusión de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO. Continuación.

3	IPT	0,942	0,942	0,226	0,361
	ANT	0,786	0,786	0,000	0,354
	TAN	0,952	0,952	0,016	0,359
	IDM	0,896	0,895	0,014	0,359
	CAT	0,825	0,825	0,146	0,360
	IGEL	0,943	0,943	0,088	0,360
	IHCL	0,942	0,939	0,000	0,348
	IET	0,908	0,908	0,582	0,361
	A420	0,783	0,783	0,004	0,358
	A520	0,753	0,753	0,052	0,360
	A620	0,834	0,834	0,001	0,357
	IC	0,760	0,760	0,021	0,359
	TON	0,882	0,882	0,004	0,358
	a	0,860	0,860	0,000	0,349
	b	0,853	0,853	0,000	0,356
	L	0,855	0,855	0,008	0,359
	C	0,856	0,856	0,000	0,352
	H	0,850	0,850	0,000	0,357
	S	0,895	0,895	0,010	0,359
	AV	0,941	0,930	0,000	0,357
	SO <sub>2</sub>	0,985	0,971	0,000	0,347
	AT	0,963	0,963	0,000	0,356
	pH	0,976	0,976	0,000	0,319
	IFC	0,810	0,810	0,338	0,361
	PFT	0,668	0,666	0,000	0,355
	FLV	0,558	0,553	0,000	0,349
	NFLV	0,860	0,854	0,000	0,351
4	IPT	0,934	0,934	0,499	0,318
	ANT	0,772	0,772	0,000	0,314
	TAN	0,952	0,952	0,034	0,317
	IDM	0,874	0,874	0,517	0,318
	CAT	0,811	0,811	0,488	0,318
	IGEL	0,939	0,939	0,167	0,318
	IHCL	0,936	0,934	0,000	0,311
	IET	0,908	0,908	0,581	0,318
	A420	0,781	0,781	0,033	0,317
	A520	0,749	0,749	0,006	0,316
	A620	0,829	0,829	0,025	0,317
	IC	0,759	0,759	0,012	0,316
	TON	0,837	0,837	0,022	0,317
	a	0,847	0,847	0,000	0,313
	b	0,839	0,839	0,037	0,317
	L	0,843	0,843	0,301	0,318
	C	0,843	0,843	0,001	0,315
	H	0,842	0,842	0,032	0,317
	S	0,889	0,889	0,148	0,318
	AV	0,919	0,916	0,000	0,312
SO <sub>2</sub>	0,952	0,943	0,000	0,312	



	AT	0,528	0,528	0,000	0,311
	IFC	0,810	0,810	0,309	0,318
	PFT	0,668	0,664	0,000	0,313
	FLV	0,558	0,552	0,000	0,310
	NFLV	0,860	0,851	0,000	0,309
5	IPT	0,933	0,822	0,378	0,309
	ANT	0,772	0,772	0,001	0,305
	TAN	0,952	0,832	0,034	0,307
	IDM	0,861	0,800	0,690	0,309
	CAT	0,787	0,767	0,985	0,309
	IGEL	0,939	0,833	0,173	0,308
	IHCL	0,936	0,850	0,000	0,301
	IET	0,900	0,850	0,890	0,309
	A420	0,779	0,779	0,021	0,307
	A520	0,749	0,749	0,006	0,306
	A620	0,829	0,829	0,025	0,307
	IC	0,759	0,759	0,013	0,307
	TON	0,827	0,827	0,004	0,306
	a	0,847	0,844	0,000	0,303
	b	0,839	0,839	0,038	0,307
	L	0,842	0,842	0,288	0,308
	C	0,842	0,842	0,001	0,305
	H	0,841	0,841	0,033	0,307
	S	0,889	0,847	0,160	0,308
	AV	0,913	0,851	0,000	0,302
	SO <sub>2</sub>	0,918	0,829	0,000	0,300
	AT	0,526	0,526	0,000	0,302
	IFC	0,801	0,715	0,258	0,308
	PFT	0,668	0,604	0,000	0,303
	FLV	0,438	0,438	0,000	0,292
6	IPT	0,926	0,435	0,185	0,292
	ANT	0,748	0,424	0,000	0,288
	TAN	0,937	0,431	0,138	0,292
	IDM	0,792	0,402	0,191	0,292
	CAT	0,733	0,407	0,081	0,291
	IGEL	0,932	0,434	0,077	0,291
	IHCL	0,921	0,430	0,000	0,288
	IET	0,894	0,435	0,644	0,292
	A420	0,773	0,434	0,023	0,291
	A520	0,740	0,433	0,043	0,291
	A620	0,821	0,434	0,092	0,291
	IC	0,749	0,432	0,070	0,291
	TON	0,827	0,437	0,006	0,290
	a	0,833	0,430	0,000	0,289
	b	0,834	0,435	0,101	0,291
	L	0,839	0,436	0,524	0,292
	C	0,833	0,433	0,008	0,290
	H	0,836	0,435	0,090	0,291
	S	0,883	0,435	0,440	0,292
	AV	0,913	0,437	0,000	0,286
	SO <sub>2</sub>	0,917	0,437	0,000	0,283
	AT	0,524	0,436	0,000	0,287
	IFC	0,796	0,435	0,346	0,292
	PFT	0,588	0,385	0,001	0,289

Tabla A.1.2.5. Pasos y parámetros no incluidos en el modelo. Inclusión de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO. Continuación.

7	IPT	0,925	0,434	0,145	0,283
	ANT	0,746	0,424	0,001	0,280
	TAN	0,935	0,430	0,119	0,282
	IDM	0,789	0,402	0,104	0,282
	CAT	0,732	0,407	0,057	0,282
	IGEL	0,932	0,434	0,079	0,282
	IHCL	0,904	0,430	0,000	0,277
	IET	0,888	0,434	0,889	0,283
	A420	0,724	0,433	0,001	0,280
	A520	0,708	0,431	0,079	0,282
	A620	0,769	0,432	0,075	0,282
	IC	0,700	0,430	0,062	0,282
	TON	0,827	0,437	0,008	0,281
	a	0,777	0,428	0,001	0,280
	b	0,773	0,434	0,084	0,282
	L	0,778	0,435	0,407	0,283
	C	0,773	0,431	0,009	0,281
	H	0,775	0,434	0,083	0,282
	S	0,857	0,434	0,724	0,283
	AV	0,910	0,437	0,000	0,277
	AT	0,523	0,435	0,000	0,278
	IFC	0,795	0,435	0,326	0,283
	PFT	0,588	0,385	0,001	0,280
8	IPT	0,925	0,434	0,183	0,276
	ANT	0,743	0,424	0,000	0,273
	TAN	0,925	0,430	0,064	0,275
	IDM	0,789	0,401	0,109	0,276
	CAT	0,732	0,407	0,073	0,276
	IGEL	0,930	0,433	0,117	0,276
	IHCL	0,902	0,430	0,000	0,271
	IET	0,888	0,434	0,872	0,277
	A420	0,712	0,432	0,004	0,274
	A520	0,707	0,431	0,080	0,276
	A620	0,764	0,432	0,085	0,276
	IC	0,698	0,430	0,068	0,276
	TON	0,782	0,437	0,073	0,276
	a	0,765	0,427	0,001	0,273
	b	0,761	0,434	0,097	0,276
	L	0,766	0,434	0,568	0,277
	C	0,760	0,430	0,008	0,274
	H	0,767	0,434	0,093	0,276
	S	0,855	0,434	0,692	0,277
	AT	0,512	0,435	0,000	0,271
	IFC	0,795	0,435	0,316	0,276
	PFT	0,588	0,385	0,001	0,274

Tabla A.1.2.6. Pasos y parámetros no incluidos en el modelo. Inclusión de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO. Continuación.

9	IPT	0,925	0,432	0,181	0,270
	ANT	0,734	0,423	0,001	0,267
	TAN	0,924	0,428	0,106	0,269
	IDM	0,789	0,399	0,114	0,270
	CAT	0,731	0,404	0,099	0,269
	IGEL	0,930	0,431	0,116	0,270
	IHCL	0,902	0,428	0,000	0,265
	IET	0,887	0,432	0,836	0,270
	A420	0,702	0,431	0,007	0,268
	A520	0,687	0,430	0,233	0,270
	A620	0,761	0,430	0,132	0,270
	IC	0,681	0,429	0,167	0,270
	TON	0,773	0,435	0,047	0,269
	a	0,764	0,426	0,001	0,267
	b	0,759	0,432	0,156	0,270
	L	0,764	0,433	0,648	0,270
	C	0,758	0,429	0,017	0,269
	H	0,764	0,432	0,150	0,270
	S	0,852	0,432	0,830	0,270
	IFC	0,795	0,433	0,320	0,270
PFT	0,587	0,384	0,001	0,267	
10	IPT	0,925	0,425	0,182	0,264
	ANT	0,728	0,418	0,000	0,261
	TAN	0,914	0,420	0,042	0,264
	IDM	0,789	0,393	0,126	0,264
	CAT	0,726	0,400	0,040	0,264
	IGEL	0,923	0,424	0,161	0,264
	IET	0,833	0,427	0,200	0,264
	A420	0,679	0,422	0,012	0,263
	A520	0,658	0,421	0,151	0,264
	A620	0,737	0,421	0,080	0,264
	IC	0,653	0,419	0,136	0,264
	TON	0,765	0,428	0,034	0,264
	a	0,746	0,417	0,000	0,261
	b	0,743	0,424	0,099	0,264
	L	0,750	0,425	0,592	0,265
	C	0,741	0,420	0,006	0,263
	H	0,749	0,424	0,099	0,264
	S	0,836	0,424	0,563	0,265
	IFC	0,787	0,425	0,283	0,265
	PFT	0,580	0,375	0,001	0,262

Tabla A.1.2.7. Pasos y parámetros no incluidos en el modelo. Inclusión de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO. Continuación.

11	IPT	0,915	0,416	0,348	0,261
	TAN	0,836	0,414	0,019	0,260
	IDM	0,781	0,388	0,230	0,261
	CAT	0,725	0,391	0,035	0,260
	IGEL	0,920	0,415	0,254	0,261
	IET	0,828	0,418	0,267	0,261
	A420	0,663	0,414	0,054	0,260
	A520	0,642	0,413	0,241	0,261
	A620	0,717	0,414	0,148	0,260
	IC	0,635	0,412	0,263	0,261
	TON	0,762	0,418	0,016	0,259
	a	0,730	0,410	0,000	0,258
	b	0,731	0,415	0,161	0,261
	L	0,739	0,416	0,696	0,261
	C	0,727	0,412	0,012	0,259
	H	0,738	0,416	0,161	0,261
	S	0,829	0,415	0,535	0,261
	IFC	0,784	0,416	0,360	0,261
PFT	0,578	0,369	0,000	0,258	
12	IPT	0,903	0,369	0,193	0,257
	TAN	0,822	0,368	0,016	0,256
	IDM	0,758	0,354	0,103	0,257
	CAT	0,701	0,356	0,012	0,256
	IGEL	0,904	0,368	0,092	0,257
	IET	0,827	0,369	0,259	0,257
	A420	0,654	0,368	0,015	0,256
	A520	0,637	0,367	0,156	0,257
	A620	0,709	0,368	0,079	0,257
	IC	0,628	0,367	0,149	0,257
	TON	0,761	0,369	0,012	0,256
	a	0,725	0,365	0,000	0,254
	b	0,729	0,368	0,117	0,257
	L	0,736	0,368	0,615	0,257
	C	0,723	0,366	0,006	0,255
	H	0,736	0,368	0,115	0,257
	S	0,827	0,368	0,514	0,257
	IFC	0,471	0,347	0,000	0,252
13	IPT	0,897	0,347	0,298	0,252
	TAN	0,808	0,347	0,024	0,251
	IDM	0,728	0,336	0,174	0,252
	CAT	0,664	0,338	0,018	0,251
	IGEL	0,899	0,346	0,188	0,252
	IET	0,827	0,347	0,257	0,252
	A420	0,644	0,347	0,068	0,251
	A520	0,632	0,347	0,285	0,252
	A620	0,705	0,347	0,157	0,252
	IC	0,621	0,347	0,329	0,252
	TON	0,760	0,347	0,018	0,251
	a	0,721	0,347	0,001	0,249
	b	0,724	0,347	0,222	0,252
	L	0,731	0,347	0,773	0,252
	C	0,719	0,347	0,017	0,251
	H	0,731	0,347	0,215	0,252
	S	0,827	0,347	0,534	0,252

Tabla A.1.2.8. Pasos y parámetros no incluidos en el modelo. Inclusión de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO. Continuación.

14	IPT	0,879	0,347	0,225	0,249
	TAN	0,805	0,347	0,041	0,248
	IDM	0,726	0,333	0,144	0,248
	CAT	0,658	0,335	0,009	0,247
	IGEL	0,880	0,346	0,245	0,249
	IET	0,796	0,347	0,452	0,249
	A420	0,334	0,334	0,015	0,247
	A520	0,361	0,347	0,468	0,249
	A620	0,354	0,347	0,515	0,249
	IC	0,277	0,277	0,114	0,248
	TON	0,748	0,347	0,009	0,247
	b	0,100	0,100	0,000	0,244
	L	0,260	0,256	0,000	0,246
	C	0,046	0,046	0,003	0,247
	H	0,117	0,116	0,000	0,245
S	0,435	0,347	0,062	0,248	
15	IPT	0,876	0,100	0,273	0,244
	TAN	0,802	0,100	0,024	0,243
	IDM	0,726	0,100	0,163	0,243
	CAT	0,658	0,100	0,010	0,242
	IGEL	0,870	0,099	0,195	0,243
	IET	0,796	0,100	0,422	0,244
	A420	0,332	0,093	0,029	0,243
	A520	0,352	0,097	0,900	0,244
	A620	0,352	0,092	0,748	0,244
	IC	0,270	0,093	0,400	0,244
	TON	0,703	0,094	0,020	0,242
	L	0,119	0,046	0,577	0,244
	C	0,026	0,026	0,723	0,244
	H	0,032	0,028	0,802	0,244
	S	0,427	0,095	0,205	0,243
16	IPT	0,863	0,100	0,425	0,242
	TAN	0,761	0,100	0,002	0,240
	IDM	0,302	0,100	0,761	0,242
	IGEL	0,853	0,099	0,224	0,242
	IET	0,794	0,100	0,343	0,242
	A420	0,326	0,093	0,071	0,241
	A520	0,349	0,097	0,934	0,242
	A620	0,348	0,092	0,891	0,242
	IC	0,267	0,093	0,557	0,242
	TON	0,702	0,094	0,023	0,241
	L	0,119	0,046	0,583	0,242
	C	0,026	0,026	0,728	0,242
	H	0,032	0,028	0,767	0,242
	S	0,427	0,095	0,213	0,242

Tabla A.1.2.9. Pasos y parámetros no incluidos en el modelo. Inclusión de parámetros "paso a paso". Caso diferenciación inter-DO. Final.

17	IPT	0,750	0,100	0,036	0,238
	IDM	0,285	0,100	0,944	0,240
	IGEL	0,750	0,099	0,072	0,239
	IET	0,771	0,100	0,124	0,239
	A420	0,325	0,093	0,057	0,238
	A520	0,349	0,097	0,929	0,240
	A620	0,348	0,092	0,907	0,240
	IC	0,266	0,093	0,603	0,239
	TON	0,690	0,094	0,010	0,238
	L	0,119	0,046	0,584	0,239
	C	0,026	0,026	0,716	0,240
	H	0,032	0,027	0,887	0,240
	S	0,427	0,095	0,231	0,239
18	IPT	0,728	0,093	0,093	0,237
	IDM	0,285	0,094	0,947	0,238
	IGEL	0,747	0,093	0,105	0,237
	IET	0,737	0,094	0,273	0,237
	A420	0,325	0,090	0,072	0,237
	A520	0,253	0,088	0,347	0,237
	A620	0,311	0,085	0,536	0,237
	IC	0,227	0,085	0,285	0,237
	L	0,119	0,044	0,549	0,238
	C	0,026	0,026	0,809	0,238
	H	0,031	0,027	0,682	0,238
	S	0,424	0,091	0,280	0,237

### Anexo 1.3.

Tabla A.1.3.1. Parámetros introducidos en el modelo. Introducción de parámetros "paso a paso". Zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10. "Vi de Vila" de la DOQP.

Paso		Tolerancia	Sig. de F para salir	Lambda de Wilks
1	NFLV	1,000	0,000	
2	NFLV	0,986	0,000	0,676
3	ACIT	0,986	0,000	0,645
	NFL	0,962	0,000	0,449
	ACIT	0,986	0,000	0,432
4	IFC	0,975	0,000	0,431
	NFLV	0,913	0,000	0,316
	ACIT	0,976	0,000	0,335
5	IFC	0,974	0,000	0,311
	SO <sub>2</sub>	0,930	0,000	0,290
	NFLV	0,900	0,000	0,249
	ACIT	0,962	0,000	0,253
	IFC	0,965	0,000	0,241
6	SO <sub>2</sub>	0,930	0,000	0,226
	AV	0,956	0,000	0,224
	NFLV	0,889	0,000	0,199
	ACIT	0,962	0,000	0,197
	IFC	0,965	0,000	0,193
	SO <sub>2</sub>	0,926	0,000	0,182
	AV	0,948	0,000	0,179
7	AT	0,973	0,000	0,176
	NFLV	0,885	0,000	0,168
	ACIT	0,958	0,000	0,162
	IFC	0,933	0,000	0,162
	SO <sub>2</sub>	0,907	0,000	0,153
	AV	0,927	0,000	0,154
	AT	0,971	0,000	0,147
	IHCL	0,925	0,000	0,141
8	NFLV	0,882	0,000	0,143
	ACIT	0,949	0,000	0,140
	IFC	0,924	0,000	0,142
	SO <sub>2</sub>	0,907	0,000	0,132
	AV	0,821	0,000	0,138
	AT	0,848	0,000	0,121
	IHCL	0,924	0,000	0,122
	TON	0,781	0,001	0,119
9	NFLV	0,882	0,000	0,129
	ACIT	0,910	0,000	0,123
	IFC	0,914	0,000	0,124
	SO <sub>2</sub>	0,902	0,000	0,119
	AV	0,818	0,000	0,125
	AT	0,819	0,001	0,108
	IHCL	0,907	0,000	0,108
	TON	0,742	0,011	0,103
	ANCO	0,820	0,012	0,103

Tabla A.1.3.2. Parámetros introducidos en el modelo. Introducción de parámetros "paso a paso". Zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10. "Vi de Vila" de la DOQP. Continuación.

10	NFLV	0,863	0,000	0,111
	ACIT	0,888	0,000	0,110
	IFC	0,889	0,000	0,111
	SO <sub>2</sub>	0,844	0,000	0,106
	AV	0,738	0,000	0,111
	AT	0,810	0,001	0,098
	IHCL	0,826	0,006	0,094
	TON	0,714	0,040	0,091
	ANCO	0,819	0,012	0,093
	GAV	0,687	0,020	0,093
11	NFLV	0,863	0,000	0,095
	ACIT	0,878	0,000	0,095
	IFC	0,878	0,000	0,095
	SO <sub>2</sub>	0,833	0,000	0,092
	AV	0,717	0,000	0,095
	AT	0,800	0,001	0,084
	IHCL	0,825	0,010	0,081
	TON	0,639	0,033	0,079
	ANCO	0,811	0,007	0,081
	GAV	0,600	0,001	0,084
12	IC	0,634	0,001	0,084
	NFLV	0,605	0,089	0,070
	ACIT	0,878	0,000	0,085
	IFC	0,874	0,000	0,085
	SO <sub>2</sub>	0,830	0,000	0,081
	AV	0,717	0,000	0,085
	AT	0,796	0,001	0,075
	IHCL	0,824	0,014	0,072
	TON	0,635	0,026	0,071
	ANCO	0,811	0,008	0,073
13	GAV	0,570	0,000	0,077
	INT	0,634	0,001	0,075
	FLV	0,666	0,011	0,072
	NFLV	0,605	0,106	0,061
	ACIT	0,878	0,000	0,075
	IFC	0,854	0,000	0,075
	SO <sub>2</sub>	0,790	0,000	0,073
	AV	0,717	0,000	0,075
	AT	0,796	0,001	0,066
	IHCL	0,824	0,018	0,063
14	TON	0,627	0,024	0,063
	ANCO	0,810	0,008	0,064
	GAV	0,565	0,000	0,068
	IC	0,619	0,001	0,067
	FLV	0,445	0,000	0,070
	ODHF	0,538	0,004	0,065
	ACIT	0,884	0,000	0,080
	IFC	0,857	0,000	0,080
	SO <sub>2</sub>	0,818	0,000	0,081
	AV	0,724	0,000	0,080
	AT	0,808	0,001	0,072
	IHCL	0,833	0,018	0,068
	TON	0,629	0,022	0,068
	ANCO	0,810	0,007	0,069
	GAV	0,597	0,000	0,076
	IC	0,619	0,001	0,072
	FLV	0,559	0,000	0,091
	ODHF	0,538	0,003	0,070



Tabla A.1.3.3. Parámetros introducidos en el modelo. Introducción de parámetros "paso a paso". Zonas 1, 3, 4, 6, 7, 8 y 10. "Vi de Vila" de la DOQP. Final

15	ACIT	0,852	0,000	0,071
	IFC	0,809	0,000	0,075
	SO <sub>2</sub>	0,817	0,000	0,073
	AV	0,717	0,000	0,072
	AT	0,790	0,002	0,064
	IHCL	0,833	0,020	0,062
	TON	0,628	0,020	0,062
	ANCO	0,809	0,008	0,063
	GAV	0,577	0,000	0,068
	IC	0,600	0,000	0,066
	FLV	0,510	0,000	0,082
	ODHF	0,538	0,004	0,064
	IDM	0,739	0,034	0,061

## Anexo 1.4.

Tabla A.1.4.1. Parámetros introducidos en el modelo. Introducción de parámetros "paso a paso". Zonas 2, 9, 11 y 12. "Vi de Vila" de la DOQP.

Paso		Tolerancia	Sig. de F para salir	Lambda de Wilks
1	a	1,000	0,000	
2	a	0,999	0,000	0,842
	pH	0,999	0,000	0,828
3	a	0,971	0,000	0,743
	pH	0,999	0,000	0,716
	IFC	0,973	0,000	0,704
4	a	0,965	0,000	0,683
	PH	0,991	0,000	0,670
	IFC	0,943	0,000	0,650
	ANCO	0,951	0,000	0,610
5	a	0,891	0,000	0,611
	pH	0,891	0,000	0,602
	IFC	0,942	0,000	0,602
	ANCO	0,916	0,000	0,575
	TON	0,781	0,000	0,566
6	a	0,848	0,000	0,577
	pH	0,884	0,000	0,573
	IFC	0,936	0,000	0,564
	ANCO	0,887	0,000	0,544
	TON	0,780	0,000	0,542
	SO <sub>2</sub>	0,906	0,008	0,524
7	a	0,788	0,000	0,545
	pH	0,872	0,000	0,552
	IFC	0,930	0,000	0,543
	ANCO	0,791	0,000	0,530
	TON	0,772	0,000	0,518
	SO <sub>2</sub>	0,904	0,007	0,502
	IHCL	0,812	0,009	0,501
8	a	0,070	0,030	0,477
	pH	0,870	0,000	0,531
	IFC	0,928	0,000	0,518
	ANCO	0,788	0,000	0,506
	TON	0,729	0,000	0,507
	SO <sub>2</sub>	0,898	0,004	0,485
	IHCL	0,802	0,008	0,482
	S	0,066	0,016	0,479
9	a	0,069	0,010	0,463
	pH	0,870	0,000	0,511
	IFC	0,793	0,000	0,478
	ANCO	0,785	0,000	0,489
	TON	0,729	0,000	0,488
	SO <sub>2</sub>	0,898	0,005	0,466
	IHCL	0,801	0,008	0,464
	S	0,064	0,006	0,465
	ODHF	0,837	0,019	0,460

Tabla A.1.4.2. Parámetros introducidos en el modelo. Introducción de parámetros "paso a paso". Zonas 2, 9, 11 y 12. "Vi de Vila" de la DOQP. Final.

10	a	0,068	0,008	0,444
	pH	0,870	0,000	0,489
	IFC	0,792	0,000	0,458
	ANCO	0,768	0,000	0,464
	TON	0,727	0,000	0,466
	SO <sub>2</sub>	0,894	0,004	0,447
	IHCL	0,768	0,005	0,446
	S	0,064	0,003	0,448
	ODHF	0,623	0,005	0,446
	FLV	0,672	0,012	0,443