

**COMPOSICIÓ FENÒLICA DELS VINS DE LA
DENOMINACIÓ D'ORIGEN Penedès:
RELACIÓ AMB L'ORIGEN VARIETAL, L'ANYADA I
L'ANÀLISI SENSORIAL.**

Josefa Capdevila Mestres

**Tesi Doctoral dirigida per la Dra. Anna Puig Pujol
i tutelada a la UAB pel Dr. Jordi Saldo Periago**

Programa de Doctorat en Ciència dels Aliments

Departament de Ciència Animal i dels Aliments

Facultat de Veterinària

Vilafranca del Penedès-Bellaterra, Juliol 2015.

Dra. Anna Puig Pujol, investigadora de IRTA-INCAVI (Institut Català de Recerca i Tecnologia Agroalimentàries-Institut Català de la Vinya i el Vi).

Certifica,

Que la memòria titulada “Composició fenòlica dels vins de la Denominació d’Origen Penedès: Relació amb l’origen varietal, l’anyada i l’anàlisi sensorial” presentada per Josefa Capdevila Mestres, per optar al grau de Doctor en Ciència dels Aliments, ha estat realitzada sota la seva direcció i considerant-la acabada, autoritza la seva presentació per tal de ser avaluada per la comissió corresponent.

I perquè consti als efectes oportuns, signa el present certificat, a Vilafranca del Penedès, 20 de juliol de 2015.

Directora

Dra. Anna Puig Pujol

*La nostra recompensa es troba en
l'esforç i no en el resultat. Un esforç total
és una victòria completa.
(Gandhi)*

A la memòria de la meva mare.

Al meu pare i al meu germà.

*Al Ruben i als nostres dos petits tresors:
Foix i Bernat.*

AGRAÏMENTS

Aquest apartat voldria que fos un sincer agraïment a totes les persones i institucions que han fet possible aquesta tesi i que m'han acompanyat en el llarg camí.

En primer lloc, gràcies a l'Institut Català de la Vinya i el Vi i també a la Denominació d'Origen Penedès. En segon lloc, gràcies als directors de la tesi, al Santiago Mínguez que va ser qui va posar la primera pedra d'aquest camí i a l'Anna Puig que l'ha continuat, moltes gràcies als dos. Agrair als membres del tribunal haver acceptat formar-ne part i finalment, gràcies a tots els companys de INCAVI, amics i familiars que d'una manera o altra m'han ajudat.

MOLTES GRÀCIES A TOTS.

SUMARI

RESUM.	V
SUMMARY.	VII
LLISTAT D'ABREVIACIONS.	IX
LLISTAT DE FIGURES.	XI
LLISTAT DE TAULES.	XV
1. INTRODUCCIÓ.	1
1.1. La Denominació d'Origen Penedès.	5
1.1.1. Característiques del Penedès.	5
1.1.2. La Denominació d'Origen Penedès.	6
1.1.3. Varietats de raïm.	8
1.2. Compostos fenòlics.	10
1.2.1. Descripció dels compostos fenòlics.	10
1.2.2. Classificació dels compostos fenòlics.	11
1.2.3. Biosíntesi dels compostos fenòlics en el raïm.	18
1.2.4. Factors que afecten la biosíntesi i l'acumulació de compostos fenòlics en el raïm i en el vi.	20
1.2.5. Composició fenòlica del raïm i del vi.	23
1.2.6. Anàlisi fisicoquímic dels compostos fenòlics.	26
1.2.7. Anàlisi dels compostos fenòlics per espectrofotometria UV-Vis.	27
1.2.7.1. Anàlisi de compostos fenòlics totals.	28
1.2.7.2. Anàlisi de famílies de compostos fenòlics.	28
1.2.8. Compostos fenòlics i percepció sensorial.	30
1.3. Determinació de l'autenticitat dels vins.	32
1.3.1. Mètodes basats en la composició química.	32
1.3.2. Perfils de compostos fenòlics i caracterització varietal.	34
2. OBJECTIUS.	37
3. MATERIAL I MÈTODES.	41
3.1. Duració de l'estudi.	43
3.2. Presa de mostres.	43
3.3. Dades climàtiques.	44

3.4. Metodologia analítica.	45
3.4.1. Reactius	45
3.4.2. Instrumentació	46
3.4.3. Metodologia analítica	46
3.4.3.1. Absorbància 420 (A420), 520 (A520) i 620 (A620)	47
3.4.3.2. CIELAB.	48
3.4.3.3. Índex Folin-Ciocalteu.	49
3.4.3.4. Tanins.	49
3.4.3.5. Compostos fenòlics totals.	50
3.4.3.6. Antocians totals.	50
3.4.3.7. Antocians lliures.	51
3.4.3.8. Índex de Clorhídric.	51
3.4.3.9. Índex Etanol.	52
3.4.3.10. Índex Gelatina.	52
3.4.3.11. Índex Dmach.	53
3.4.3.12. o-dihidroxifenols.	53
3.4.3.13. Flavonoides i no flavonoides.	54
3.4.3.14. Hidroxicinamats totals.	55
3.5. Anàlisi sensorial.	55
3.6. Tractament estadístic.	57
4. RESULTATS I DISCUSSIÓ	61
4.1. Caracterització fenòlica dels vins blancs varietals.	63
4.2. Caracterització fenòlica dels vins negres varietals.	77
4.3. Estudi del factor VARIETAT. Anàlisi discriminant en vins blancs.	93
4.3.1. Estudi del factor VARIETAT. Anàlisi Discriminant en vins blancs. Anyades del 2002 al 2006.	93
4.3.2. Estudi del factor VARIETAT. Anàlisi Discriminant en vins blancs. Anyades del 2000 al 2006.	97
4.3.3. Estudi del factor VARIETAT. Anàlisi Discriminant en vins blancs: Sauvignon blanc, Macabeu i Parellada. Anyades del 2000 al 2006.	99
4.4. Estudi del factor VARIETAT. Anàlisi discriminant en vins negres.	102
4.4.1. Estudi del factor VARIETAT. Anàlisi Discriminant en vins negres. Anyades del 2002 al 2006.	102

4.4.2. Estudi del factor VARIETAT. Anàlisi Discriminant en vins negres. Anyades del 2000 al 2006.	107
4.5. Estudi del factor ANYADA.	110
4.5.1. Anàlisi Discriminant segons l'anyada en vins blancs. Anyades del 2002 al 2006.	111
4.5.2. Anàlisi Discriminant segons l'anyada en vins negres. Anyades del 2002 al 2006.	113
4.5.3. Anàlisi Discriminant en vins negres de MERLOT segons l'anyada. Anyades del 2002 al 2006.	121
4.5.4. Anàlisi Discriminant en vins negres d'ULL DE LLEBRE segons l'anyada. Anyades del 2002 al 2006.	126
4.5.5. Anàlisi Discriminant en vins negres de CABERNET SAUVIGNON segons l'anyada. Anyades del 2002 al 2006.	130
4.6. Anàlisi Discriminant en vins negres segons la VARIETAT per diferents anyades.	136
4.7. Aplicació de l'anàlisi Discriminant: resum de la interacció varietat i anyada.	141
4.8. Correlació entre l'anàlisi sensorial i la composició fenòlica dels vins.	142
5. CONCLUSIONS	151
6. BIBLIOGRAFIA	155

RESUM

La present tesi ha avaluat la capacitat dels compostos fenòlics i dels paràmetres de color per actuar com a marcadors de traçabilitat de la varietat i/o anyada de vins blancs i negres monovarietals de la DO Penedès. També s'ha analitzat la relació existent entre aquests compostos i la qualitat sensorial d'aquests vins.

Les anàlisis efectuades han derivat en una matriu de dades amb informació de les diferents famílies de polifenols i paràmetres de color de vins blancs monovarietals de Macabeu, Xarel.lo, Parellada, Sauvignon blanc i Chardonnay i de vins negres de Merlot, Cabernet Sauvignon i Ull de Llebre, durant set campanyes successives (2000 al 2006). S'han analitzat un total de 18 variables de 684 vins blancs i 21 variables de 866 vins negres, basades totes elles en tècniques espectrofotomètriques, per la seva simplicitat en infraestructura requerida i cost reduït, el que dóna la possibilitat de poder-les aplicar als laboratoris dels cellers i dels Consells Reguladors. També s'han inclòs les dades de valoració organolèptica d'aquests vins facilitada pel comitè de qualificació del Consell Regulador de la DO Penedès.

Amb els resultats d'aplicar l'anàlisi discriminant s'han proposat una sèrie de paràmetres en funció de la composició fenòlica i color, capaços de diferenciar si un vi és d'una varietat o altra. S'ha demostrat que més d'un 60% dels vins blancs varietals de Chardonnay i de Xarel.lo s'agrupen en funció de l'origen varietal, i també s'han classificat correctament el 72% de les mostres de vins negres de Cabernet Sauvignon, Merlot i Ull de Llebre.

En funció de l'anyada i en relació a la caracterització fenòlica i de color, s'ha obtingut una elevat percentatge d'agrupació de les mostres de vins negres, en concret del 72%. Aquests resultats han permès relacionar la composició fenòlica dels vins amb factors propis de la zona com és el clima. En canvi, per a vins blancs no s'ha pogut obtenir un model vàlid de classificació segons l'any d'elaboració.

Pels vins negres a més s'ha estudiat l'agrupació de les mostres per un mateix tipus de vi monovarietal en funció de l'anyada. I també, la classificació dels vins de cada anyada d'acord a l'origen varietal amb elevats percentatges d'agrupació de les mostres en cada cas.

Finalment, s'ha demostrat l'elevat grau de correlació entre la fracció fenòlica i color, i la valoració organolèptica dels vins. Això ha permès determinar quines variables de polifenols i color, col.laboren en la predicció de la puntuació del perfil sensorial dels vins.

SUMMARY

This thesis has evaluated the capability of phenolic compounds and color characteristics to act as markers of traceability of grape variety and/or vintage of white and red wines from the Denomination of Origin of Penedès. Moreover, the relationship between these compounds and the sensory quality of these wines have been analyzed.

A data base has been generated with the information of polyphenolic compounds and color parameters of white wines from the varieties of Macabeu, Parellada, Sauvignon Blanc and Chardonnay and red wines from Cabernet Sauvignon, Merlot and Ull de Llebre, in seven consecutive years (2000 to 2006). Experimental research was done on 684 white wines, through 18 analytical variables and 866 red wines samples and 21 parameters. All of them based on spectrophotometric methods for its simplicity, low cost and infrastructure required, to enable their application in the wineries and laboratories of Regulatory Councils. The Sensory analysis was carried out by a tasting panel from the Regulatory Council of the Denomination of Origin of Penedès.

Results obtained from discriminant analysis have revealed a number of variables based on phenolic compounds and color characteristics useful to differentiate these wines by their grape variety. It has been demonstrated that more than 60% of white wines of Chardonnay and Xarel.lo were correctly classified by the grape variety and also for red wines of Cabernet Sauvignon, Merlot and Ull de Llebre, 72% were classified correctly.

According to the vintage, based on phenolic composition and color, the correct classifications of the samples reached 72% for red wines. The results have allowed us to demonstrate the influence of climatic conditions on the phenolic composition of wines. On the other hand, a valid model of classification of the white wines according to vintage has not been obtained.

For each varietal red wine, a vintage classification of the samples has been demonstrated and also the differentiation of the wine of each year based on the grape variety. The percentage of correct classification was high in each case.

Furthermore, significant correlations were obtained between the sensory data and the phenolic composition of the wine. The results indicated the influence of variables of polyphenols and color in the sensory scoring.

LLISTAT D'ABREVIACIONS

Les abreviacions més freqüents que apareixen en aquest document són les següents:

DO Denominació d'Origen

hL Hectolitres

ha Hectàrees

CE Comunitat Europea

INCAVI Institut Català de la Vinya i el Vi

MAGRAMA Ministeri d'Agricultura, Alimentació i Medi Ambient

DOCG Diari oficial Generalitat de Catalunya

°C Graus centígrads

nm Nanòmetres

A420 Absorbància a 420 nm

A520 Absorbància a 520 nm

A620 Absorbància a 620 nm

To Tonalitat

IC Intensitat de color

IFC Index de Folin Ciocalteu

CFT Compostos fenòlics totals

AntT Antocians totals

AntLI Antocians lliures

I.HCl Índex de clorhídric

I.Etanol Índex d'Etanol

I.Gelatina Índex de Gelatina

I.Dmach Índex de Dmach

OdiOH orto-dihidroxifenols

Flav Compostos flavonoides

No Flav Compostos no flavonoides

A320 Hidroxicinamats

u.a Unitats d'absorbància

L* Coordenada de l'espai CIELAB, lluminositat

µg/L Micrograms per litre

mg/L Mil·ligrams per litre

AD anàlisi discriminant

Mac Macabeu

Sb Sauvignon Blanc

Pa Parellada

Cha Chardonnay

Xa Xarel·lo

Mt Merlot

Cs Cabernet Sauvignon

Te Ull de Llebre o Tempranillo

FD Funció discriminant

L/m² Litre per metre quadrat

sd Desviació estàndard

RSD Desviació estàndard relativa

LLISTAT DE FIGURES

Figura 1. Mapa situació del Penedès.	6
Figura 2. Estructura química dels principals àcids fenòlics del raïm.	12
Figura 3. Estructura química del resveratrol.	14
Figura 4. Estructura base d'un flavonoide.	15
Figura 5. Estructura química de les principals antocianidines.	16
Figura 6. Estructura química de les antocianines acilades.	17
Figura 7. Estructura química dels flavonols.	18
Figura 8. Esquema de la ruta de biosíntesi dels diferents tipus de compostos fenòlics.	19
Figura 9. Parts de la baia i localització dels principals tipus de compostos fenòlics.	24
Figura 10. Varietats de raïm de <i>Vitis Vinifera</i> .	43
Figura 11. Coordenades cromàtiques de l'espai CIELAB.	48
Figura 12. Fitxa d'anàlisi sensorial del comitè de qualificació del Consell Regulador de la DO Penedès.	56
Figura 13. Diagrames de caixa pels paràmetres A420, A520 i A620 nm en vins blancs.	71
Figura 14. Diagrames de caixa pels paràmetres a*, b* i L* en vins blancs.	72
Figura 15. Diagrames de caixa pels paràmetres H*, C* i to en vins blancs.	73
Figura 16. Diagrames de caixa pels paràmetres IC, A320 i CFT en vins blancs.	74
Figura 17. Diagrames de caixa pels paràmetres IFC, No Flav i Flav en vins blancs.	75
Figura 18. Diagrames de caixa pels paràmetres Tanins, I.Dmach i odiOH en vins blancs.	76
Figura 19. Distribució percentual dels vins negres segons varietat en les diferents anyades.	78
Figura 20. Diagrames de caixa pels paràmetres 420 nm, 520 nm i 620 nm en vins negres.	84
Figura 21. Diagrames de caixa pels paràmetres a*, b* i L* en vins negres.	85
Figura 22. Diagrames de caixa pels paràmetres H*, C* i to en vins negres.	86
Figura 23. Diagrames de caixa pels paràmetres IC, A320 i CFT en vins negres.	87
Figura 24. Diagrames de caixa pels paràmetres IFC, No Flav i Flav en vins negres.	88

Figura 25. Diagrames de caixa pels paràmetres Tanins, I.Dmach i OdiOH en vins negres.	89
Figura 26. Diagrames de caixa pels paràmetres I.Gelatina, I.HCl i I.Etanol en vins negres.	90
Figura 27. Diagrames de caixa pels paràmetres AntT i AntLI en vins negres.	91
Figura 28. Anàlisi discriminant vins blancs, factor VARIETAT.	96
Figura 29. Anàlisi discriminant vins blancs, factor VARIETAT (Sb, Mac, Pa). Representació de les mostres en el pla definit per FD1 i FD2.	101
Figura 30. Anàlisi discriminant vins negres, factor VARIETAT. Representació de les mostres en el pla definit per FD1 i FD2.	104
Figura 31. Anàlisi discriminant vins negres (totes les anyades), factor VARIETAT. Representació de les mostres en pla definit per FD1 i FD2.	109
Figura 32. Anàlisi discriminant vins blancs, factor ANYADA. Representació de les mostres en el pla definit per FD1 i FD2.	113
Figura 33. Anàlisi discriminant vins negres, factor ANYADA. Representació de les mostres en el pla definit per FD1 i FD2.	116
Figura 34. Distribució de la temperatura mitjana mensual al llarg de la sèrie estudiada (2002 al 2006).	119
Figura 35. Distribució de la pluviometria mitjana mensual al llarg de la sèrie estudiada (2002 al 2006).	120
Figura 36. Anàlisi discriminant vins negres de MERLOT, factor ANYADA. Representació de les mostres en el pla definit per FD1 i FD2.	123
Figura 37. Anàlisi discriminant vins negres ULL DE LLEBRE, factor ANYADA. Representació de les mostres en el pla definit per FD1 i FD2.	127
Figura 38. Anàlisi discriminant vins negres CABERNET SAUVIGNON, factor anyada. Representació de les mostres en el pla definit per FD1 i FD2.	132
Figura 39. Anàlisi discriminant vins negres any 2002, factor VARIETAT. Representació de les mostres en el pla definit per FD1 i FD2.	137

Figura 40. Anàlisi discriminant vins negres any 2003, factor VARIETAT. Representació de les mostres en el pla definit per FD1 i FD2.	138
Figura 41. Anàlisi discriminant vins negres any 2004, factor VARIETAT. Representació de les mostres en el pla definit per FD1 i FD2.	139
Figura 42. Anàlisi discriminant vins negres any 2005, factor VARIETAT. Representació de les mostres en el pla definit per FD1 i FD2.	139
Figura 43. Anàlisi discriminant vins negres any 2006, factor VARIETAT. Representació de les mostres en el pla definit per FD1 i FD2.	140

LLISTAT DE TAULES

Taula 1. Hectolitres de vins qualificats per la DO Penedès.	7
Taula 2. Descripció de les principals varietats blanques de raïm.	9
Taula 3. Descripció de les principals varietats negres de raïm.	10
Taula 4. Classificació dels compostos fenòlics.	12
Taula 5. Composició fenòlica típica de vins blancs i negres (expressada en mg/L) segons Singleton (1988).	25
Taula 6. Sentits utilitzats en el tast.	30
Taula 7. Revisió bibliogràfica.	35
Taula 8. Distribució de les mostres per anys i tipus.	44
Taula 9. Dades climàtiques per la sèrie 2000-2007.	45
Taula 10. Variables analítiques de polifenols i de color segons tipus de vi i anyada.	47
Taula 11. Nombre de mostres de vins blancs segons varietat i anyada.	64
Taula 12. Concentració mitjana, màxima, mínima i desviació estàndard en polifenols i color pels vins blancs.	66
Taula 13. Mitjana, màxim i mínim pels paràmetres de polifenols en vins blancs varietals.	67
Taula 14. Mitjana, màxim i mínim per les variables de color en vins blancs varietals.	68
Taula 15. Nombre de mostres de vins negres segons varietat i anyada.	77
Taula 16. Concentració mitjana, màxima, mínima i desviació estàndard en polifenols i color pels vins negres.	80
Taula 17. Mitjana, màxim i mínim per les variables de colors segons la varietat per a vins negres.	82
Taula 18. Mitjana, màxim i mínim per les variables de polifenols per a vins negres.	83
Taula 19. Prova M de Box vins blancs factor varietat.	94

Taula 20. Anàlisi discriminant vins blancs, factor VARIETAT. Valors de variància total, correlació canònica i autovalor per les FD i coeficients estandaritzats assignats a cada paràmetre.	95
Taula 21. Coordenades dels centroides per cada funció discriminant, vins blancs, factor varietat.	97
Taula 22. Proba M de Box vins blancs factor varietat totes les anyades.	98
Taula 23. Anàlisi discriminant vins blancs (totes les anyades), factor VARIETAT. Valors de variància total, correlació canònica i autovalor per les FD i coeficients estandaritzats assignats a cada paràmetre.	98
Taula 24. Proba M de Box vins blancs (Sb, Mac i Pa) factor varietat.	99
Taula 25. Anàlisi discriminant vins blancs (totes les anyades), factor VARIETAT (Mac, Pa i Sb). Valors de variància total, correlació canònica i autovalor per les FD i coeficients estandaritzats assignats a cada paràmetre.	100
Taula 26. Proba M de Box vins negres factor varietat.	102
Taula 27. Anàlisi discriminant vins negres, factor VARIETAT. Valors de variància total, correlació canònica i autovalor per les FD i coeficients estandaritzats assignats a cada paràmetre.	103
Taula 28. Resultats de la classificació (en %) vins negres factor VARIETAL.	104
Taula 29. Coordenades dels centroides per cada funció discriminant vins negres, factor varietal.	105
Taula 30. Resultats de la classificació (en %) vins negres factor VARIETAL aplicant validació creuada.	107
Taula 31. Proba M de Box vins negres factor varietat totes les anyades.	108
Taula 32. Anàlisi discriminant vins negres (totes les anyades), factor VARIETAT. Valors de variància total, correlació canònica i autovalor per les FD i coeficients estandaritzats	

assignats a cada paràmetre.	108
Taula 33. Proba M de Box vins blancs factor anyada.	111
Taula 34. Anàlisi discriminant vins blancs, factor ANYADA. Valors de variància total, correlació canònica i autovalor per les FD i coeficients estandaritzats assignats a cada paràmetre.	112
Taula 35. Proba M de Box vins negres factor anyada.	114
Taula 36. Anàlisi discriminant vins negres, factor ANYADA. Valors de variància total, correlació canònica i autovalor per les FD i coeficients estandaritzats assignats a cada paràmetre.	115
Taula 37. Resultats de la classificació (en %) vins negres factor ANYADA.	116
Taula 38. Coordenades dels centroides per cada funció discriminant, vins negres, factor anyada.	117
Taula 39. Resultats de la classificació (en %) vins negres factor ANYADA aplicant validació creuada.	118
Taula 40. Dades climàtiques de pluviometria i temperatura mitjana.	120
Taula 41. Proba M de Box vins negres MERLOT factor anyada.	121
Taula 42. Anàlisi discriminant vins negres MERLOT, factor anyada. Valors de variància total, correlació canònica i autovalor per les FD i coeficients estandaritzats assignats a cada paràmetre.	122
Taula 43. Coordenades dels centroides per cada funció discriminant, vins negres de Merlot segons l'anyada.	123
Taula 44. Resultats de la classificació (en %) vins negres MERLOT factor anyada.	124
Taula 45. Resultats de la classificació (en %) vins negres de MERLOT factor anyada, aplicant validació creuada.	125
Taula 46. Proba M de Box vins negres ULL DE LLEBRE factor anyada.	126

Taula 47. Anàlisi discriminant vins negres ULL DE LLEBRE, factor anyada. Valors de variància total, correlació canònica i autovalor per les FD i coeficients estandaritzats assignats a cada paràmetre.	127
Taula 48. Coordenades dels centroides per cada funció discriminant, vins negres d'ULL DE LLEBRE segon l'anyada.	128
Taula 49. Resultats de la classificació (en %) vins negres d'ULL DE LLEBRE factor ANYADA.	129
Taula 50. Resultats de la classificació (en %) vins negres d'ULL DE LLEBRE factor ANYADA aplicant validació creuada.	129
Taula 51. Proba M de Box vins negres CABERNET SAUVIGNON factor anyada.	130
Taula 52. Anàlisi discriminant vins negres CABERNET SAUVIGNON, factor anyada. Valors de variància total, correlació canònica i autovalor per les FD i coeficients estandaritzats assignats a cada paràmetre.	131
Taula 53. Coordenades dels centroides per cada funció discriminant, vins negres de CABERNET SAUVIGNON segons l'anyada.	133
Taula 54. Resultats de la classificació (en %) vins negres CABERNET SAUVIGNON factor ANYADA.	133
Taula 55. Resultats de la classificació (en %) vins negres CABERNET SAUVIGNON factor ANYADA aplicant validació creuada.	134
Taula 56. Resultats de la classificació (en %) vins negres factor ANYADA.	134
Taula 57. Variables de polifenols amb més poder discriminant segons l'anyada.	135
Taula 58. Resultats classificació (en %) per a vins negres segons l'anyada i varietat.	141
Taula 59. Variables que intervenen en la discriminació pel factor varietat o anyada en vins blancs.	141

Taula 60. Variables que intervenen en la discriminació pel factor varietat o anyada en vins negres.	142
Taula 61. Correlacions Pearson entre els paràmetres de color i polifenols i l'avaluació sensorial per a vins blancs.	144
Taula 62. Correlacions de Pearson entre els paràmetres de color i polifenols i l'avaluació sensorial per a vins negres	146

1. INTRODUCCIÓ

El vi a Catalunya té una llarga tradició. El cultiu de la vinya s'ha anat perpetuant de generació en generació, constituint una regió vitícola històrica. La vinya ocupa actualment una superfície d'unes 54.000 hectàrees (ha) i representa un 5.7% de la superfície de vinya a Espanya, d'acord amb les dades de l'any 2014 del Ministeri de Agricultura, Alimentació y Medi Ambient (MAGRAMA). En referència als vins elaborats, cal destacar que la producció a l'any 2013, segons fonts de l'Observatori Espanyol del Mercat del Vi, va créixer un 20.6%, arribant als 3.4 milions d'hectolitres i amb una producció total a nivell estatal de 50.5 milions d'hectolitres.

El consum de vi a les llars espanyoles en el període comprès de gener del 2013 a juny del 2014, segons dades del MAGRAMA, es va situar en 12.7 litres (L) per càpita, i pel vi emparat per una Denominació d'Origen (DO) va ser de 4.3 L per càpita, és a dir, quasi un 34% del total. A Catalunya, el consum de vi va ser de 19.67 L per càpita, i pel que fa a vins amb el distintiu de DO va ser de 5.13 L per càpita.

Si ens fixem en les dades aportades pel darrer informe Nielsen (INCAVI) per a vins amb Denominació d'Origen, la suma de totes les 11 DO catalanes s'ha situat per primera vegada al capdavant del consum de vi a Catalunya. L'informe Nielsen presenta les dades segregades en dos canals: alimentació i hostaleria. Si sumem aquests dos canals, la primera DO d'aquesta classificació és la DO Penedès, amb 6 milions de litres de vi venuts a l'any 2014 i un 13.9% de quota de volum, seguida de la DO Catalunya amb 4.4 milions de litres de vi i una quota de volum del 10.2%.

Per les dades del conjunt d'Espanya, la quota de mercat pel total de les 11 DO catalanes va ser del 6.71% i la DO Penedès també queda situada al capdavant de les DO catalanes i representa un 3.3 % del total del volum per a l'any 2014. Estem doncs davant d'unes dades que mostren la consolidació dels vins de la DO Penedès tant a nivell estatal com de Catalunya.

Els vins, com d'altres aliments, poden acollir-se a figures administratives de protecció de la qualitat i del seu origen, recollides en la legislació sectorial. Aquest fet té molt d'interès pels elaboradors perquè marca la identitat i la personalitat pròpia del producte. També pel consumidor final, que ha orientat les seves preferències cap a productes de més qualitat i diferenciats de la resta. La producció de vins, a nivell estatal i europeu, es basa en un sistema de distribució territorial fonamentat en l'existència de figures com les Denominacions d'Origen.

La reglamentació de la Unió Europea (UE) per al sector vitivinícola, en el marc de l'Organització Comuna de Mercats (OCM) dels productes agraris, i en concret del mercat vitivinícola, queda recollida en el Reglament (UE) 1308/2013 del Parlament Europeu i del Consell, de 17 de desembre de 2013, per el qual es crea l'Organització Comuna de Mercats dels productes agraris. Les disposicions que desenvolupen l'organització del mercat vitivinícola, es recullen en el text consolidat del Reglament (CE) 607/2009, disposició comunitària de 14 de juliol de 2009, per el qual s'estableixen disposicions d'aplicació del Reglament (CE) 479/2008, pel que fa a les denominacions d'origen i a les indicacions geogràfiques protegides en els termes tradicionals, en l'etiquetat i en la presentació de determinats productes vitivinícoles.

A efectes de l'article 34 del Reglament Europeu (CE) 479/2008 del Consell de 29 d'abril de 2008, s'entén per Denominació d'Origen: el nom d'una regió, d'un lloc determinat o, en casos excepcionals, d'un país, que serveix per a designar un producte vitivinícola que compleix els requisits següents:

- La seva qualitat i característiques es deuen bàsicament o exclusivament a un entorn geogràfic particular, amb els factors naturals i/o humans inherents a ell.
- El raïm emprat en la seva elaboració procedeix exclusivament d'aquesta zona geogràfica.
- El procés d'elaboració dels seus vins té lloc, per norma general, en la zona geogràfica.
- Els seus vins s'obtenen de les varietats de raïm de l'espècie *Vitis vinifera* autoritzades.

Pel que fa a la regulació de les DO, el Reglament (CE) 607/2009 desenvolupa l'articulat del Reglament (CE) 491/2009. En els seus capítols s'estableixen: les disposicions generals (capítol I), les denominacions d'origen i indicacions geogràfiques protegides (capítol II), els termes tradicionals utilitzats per cada un dels els estats membres (capítol III), l'etiquetat i presentació (capítol IV) i finalment les disposicions generals, transitòries i finals (capítol V).

A nivell de Catalunya, el marc legal vigent es resumeix a la Llei 15/2002 d'Ordenació Vitivinícola aprovada pel Parlament de Catalunya el 29 de maig de 2002 i on es cita: "És objectiu d'aquesta llei crear instruments vàlids que serveixin perquè el sector pugui encarar el futur de les denominacions d'origen, les denominacions origen qualificades, les indicacions geogràfiques, els vins de taula, els vins de la terra i les denominacions d'àmbit geogràfic més reduït, amb garanties d'eficàcia, tant des del punt de vista social com des de l'econòmic i el professional".

1.1 LA DENOMINACIÓ D'ORIGEN PENEDÈS

1.1.1 CARACTERÍSTIQUES DEL PENEDÈS

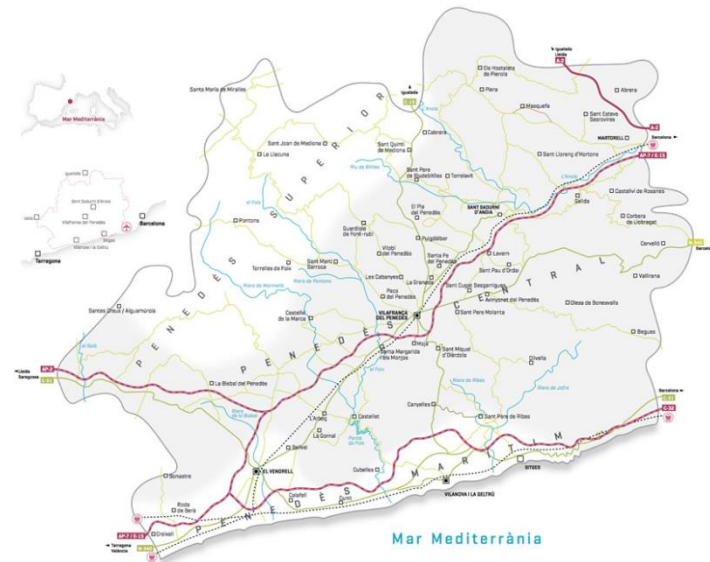
El Penedès és una de les regions catalanes amb més tradició vitivinícola, en la que el cultiu de la vinya i l'elaboració de vi són un factor econòmic fonamental, ja que les activitats agrícola i industrial són les més extenses.

És una regió que s'estén per tres comarques administratives: l'Alt Penedès, El Baix Penedès i El Garraf, i són els seus límits geogràfics els que permeten que es desenvolupi un clima altament idoni pel conreu de la vinya (figura 1).

La climatologia és típicament mediterrània, és a dir, suau i càlida. A més, donada la orografia del Penedès que determina l'amplia variabilitat d'altituds en les quals es pot conrear la vinya, marca petites zones que desenvolupen els seus propis microclimes. Aquestes poden anar del Baix Penedès que és més temperat degut a la seva proximitat al mar, amb temperatures mitjanes de 14 °C, fins al Penedès Superior on hi ha més contrast amb les temperatures i la pluja és més freqüent.

Un altre aspecte important és el referit al terreny. Els sòls estan formats per terres profundes, ni molt arenoses ni massa argiloses. En general es caracteritzen per tenir una bona permeabilitat i retenció de l'aigua de la pluja (fet que permet subsistir a les vinyes en condicions de sequera prolongada, aprofitant bé l'aigua disponible), són pobres en matèria orgànica, calcàries (5 a 20%) i de pH entre 7 i 8.

Aquests trets, a més de les tècniques culturals utilitzades en la producció de raïm, i les posteriors tècniques d'elaboració, fan del Penedès una regió amb una gran diversitat de producció de raïm i de vi.

Figura 1. Mapa situació del Penedès.

1.1.2 LA DENOMINACIÓ D'ORIGEN PENEDE`S

La Denominació d'Origen Penedès és una de les més antigues d'Espanya. Es va aprovar l'any 1932 i l'any 1960 va ser regulada pel Ministeri d'Agricultura, Pesca i Alimentació, i es va fundar el Consell Regulador de la DO. El seu reglament actual va ser aprovat per Ordre del Departament d'Agricultura, Ramaderia i Pesca del 16 de febrer de 2006, DOGC núm. 4585 del 3 de març de 2006.

En aquest mateix ordre, s'especifica com es realitza el procés de qualificació per part del Consell Regulador (capítol 5, article 17):

- Les persones, tant físiques com jurídiques, inscrites en el Registre d'elaboradors de la Denominació d'Origen Penedès que desitgin l'obtenció de la qualificació i la certificació del vi i alhora garantir la traçabilitat del producte vitivinícol, han de presentar davant el Consell Regulador una sol·licitud d'admissió per cada lot o partida homogènia de vi, segons el model normalitzat facilitat pel Consell Regulador, al qual s'adjuntarà una còpia de tots els comprovants i els justificants dels moviments de raïm, most i vi.

- El procés de qualificació implica la verificació de la conformitat dels vins presentats amb les condicions de producció i elaboració i les característiques específiques que s'estableixen en aquest Reglament, així com la superació dels exàmens analítics i organolèptics reglamentaris.
- El Consell Regulador establirà un Comitè de tast per a la qualificació de vins, format per 7 experts i un/a delegat/ada del/de la president/a que actuarà com a coordinador. El Comitè té com a comesa informar sobre la qualitat dels vins, tan en la fase d'elaboració, com en la fase de comercialització, i amb inclusió dels punts de venda final, i podrà comptar amb els assessoraments tècnics que estimi necessaris, autoritzats pel Consell Regulador.

A data de 2014, el Consell Regulador de la DO Penedès, té inscrits en els seus registres a cinc mil set-cents viticultors, dues-centes setanta bodegues i cent quaranta-vuit empreses dedicades a la criança i a l'exportació de vins.

La superfície de vinya en hectàrees de varietats blanques, a data 1 d'agost de 2013 segons dades de la DO Penedès és de 15.207,61 ha, de les quals 1.428,55 ha corresponen a la varietat Chardonnay, 3.762,15 ha a la de Macabeu, 3.517,98 ha a la de Parellada, 165,74 ha a la de Sauvignon blanc i 5.620,11 ha a la varietat Xarel.lo.

En varietats negres les hectàrees totals són 4.035,15 ha, i d'aquestes 934,27 ha corresponen a la varietat Cabernet Sauvignon, 1.543,29 ha a la de Merlot i 886,61 ha a la d'Ull de Llebre (o Tempranillo).

En quant a dades d'elaboració de vins, a la taula següent es detallen els hectolitres qualificats per la DO Penedès durant les campanyes 2002-03 a 2009-10 (Observatori de la Vinya i el vi, 2011).

Taula 1. Hectolitres de vins qualificats per la DO Penedès.

<i>Campanya</i>	<i>2002-03</i>	<i>2003-04</i>	<i>2004-05</i>	<i>2005-06</i>	<i>2006-07</i>	<i>2007-08</i>	<i>2008-09</i>	<i>2009-10</i>
Hectolitres	523.451	518.413	468.865	380.802	402.853	249.251	224.074	168.576

El gran descens que s'observa entre la campanya 2006-07 i 2007-08 respon a canvis de criteris en l'assignació d'hectolitres qualificats amb l'objectiu d'evitar duplicitats entre Denominacions d'Origen.

La Denominació d'Origen, mitjançant el Consell Regulador, com ja hem comentat a l'inici d'aquest apartat, autoritza unes varietats concretes de raïm. El vi de Denominació no pot ser elaborat amb qualsevol varietat, i ha de seguir uns protocols d'elaboració.

1.1.3 VARIETATS DE RAÏM

L'elaboració de vins blancs protegits per la Denominació d'Origen Penedès es realitza amb les següents varietats de raïm blanc autoritzades: Moscatell d'Alexandria, Sauvignon blanc, Riesling, Macabeu, Parellada, Chardonnay, Xarel.lo, Malvasia de Sitges i Gewürztraminer.

Per a vins negres, Garnatxa, Syrah, Monastrell, Merlot, Pinot Noir, Cabernet Sauvignon, Samsó i Ull de Llebre (o Tempranillo). D'aquestes varietats, es consideren principals: la Chardonnay, Xarel.lo, Macabeu i Parellada en blancs i per a vins negres, l'Ull de Llebre, Cabernet Sauvignon i Merlot.

A les taules 2 i 3, es fa una breu descripció de les característiques fisiològiques i vegetatives de les varietats de raïm, blanques i negres, que s'han estudiat en aquesta tesi (Alquezár, 1990).

Taula 2. Descripció de les principals varietats blanques de raïm.

MACABEU	
<i>Raïms</i>	De mida gran i molt compacte.
<i>Fenologia</i>	Brotació de mitjana a tardana, primerenca en la maduració, poc sensible a gelades primaverals.
<i>Vigor</i>	Mitjà.
<i>Producció</i>	Molt productiu
XAREL.LO	
<i>Raïms</i>	De mida mitjana, no gaire compacte
<i>Fenologia</i>	Brotació primerenca. Maduresa mitjana
<i>Vigor</i>	Cep vigorós
<i>Producció</i>	Bones produccions
CHARDONNAY	
<i>Raïms</i>	Grandària petita a mitjana, i un xic atapeït.
<i>Fenologia</i>	Primerenca tant en la brotació com en la maduració, sensible a gelades primaverals.
<i>Vigor</i>	Cep molt vigorós.
<i>Producció</i>	Mitjana.
PARELLADA	
<i>Raïms</i>	De mida gran i molt compacte.
<i>Fenologia</i>	Brotació de mitjana a tardana, maduresa tardana
<i>Vigor</i>	Poc
<i>Producció</i>	Productiva
SAUVIGNON BLANC	
<i>Raïms</i>	Mida mitjana i molt compacte
<i>Fenologia</i>	Brotació mitjana
<i>Vigor</i>	Alt
<i>Producció</i>	Mitja

Taula 3. Descripció de les principals varietats negres de raïm.

CABERNET SAUVIGNON	
<i>Raïms</i>	Petit
<i>Fenologia</i>	Brotació tardana
<i>Vigor</i>	Molt vigorosa
<i>Producció</i>	Producció petita
MERLOT	
<i>Raïms</i>	Grandària mitjana
<i>Fenologia</i>	Brotació i maduració primerenca
<i>Vigor</i>	Mitjanament vigorós
<i>Producció</i>	Producció mitjana
ULL DE LLEBRE	
<i>Raïms</i>	Grandària mitjana, compacte i allargat
<i>Fenologia</i>	Brotació mitjana-tardana i maduració mitjana
<i>Vigor</i>	Vigorosa
<i>Producció</i>	Producció mitjana

1.2. ELS COMPOSTOS FENÒLICS

1.2.1 DESCRIPCIÓ DELS COMPOSTOS FENÒLICS

Els compostos fenòlics, també anomenats polifenols, constitueixen un grup nombrós de substàncies procedents del metabolisme secundari de les plantes, que presenten una gran diversitat estructural i funcional, i que realitzen un ampli ventall de funcions biològiques.

Des d'un punt de vista químic, els polifenols tenen en comú la presència d'un o més grups hidroxil, units a estructures aromàtiques més o menys complexes. Acostumen a ser solubles en aigua, ja que freqüentment es troben combinats amb sucres formant glicòsids, i solen localitzar-se als vacúols cel·lulars (Harbone i Dey, 1989; Robards *et al.*, 1999).

Els sucres associats als polifenols poden ser monosacàrids, disacàrids, o inclús oligosacàrids. Els compostos als quals es troben units amb més freqüència són glucosa, galactosa, arabinosa, ramnosa, xilosa i amb els àcids glucurònic i galacturònic. També es poden trobar units a amines, lípids i altres compostos fenòlics (Bravo, 1998).

Les principals funcions dels compostos fenòlics en les cèl·lules vegetals són, per una part, la d'actuar com a metabòlits essencials pel creixement i la reproducció de les plantes i per altra part, com agents protectors davant l'acció de patògens (Butler, 1992).

També presenten gran interès a nivell industrial atès el seu valor nutricional, i per la seva contribució al manteniment de la salut humana, ja que l'activitat antioxidant que presenten, els permet prevenir i/o inhibir els processos oxidatius i bloquejar la incidència-atac dels radicals lliures, tant en aliments com en el cos humà i per això se'ls associa un paper protector en les malalties cardiovasculars i el càncer, així com en processos d'envelliment (Berra *et al.*, 1995).

Durant les últimes dècades, nombrosos estudis epidemiològics associen els efectes beneficiosos derivats del consum de productes d'origen varietal, a la presència, tipus i quantitat de compostos fenòlics que inclouen els aliments en la seva composició (Shahidi i Naczk, 2004).

Els compostos fenòlics que conté el vi inclouen fenols relativament senzills produïts pel raïm, fins a substàncies molt més complexes formades durant l'envelliment degut a reaccions de condensació, polimerització., així com altres compostos provinents del contacte amb les barriques. Provenen bàsicament de les parts sòlides del raïm, i en menor part de la polpa.

La composició fenòlica final del vi, dependrà de l'aportació de cada una de les parts (pell, llavors i rapa) en el most segons el temps de contacte. Per tant la seva concentració en el vi és un reflex dels polifenols de la varietat de raïm de la qual procedeix i en menor part, de la tècnica d'elaboració emprada (premsat, tipus de vinificació i envelliment) que també condiciona el contingut final (Mareca, 1981).

1.2.2 CLASSIFICACIÓ DELS COMPOSTOS FENÒLICS

Des d'un punt de vista químic, els compostos fenòlics consten d'un anell benzènic substituït amb un o diversos grups hidroxil (Souquet *et al.*, 1996). Es poden classificar de diferents maneres, però la més general es basa en la naturalesa i l'estructura de l'esquelet carbonat. Aquesta classificació (taula 4) divideix els polifenols en dos grups principals de compostos: no flavonoides i flavonoides, constituït cada grup per diferents subfamílies de compostos dels quals, les seves característiques estructurals determinen la seva funció fisiològica en el metabolisme secundari de la vinya, així com el paper posterior en la configuració de la qualitat organolèptica del vi (Cheynier *et al.*, 2000).

Taula 4. Classificació dels compostos fenòlics.

COMPOSTOS NO FLAVONOIDES	COMPOSTOS FLAVONOIDES
Àcids fenòlics <ul style="list-style-type: none"> • Àcids benzoics i Àcids cinàmics 	Flavanols
Estilbens <ul style="list-style-type: none"> • Resveratrol 	Antocians
	Flavonols
	Flavanonols
	Flavones

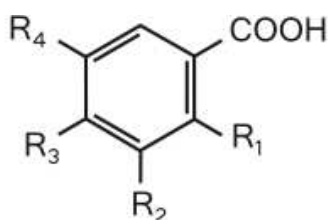
I. COMPOSTOS NO FLAVONOIDES

Els compostos no flavonoides són molècules formades per un anell benzènic, en el qual generalment hi ha substituïda una cadena lateral amb 1, 2 o 3 àtoms de carboni. Dins d'aquesta família trobem els àcids fenòlics i els estilbens.

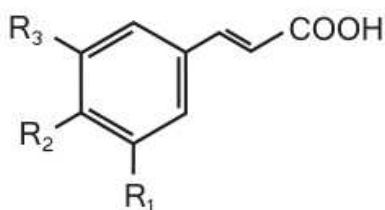
Àcids fenòlics

Els àcids fenòlics, benzoics i cinàmics (figura 2), es troben en el raïm i en el vi, en forma d'ester d'un sucre o d'un àcid orgànic (principalment el tartàric).

Figura 2. Estructura química dels principals àcids fenòlics del raïm.



Àcids Benzoics	R_1	R_2	R_3	R_4
p-Hidroxibenzoic	H	H	OH	H
Vainílic	H	OCH ₃	OH	H
Gà.llic	H	OH	OH	OH
Siríngic	H	OCH ₃	OH	OCH ₃



Àcids Cinàmics	R_1	R_2	R_3
Ferúlic	OCH ₃	OH	H
Cumàric	H	OH	H
Cafeic	OH	OH	H

L'àcid gàl·lic és l'únic dels àcids benzoics que s'ha identificat en estat natiu en el raïm. Es localitza en les parts sòlides del raïm (llavors i pell) en forma lliure o bé esterificada (Su i Singleton, 1969) i presenta una estructura del tipus C6-C1. La seva concentració en els vins depèn més dels factors tecnològics que dels varietals.

Tenen propietats gustatives amargues i astringents (Hufnagel i Hofman, 2008), i en forma lliure s'oxiden fàcilment formant quinones. Els altres àcids benzoics són constituents de les lignines, i apareixen en el vi procedents de les barriques de roure, sovint com a productes d'oxidació dels corresponents aldehids.

Àcids cinàmics

Aquests compostos tenen estructura C6-C3 i es troben ubicats principalment a les vacuoles de les cèl·lules de la pell i polpa del raïm i en general en forma d'esters tartàrics (Monagas *et al.*, 2005). En el vi però, també es poden trobar en forma lliure (Somers *et al.*, 1987). La concentració d'aquests compostos és similar tant en el vi negre com en el blanc (Kennedy *et al.*, 2001).

Aquests compostos tenen propietats gustatives amargues i influeixen directament en el color dels vins negres perquè participen en les reaccions de copigmentació amb els antocians (Dimitric-Markovic *et al.*, 2000; Darias-Martin *et al.*, 2002).

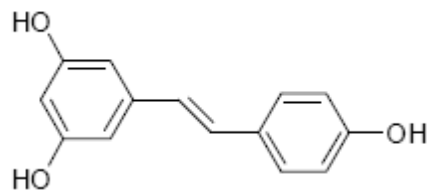
Estilbens

Són biosintetitzats en les plantes, especialment en les pells i les llavors del raïm. El compost més abundant i més estudiat en el raïm i en el vi és el resveratrol o 3,5,4-trihidroxiestilbè (figura 3) que es pot trobar en forma lliure o bé glicosilada.

Els estilbens són molècules que tenen dos anells benzènics units per una cadena lateral de dos àtoms de carboni, amb un doble enllaç entre ells (C6-C2-C6). A partir d'aquesta estructura bàsica, se'n deriven una ampla gama de compostos, la naturalesa dels quals dependrà: del nombre i posició dels grups hidroxil, de la substitució dels mateixos per sucres o bé per grups metoxi i de la configuració estèrica de la molècula (cis o trans).

Malgrat que organolèpticament no se'ls atribueixen propietats en els vins, recentment ha anat creixent l'interès per aquests compostos sobretot pel trans-resveratrol, que és l'estilbé per excel·lència, donat que se li atribueixen bona part dels efectes cardioprotectors (Lamuela-Raventós i Waterhouse, 1999).

Figura 3. Estructura química del resveratrol.

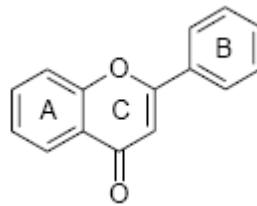


II. COMPOSTOS FLAVONOIDES

Els fenols flavonoides són molècules amb una estructura bàsica de 15 àtoms de carboni (C6-C3-C6), sis d'ells constituïts en un anell benzènic A, tres formen una cadena (anell C) que mitjançant un àtom d'oxigen es condensen en l'anell A, donant lloc globalment a un sistema benzopirà i els sis restants constitueixen un altre anell benzènic B (figura 4).

Constitueixen una família molt extensa de productes naturals. Són el grup de compostos més abundants en el raïm (Rockenbach *et al.*, 2011) i es classifiquen en diferents grups en funció del grau de saturació de l'anell C (taula 4).

Els més significatius, i que es descriuen a continuació són: els flavanols, les antocianines i els flavonols, i en menor importància les dihidroflavones o flavanonols i les flavones (Ryan *et al.* 1999). Dins de cada subfamília, els compostos es diferencien entre sí en funció del nombre i localització dels grups hidroxil i/o metoxi de l'anell B. Tots els flavonoides poden presentar-se en la forma O-glucosilada en la posició C3 de l'anell C i alhora aquests glucòsids poden trobar-se acilats o no.

Figura 4. Estructura base d'un flavonoide.

Classificació:

Flavanols (flavan-3-ols)

Els flavanols o flavan-3-ols es troben presents en el raïm en estat de monòmers anomenats catequines i en formes més o menys polimeritzades conegudes amb el nom de tanins condensats o proantocianidines. Des del punt de vista organolèptic, són els responsables de propietats gustatives (amargor), tàctils (astringència) i també intervenen en l'estabilització del color mitjançant reaccions de copigmentació i/o condensació amb els antocians.

Participen també en reaccions d' enfosquiment oxidatiu químic o enzimàtic, i en la formació de terbolesa o precipitats (Terrier *et al.*, 2009; Santos-Buelga i de Freitas, 2009). Es troben principalment a la rapa, a la pell i a les llavors del raïm (De Llaudy *et al.*, 2008).

L'estructura bàsica del grup de les catequines presenta dos carbons quirals, de forma que proporciona quatre formes isomèriques *orto*-hidroxilades en les posicions C3 i C4 de l'anell B, les més freqüents en el raïm de *Vitis vinifera* són la (+)-catequina, (-)-epicatequina, (+)-galocatequina i (-) i (-)-epigalocatequina (Su i Singleton, 1969).

Pel que fa a les proantocianidines o tanins condensats, reben aquest nom per la propietat que tenen en medi àcid i en calent (reacció de Bate-Smith) d'alliberar antocianidines (Porter *et al.* 1986). Segons la naturalesa de l'antocianidina alliberada (cianidina o delphinidina) es distingeixen dos tipus de proantocianidines: les procianidines formades per (+)-catequina i (-)-epicatequina i les prodelfinidines constituïdes per (+)-galocatequina i (-)-epigalocatequina.

També es poden diferenciar en funció de la longitud de la seva cadena. L'estructura i la grandària de les proantocianidines varia en funció de la localització en el raïm. A nivell estructural, en les llavors només s'ha identificat la presència de procianidines, mentre que en la pell i rapa també poden trobar-se prodelfinidines (Monagas *et al.*, 2005).

Es formen a partir de l'acoblament oxidatiu d'unitats de flavanol entre les posicions C4 del heterocicle central (posició electròfila) i el C6 i/o C8 del monòmer adjacent (posició nucleòfila) (Chira *et al.*, 2009).

Antocianines

Els antocians o antocianines són pigments que poden aparèixer com a color vermell, lila i blau depenent del pH del medi. Quan el pH és baix es troben de color vermell en la forma de catió flavilium (A⁺), a mesura que augmenta el pH predomina la forma base quinona, que varia des del color lila al blau.

Les antocianidines o aglicones consisteixen en un anell aromàtic A, unit a un anell heterocíclic C que conté un oxigen que està enllaçat mitjançant un enllaç C-C a un tercer anell aromàtic B. Quan les antocianidines es troben en la forma glucòsid es coneixen com a antocianines. Es diferencien entre ells pels seus nivells d'hidroxilació i de metilació (figura 5), per la seva naturalesa, pel nombre i posició dels sucres units a la molècula i també per la naturalesa, el nombre i tipus d'àcids, com acètic, p-cumàric i cafeïc, que esterifiquen els sucres (figura 6).

La variabilitat creada per aquesta diversitat d'estructures i la coexistència d'aquestes molècules en el sí d'una mateixa planta permet discriminar en gènere i espècie (Mazza i Miniati, 1993). L'estudi realitzat per Ribéreau-Gayon *et al.* (1999), va demostrar que les antocianines monoglucosídades trobades en *V. vinifera* eren diferents en la seva estructura, a les trobades en no-vinifera, que a més presentaven antocianines diglucosídades.

Figura 5. Estructura química de les principals antocianidines.

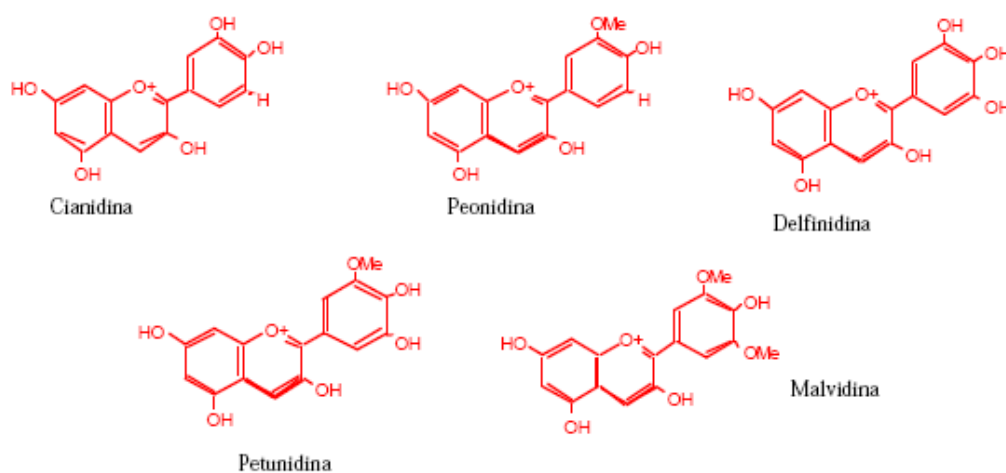
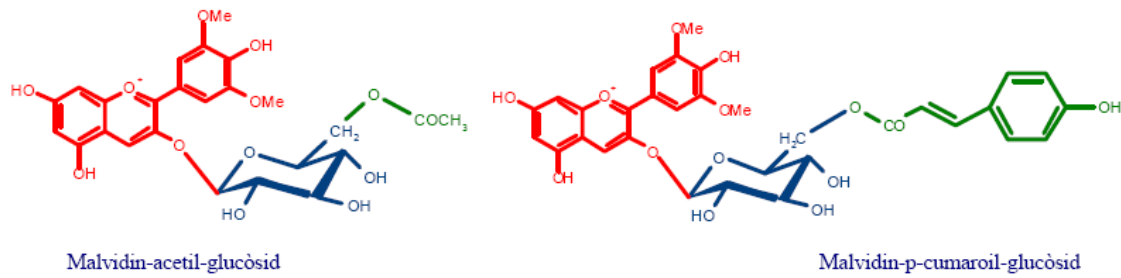


Figura 6. Estructura química de les antocianines acilades.

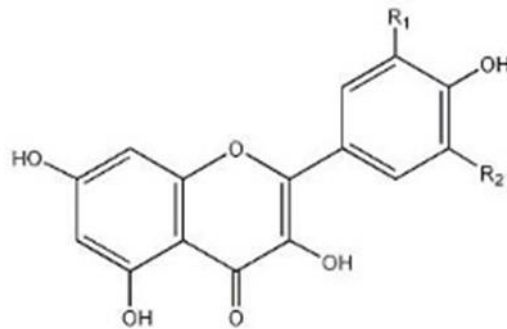
Les antocianines es localitzen principalment a la pell i a les 3 o 4 primeres capes cel·lulars del hipodèrmic. També es poden trobar a la polpa de les varietats tintoreres, i es sintetitzen durant el període de maduració del raïm. Són les molècules responsables del color vermell del vi negre.

Flavonols

Són pigments de color groc que es localitzen principalment a la pell del raïm, tot i que també s'ha descrit la seva presència en la rapa (Souquet *et al.*, 2000; Makris *et al.*, 2008; Anastasiadi *et al.*, 2012). Es troben presents principalment en forma d'heteròsids: glucòsids, galactòsids, ramnòsids, rutinòsids o glucorunòsids (figura 7) (Ribéreau-Gayon, 1963; Wulf i Nagel, 1980; Cheynier i Rigaud, 1986).

El contingut en els vins depèn del procés d'elaboració i per tant, en vins blancs el contingut és menor, ja que no realitzen la fermentació amb les pells. A nivell sensorial tenen influència en el color dels vins, sobretot ja que poden actuar com a copigments dels antocians.

Els principals flavonols que es troben en el raïm en funció del radical que substitueixi la posició R1 són: Kaempferol (R1= H), Quercetina (R1=OH), Miricetina (R1= OH, R2=OH) i Isorammentina (R1=OCH3).

Figura 7. Estructura química dels flavonols.

Dihidroflavanols o flavanonols

Són compostos minoritaris en *V. vinifera* i tenen un rol més funcional en les plantes, ja que actuen com a mecanisme de defensa davant l'atac de fongs com *Botritis cinerea*. També actuen com a compostos bioactius que poden promoure efectes fisiològics beneficiosos per la salut humana. S'han detectat en la rapa i en la pell de varietats blanques (Souquet *et al.*, 2000; Makris *et al.*, 2008).

Flavones

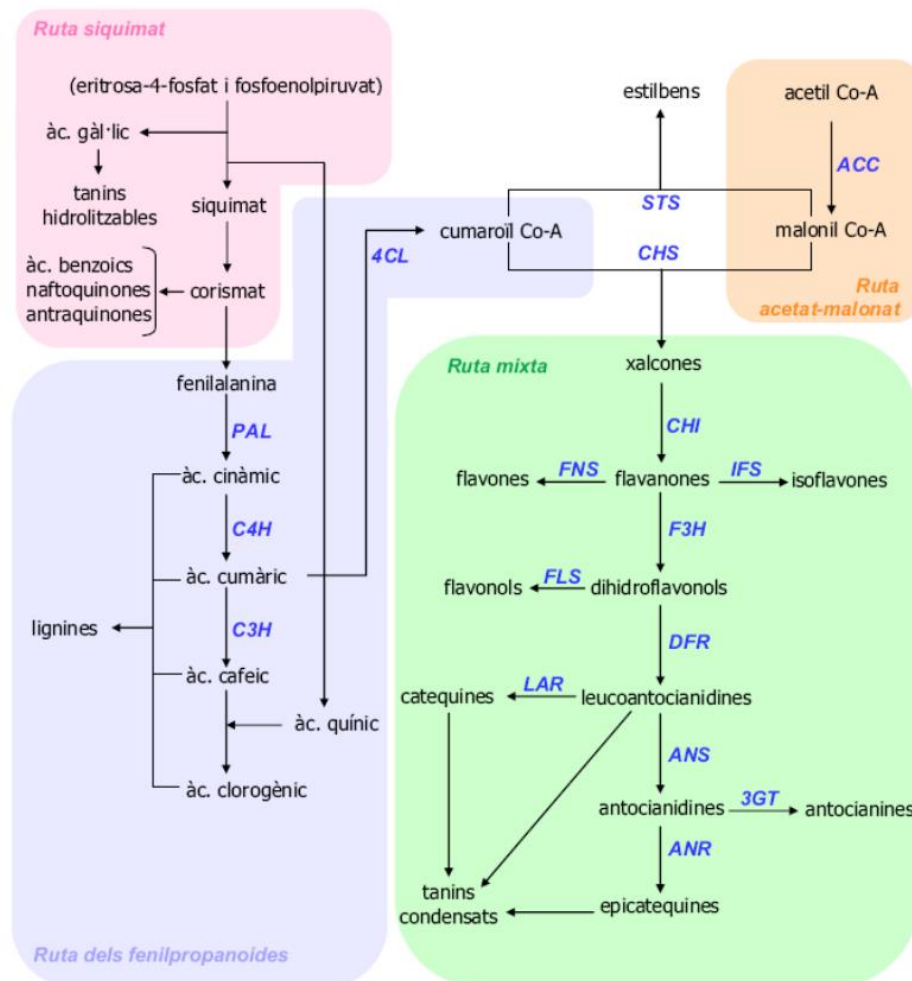
També constitueixen una fracció minoritària de compostos fenòlics presents en *V. vinifera* com els flavanonols i s'han localitzat en fulles de vinya (Hmamouchi *et al.* 1996).

1.2.3 BIOSÍNTESI DELS COMPOSTOS FENÒLICS EN EL RAÏM

El procés de biosíntesi dels compostos fenòlics en les plantes (figura 8) està governat per la ruta metabòlica de l'àcid xiquímic. En aquesta ruta es formen l'àcid gàl·lic i els dos aminoàcids aromàtics: fenilalanina i tirosina (Boudet *et al.*, 2007), sent la fenilalanina el principal precursor de la major part dels compostos fenòlics.

Figura 8. Esquema de la ruta de biosíntesi dels diferents tipus de compostos fenòlics.

PAL, Fenilalanina amoniliasa; *C4H*, cinamat-4-hidroxilasa; *C3H*, cumarat-3-hidroxilasa; *4CL*, 4-cumarat CoA-ligasa; *ACC*, acetil CoA-carboxilasa; *STS*, estilè-sintetasa; *CHS*, calcona-sintetasa; *CHI*, calcona flavanona-isomerasa; *FNS*, flavanona-sintetasa; *F3H*, flavanona-3-hidroxilasa; *FLS*, flavonol-sintetasa; *DFR*, dihidroflavonol-4-reductasa; *LAR*, leucoantocianidina-reductasa; *ANS*, antocianidina-sintetasa; *ANR*, antocianidina-reductasa, *3GT*; antocianidina-3-glicosiltransferasa. (Torres, 2007).



El primer pas clau de la ruta fenilpropanoïd, té lloc via l'enzim *fenilalanina amoni-liasa* (*PAL*) que actua sobre la fenilalanina donant lloc a l'àcid cinàmic. Els àcids cinàmics són el punt de partida de tots els compostos fenòlics, però cal que aquests àcids siguin activats, sent l'enzim *4-cumaril-CoA-ligasa*, (*4CL*) el més important (Winkel, 2004).

La segona etapa consisteix en l'activitat de l'enzim calcona-sintetasa (CHS) que desvia la ruta del malonil-CoA i p-cumaroil-CoA, cap a la formació de tots els flavonoides, és a dir, catalitza la reacció cap a la formació de calcones (Winkel-Shirley 2001; Austin i Noel, 2003). Posteriorment l'enzim calcona isomerasa (CHI) genera una flavanona que actua com intermediària en la formació de flavones, isoflavones i dihidroflavonols. Aquests últims són els precursors en la síntesi de flavonols, flavanols i antocianidines.

Per tant, és clara la intervenció de dues vies metabòliques en la biosíntesi dels compostos fenòlics: per una banda la via de l'àcid xiquímic, amb la fenilalanina com a precursor, i per l'altra, la via mixta de la calcona.

La majoria de flavonoides estan glicosilats, dels quals els més abundants són els glicòsids de flavones, de flavonols i d'antocianidines i per tant l'etapa final consisteix en la glicosilació del grup 3'-hidroxil, per mitjà de glicotransferases, per donar lloc als diferents compostos.

1.2.4 FACTORS QUE AFECTEN LA BIOSÍNTESI I L'ACUMULACIÓ DE COMPOSTOS FENÒLICS EN EL RAÏM I EL VI

El desenvolupament de les baies comprèn tres fases: la de creixement del gra verd per multiplicació cel·lular activa, l'inici de la síntesi de polifenols amb el consegüent canvi de color de la baia i la última fase, la maduració del raïm, en la qual les baies creixen per l'augment que experimenten les cèl·lules en resposta a l'acumulació de sucres.

Durant el període de creixement del gra es forma la baia i els embrions de les llavors. Es sintetitzen els àcids màlic i tartàric, i també s'acumulen els àcids cinàmics i els tanins de les llavors i les pells (Kennedy *et al.*, 2001).

Durant la segona fase (el verol) els raïms de varietats negres comencen adquirir coloració vermellova com a conseqüència de l'acumulació d'antocians a la pell i finalitza la formació de l'embrió a la llavor. Durant aquesta fase la producció de fenols augmenta significativament, i també té lloc la migració dels sucres cap a la baia.

La fase de maduració del raïm es caracteritza per la coloració i la pèrdua de duresa de la baia. Comencen a acumular-se els sucres (principalment glucosa i fructosa) provinents de la hidròlisi de la sacarosa obtinguda durant la biosíntesi. Durant aquesta etapa també s'acaben d'acumular els antocians en les pells dels raïms de les varietats negres, i també els components responsables de l'aroma. Dues o tres setmanes abans de la verema s'assoleix el màxim contingut en fenols.

Qualsevol factor que incideixi en el creixement de la planta de forma directa o indirecta, influeix en la capacitat del cep per nodrir i madurar el fruit. Per exemple, González-San José i Diez (1992), mitjançant la utilització de tècniques estadístiques multivariants van correlacionar el contingut en sucres de la pell i de la polpa, amb el contingut d'antocianines i antocians totals i d'altres polifenols. Van arribar a la conclusió de que existeix una correlació directa entre el contingut en sucres i la biosíntesi de polifenols. També Keller i Hrazdina (1998) van observar correlació entre els sucres de la polpa i els antocians i els polifenols totals presents en la pell.

En primer lloc, és molt important destacar la influència del factor genètic (varietat) en la composició en polifenols del raïm, tant qualitativament com quantitativament. En aquest sentit, diferents estudis han posat de rellevància el paper dels polifenols com a marcadors químics d'autenticitat i de diferenciació varietal (Núñez *et al.*, 2004; Ottender *et al.*, 2004; Mattivi *et al.*, 2006; Castillo-Muñoz *et al.*, 2007). Per exemple, Revilla *et al.* (1995) van comprovar que era possible classificar mitjançant l'anàlisi estadístic multivariant, diferents varietats de raïm de vinificació en funció del seu contingut en compostos flavonoides.

Per altra part, factors edafoclimàtics com les condicions climàtiques (temperatura i pluviometria), factors edàfics com la fertilitat del sòl i la capacitat d'emmagatzematge d'aigua i finalment factors tecnològics (fertilització, irrigació i sistema de conducció), tenen efecte en la composició fenòlica del raïm i del vi, ja que poden afectar directament el creixement del cep i el desenvolupament del raïm. La temperatura, la pluviometria i l'exposició solar són les variables climàtiques que exerceixen una major influència en els cultius agrícoles (Hidalgo, 2003).

La temperatura té efectes en la fisiologia de les plantes, en el creixement i el desenvolupament, ja que incideix en el procés fotosintètic. La influència de la temperatura en la concentració de polifenols la van estudiar Herrick i Nagel (1985) i van concloure que els vins produïts en zones fredes presentaven menor concentració que els vins de zones càlides, ja que les temperatures altes estimulen el metabolisme de la planta mentre que les baixes frenen l'enriquiment en sucres de la baia i per tant la síntesi de compostos fenòlics.

En la síntesi d'antocians, els enzims que participen en la ruta biosintètica d'aquests pigments (figura 8), funcionen millor en un rang concret de temperatures que segons Pirie (1977) es trobaria entre 17-26 °C. Similars resultats han descrit Haselgrove *et al.* (2000) i Spayd *et al.* (2002).

La llum també incideix en la síntesi i l'acumulació de compostos fenòlics. En general, existeix un consens en què un increment de llum afavoreix l'acumulació de compostos fenòlics principalment de la família de flavonoides, i especialment en antocians i flavonols (Price *et al.*, 1995; Haselgrove *et al.*, 2000; Spayd *et al.*, 2002; Tarara *et al.*, 2008).

Bergqvist *et al.* (2001) van examinar l'efecte de l'exposició solar sobre la intensitat de color, l'acumulació d'antocians i el contingut global en compostos fenòlics en raïms de les varietats Cabernet Sauvignon i Garnatxa i van observar un increment dels tres paràmetres directament proporcional a l'exposició solar indirecta.

La pluviometria és un altre paràmetre que juga un paper essencial, ja que l'aigua actua en el desenvolupament de la planta incidint en la síntesi i en l'acumulació de substàncies a les baies. La vinya és una planta considerada adaptada a la sequera. Les precipitacions d'hivern són aprofitades per la planta per al seu desenvolupament i creixement, mentre que a l'estiu la seva capacitat per retenir l'aigua, condiona la fisiologia del cep (Hidalgo, 1980). El dèficit hídric al final del cicle vegetatiu es tradueix en qualitat, perquè afavoreix la síntesi de compostos fenòlics.

Cal tenir en compte però, que els registres dels elements climàtics, com temperatura i pluviometria, varien lleugerament d'un any a l'altre, i els efectes seran més importants segons el moment fisiològic en què es trobi la planta.

Per exemple, si les precipitacions i la humitat són abundants durant el període final de la maduració, poden comprometre la qualitat perquè comporten una disminució de la concentració de components de la baia i dels compostos fenòlics en particular. La distribució de les temperatures al llarg de tot el cicle vegetatiu és més homogènia però, temperatures continuades que assoleixin els 40 °C també van en detriment de la síntesi de fenols, perquè inhibeixen l'actuació de la fenilalanina amonio liasa (PAL).

En un estudi en varietats de raïm de taula, Revilla *et al.* (1995) van observar durant dos anys consecutius, que els continguts de catequines i procianidines no eren iguals. Els autors atribuïen aquestes diferències a les variacions de les condicions climàtiques que es van produir, independentment del factor varietal.

Altres característiques com la orografia del terreny, la latitud i l'altitud també poden modificar la composició química de les baies. Alguns autors han observat un augment en la concentració d'antocians i de flavanols a més altitud de la vinya (Mateus *et al.*, 2001; Berli *et al.*, 2008).

La fertilitat del sòl i la seva capacitat de retenció de l'aigua determinen el creixement i el vigor de la planta i, en conseqüència, també poden afectar l'acumulació de flavonoides en les baies, per la via de promoure la síntesi de l'àcid xiquímic en lloc de la calcona. En aquest sentit, les característiques més importants del sòl són la seva profunditat i la seva capacitat d'emmagatzematge d'aigua (Rankine *et al.*, 1971), tots ells factors d'una major fertilitat i d'afavorir el creixement vegetatiu, en detriment de la qualitat.

Les pràctiques culturals realitzades a la vinya, tenen com a principal funció controlar l'equilibri entre el creixement vegetatiu i productiu de la mateixa i per tant, afecten directament el creixement del cep i el desenvolupament del raïm i conseqüentment afecten a la seva maduració i a l'acumulació de components com els polifenols. El tipus de conducció i de poda, així com la fertilització i el reg, condicionen molt el rendiment de la planta, i a més rendiment, menor és la concentració de polifenols del raïm. S'ha d'aconseguir l'equilibri entre producció i qualitat.

En quant a la fertilització nitrogenada, la incidència en l'acumulació de compostos fenòlics ha estat àmpliament estudiada per diferents autors: Jackson i Lombard (1993), Kliewer (1977) i Delgado *et al.* (2004), i coincideixen en què tan nivells baixos com excessius de nitrogen, així com alts nivells de potassi fan disminuir la concentració de flavonoides en la pell de les baies.

Per exemple, Keller i Hrazdina (1998) van estudiar en raïms de la varietat Cabernet Sauvignon, la influència de la fertilització nitrogenada i la intensitat lluminosa en l'acumulació d'antocians i la variació del seu contingut al llarg de la maduració. En els seus treballs, van observar que una fertilització excessiva donava lloc a un descens en l'acumulació d'antocians.

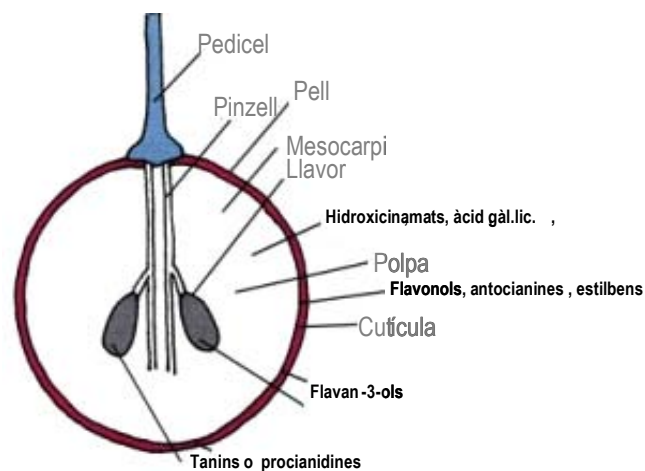
1.2.5 COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Les baies estan constituïdes per tres parts diferenciades: la pell, les llavors i la polpa (figura 9). La pell està constituïda per la cutícula, que alhora està recoberta per una capa cerosa, la pruïna. Aquesta substància té caràcter hidròfob i recobreix les baies. Les seves funcions són: protegir les baies de les condicions climàtiques, frenar evaporacions d'aigua des de la polpa i retenir els microorganismes autòctons.

Després de la cutícula, i cap al interior de la baia, la pell presenta una segona zona coneguda com epidermis i acaba amb una tercera coneguda com hipodermis (Hidalgo, 2003).

Les llavors constitueixen els elements de la vinya encarregats de perpetuar l'espècie per via sexual. La polpa és una massa que omple interiorment la baia i de la qual s'extreu el most. Està constituïda principalment per sucres i aigua.

Figura 9. Parts de la baia i localització dels principals tipus de compostos fenòlics.



Cada una de les parts que integren la baia degut a la seva diferent naturalesa i composició química, contribueixen de forma diferent a la composició del most i, per tant, també del vi. En general, les baies estan constituïdes principalment per aigua, sucres, elements minerals, àcids orgànics, substàncies odorants i compostos fenòlics (Keller, 2003).

Algunes d'aquestes substàncies tenen una forta incidència organolèptica, com són els polifenols i els aromes. La majoria dels polifenols responsables del color es troben a la pell, i els aromes i precursors aromàtics també. La major part dels sucres i àcids es troben en la polpa, mentre que a les llavors, entre d'altres, es troben els tanins responsables de l'astringència dels vins.

El constituent més important de la baia és l'aigua i el segon compost més abundant són els sucres (200-350 g/L) principalment glucosa i fructosa. Els àcids més importants del raïm són el màlic i el tartàric, que poden arribar a representar quasi bé el 94% del total dels àcids orgànics de la planta. Existeixen altres àcids en quantitats molt menors com el succínic, el làctic, l'acètic i l'àcid cítric.

Un altre element essencial per la vinya és el nitrogen, que es pot trobar en el raïm en forma mineral (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-) i orgànica (aminoàcids, proteïnes i àcids nucleics). La quantitat d'aquestes substàncies oscil·la entre 100 i 1200 mg/L.

En el vi, la composició fenòlica vindrà determinada per la composició de la baia, però també pels compostos que es formen en altres processos com són les etapes de fermentació i d'envelliment, que comporten que apareguin en el vi nous compostos fenòlics que no es trobaven en el raïm i que es formen com a conseqüència de reaccions de condensació, degradació, oxidació i/o polimerització. En general, tots els vins contenen quantitats més o menys importants de compostos fenòlics. En la taula 5 es mostra la composició fenòlica típica de vins blancs i negres (Singleton, 1988). Es pot observar que en vins blancs predominen els àcids hidroxicinàmics i els respectius ésters. En canvi, en els vins negres predominen els fenols flavonoides, extrets principalment de la pell i de les llavors del raïm.

Taula 5. Composició fenòlica típica de vins blancs i negres (expressada en mg/L) segons Singleton (1988).

	Blancs	Negres
Fenols No Flavonoides total	165	200
Fenols volàtils	1	5
Tirasol	14	15
Àcids hidroxibenzoics	10	40
Àcids hidroxicinàmics i els seus esters	140	140
Tanins hidrolitzables	0	250*
Fenols Flavonoides totals		1000
Flavanols monòmers		75
Antocianines i derivats		400
Tanins	5	500
Fenols totals	200	1200

(*Si criança en barrica)

1.2.6 ANÀLISI FISCOQUÍMIC DELS COMPOSTOS FENÒLICS

Molts científics i tècnics han desenvolupat multitud de mètodes que permeten analitzar els compostos fenòlics presents en els vins. Tenint en compte, que el vi és un substrat químicament molt complexa, no existeix cap procediment capaç de determinar exclusivament tots els compostos fenòlics presents en els vins (Revilla, 1998). Per tant, qualsevol mètode, independent de si es determinen compostos fenòlics totals, famílies o compostos fenòlics individuals, està sotmès a interferències i errors.

A partir de l'any 1960, amb el desenvolupament de les tècniques cromatogràfiques i en especial de la cromatografia líquida d'alta eficàcia (HPLC), Nagel i Wulf (1979) i un ampli ventall d'investigadors han demostrat que l'HPLC és una eina molt eficaç en el camp de l'enologia per l'anàlisi de compostos fenòlics (Da Costa *et al.*, 2000; Merken i Beecher, 2000; Flamini, 2003; Núñez *et al.*, 2006; Porgali i Büyüktuncel, 2012).

En aquest tipus de cromatografia, el més freqüent és fer servir la fase inversa i com a detectors els de UV-vis, de diode array (DAD), de fluorescència (FLD), l'espectròmetre de masses (MS) i en alguns casos els detectors electroquímics (ECD). Recentment, motivats per l'estalvi de temps, nous sistemes com UPLC (ultra-high performance liquid chromatography) també s'han aplicat a l'anàlisi de polifenols dels vins (Delcambre i Saucier, 2012).

L'aplicació de la cromatografia líquida pot realitzar-se després del fraccionament de la mostra o bé per injecció directa. En aquest últim cas, donada la complexitat i varietat de compostos fenòlics presents en el vi, els cromatogrames són força complexes i, per tant, la injecció directa presenta limitacions importants, tot i que existeixen excepcions com la determinació de antocianines (Revilla *et al.*, 1997). Per aquest motiu, s'han desenvolupat tractaments previs de la mostra, bé sigui per procediments d'extracció líquid-líquid (Wulf i Nagel, 1980; García Tarroso *et al.*, 1983 i Mahler *et al.*, 1988), procediments de fraccionament fent servir columnes a baixa pressió (Ong i Nagel 1978; Bourziex *et al.*, 1986) o bé mitjançant cartutxos Sep-Pak C18 (Revilla *et al.*, 1990; Silva *et al.*, 2011).

L'electroforesis capil·lar ha estat poc emprada, possiblement per la seva poca millora en la separació respecte la tècnica de HPLC. Da Costa *et al.* (2000) la van fer servir per determinar antocians. La cromatografia de gasos (GC) també s'ha utilitzat per a la separació i la identificació de compostos fenòlics però requereix un pas previ de derivatització per formar compostos volàtils i l'ús de l'espectrometria de masses com a sistema de detecció (Schmutzer *et al.*, 2012).

Actualment, els avenços s'han orientat cap a mètodes fàcils, ràpids i robustos i que alhora, permetin un monitoratge. Entre ells, les tècniques electroanalítiques i l'espectroscòpia d'infraroig són una opció per a la determinació del contingut en polifenols i de l'activitat antioxidant (Sánchez *et al.*, 2012).

En el camp de l'electroquímica, la voltametria cíclica va ser la primera tècnica que es va fer servir per determinar compostos fenòlics (Kilmartin *et al.*, 2001 i De Beer *et al.*, 2004). Sánchez Arribas *et al.* (2013) van fer modificacions en el sistema de detecció per poder realitzar mesures en continu de compostos fenòlics i de color.

En l'àmbit del infraroig, Ferrer-Gallego *et al.* (2011), en el seu treball van determinar les concentracions de les principals famílies de compostos fenòlics (flavanols, antocians, flavonols i àcids fenòlics) mitjançant el infraroig proper (NIR) i les tècniques quimiomètriques. L'aplicabilitat futura d'aquestes tècniques dependrà de l'harmonització del tractament estadístic, dels mètodes químics que es facin servir pel seu calibratge i de la diversitat de raïms i vins emprats.

Recentment, el nombre de treballs publicats en el camp de les llengües electròniques (sistemes multisensorials formats per sensors no selectius acoblats a eines quimiomètriques multivariants) bé siguin llengües potenciomètriques, amperomètriques, voltamètriques o bioelectròniques, ha crescut de forma significativa en els últims anys en el sector del vi. En concret en l'àmbit dels polifenols, Cetó *et al.* (2012 a,b), han determinat compostos fenòlics totals en vins fent servir una llengua electrònica voltamètrica i també emprant-ne de bioelectròniques.

Tot i el desenvolupament de noves tècniques, l'espectrofotometria continua sent la tècnica habitual en la pràctica enològica per a la quantificació de les diferents classes de compostos fenòlics, per la seva simplicitat en infraestructura requerida i baix cost (Preys *et al.*, 2006; Thorngate, 2006; Harberston i Spayd, 2006; Frago *et al.*, 2011; Granato *et al.* 2011; Ignat 2011; Seruga *et al.*, 2011; Alañón *et al.*, 2013).

1.2.7 ANÀLISI DE COMPOSTOS FENÒLICS PER ESPECTROFOTOMETRIA UV-Vis

Tots els compostos fenòlics absorbeixen llum a la regió visible-ultravioleta de l'espectre electromagnètic, presentant en molts casos un màxim d'absorció entre 250 i 300 nm. Tots els mètodes d'anàlisi per espectrofotometria es basen en l'absorció de llum en aquesta regió, o bé en reaccions d'oxidació dels compostos fenòlics, que tenen caràcter reductor, de manera que en

el medi apareix una coloració característica d'intensitat proporcional a la quantitat de compostos fenòlics presents en el medi. Ambdós mètodes donen informació molt valuosa tan a nivell qualitatiu com quantitatiu.

1.2.7.1 ANÀLISI DE COMPOSTOS FENÒLICS TOTALS

De tots els procediments desenvolupats per a la determinació de compostos fenòlics totals, el més senzill és la dilució del vi amb aigua d'estil·lada i lectura d'absorbància a 280 nm (Ribéreau-Gayon i Sartore 1970; Giclioti 1973; Somers i Evans 1977; Castino 1979). En la bibliografia també es descriu la determinació de compostos fenòlics totals, mitjançant agents oxidants com el permanganat potàssic, el reactiu de Folin-Ciocalteu o diferents sals fèrriques.

De tots aquests, el més emprat és el reactiu de Folin-Ciocalteu i en especial, el mètode descrit per Singleton i Rossi (1965). Les interferències d'aquest mètode (sucres reductors, amines aromàtiques, àcids nucleics, àcid ascòrbic, diòxid de sofre i ions Fe^{2+}) han estat àmpliament estudiades i resoltes per diferents autors (Slinkard i Singleton, 1977; Somers i Ziemelis, 1985; Singleton, 1988).

1.2.7.2 ANÀLISI DE FAMÍLIES DE COMPOSTOS FENÒLICS

La informació que s'obté pels procediments d'anàlisi de compostos fenòlics totals és molt general i, per tant, s'han descrit mètodes que permeten valorar famílies de compostos presents en el vi.

FENOLS FLAVONOIDES I NO FLAVONOIDES

El procediment descrit per Kramling i Singleton (1969), és molt senzill. Es basa en la determinació dels compostos fenòlics presents en la mostra, després de la reacció de precipitació dels flavonoides amb formaldehid en medi àcid. D'aquesta forma, la diferència entre el contingut total de compostos fenòlics i el de no flavonoides, és el de flavonoides.

ÀCIDS CINÀMICS

L'estimació d'aquests compostos es pot realitzar en base a l'absorció de llum ultravioleta a 320 nm, tal i com proposen Somers i Ziemelis (1985).

ANTOCIANS

Els antocians es diferencien de la resta de compostos fenòlics del vi perquè tenen coloració vermella en medi àcid i, per tant, presenten un espectre d'absorció molt característic en la regió UV-Vis, amb un màxim entre 515 i 540 nm. De tots els mètodes descrits a la bibliografia el més senzill consisteix en la dilució de la mostra amb àcid per tenir un pH suficientment baix, de forma que tots els antocians es trobin en forma de catió flavilium, i posterior lectura a 520nm o 540 nm. Aquest mètode de determinació d'antocianines lliures és el proposat per Niketic-Aleksic i Hrazdina (1972). Somers i Evans, (1977), van avaluar el contingut d'antocianines totals (lliures i polimèriques) mitjançant acidificació del medi i addició de SO₂ i lectura a 520 nm.

CATEQUINES I PROCIANIDINES (TANINS)

Els vins poden presentar quantitats importants de dues catequines (+)-catequina i (-)-epicatequina i també d'oligòmers en els que intervenen dos o més unitats d'alguna d'aquestes molècules com són les procianidines o tanins.

El procediment més emprant en vins blancs per a determinar el contingut en catequines, es basa en la reacció d'aquestes molècules amb aldehids aromàtics en medi àcid que originen productes de condensació amb coloració intensa que es valoren per espectrofotometria. Els més usats són els mètodes de Rebelein (1965) i Pompei i Peri (1971) que fan servir p-vainillina en medi clorhídric molt fort, formant-se un producte de condensació de color vermellós amb absorptància màxima a 520 nm.

Per a vins negres ja que les procianidines (tanins) generen en medi àcid cianidines que interfereixen en la determinació i també el propi color dels antocians, és més adequat el mètode descrit per Di Stefano *et al.* (1989) i Nagel i Glories (1991), que es basa en la reacció de les catequines amb p-dimetilaminocinamaldehyd en medi fortament àcid. En aquest cas, el producte de reacció absorbeix a 640 nm i, per tant, la interferència del color dels antocians i de la cianidina generada en la degradació dels tanins desapareix pràcticament.

Els mètodes més habituals per a la determinació quantitativa de tanins en els vins es poden diferenciar segons si estimen la concentració de tanins a partir de la determinació quantitativa de la cianidina formada en la degradació de procianidines en medi àcid i calent, o bé si es basen en la precipitació dels tanins, determinant-se per diferència entre els compostos fenòlics totals presents en el vi i els que queden en dissolució després de la precipitació.

Entre els primers, el més conegut és el de Ribéreau-Gayon i Stonestreet (1966), que ha estat modificat per Flanzy *et al.* (1969) i Pompei *et al.* (1971). Els mètodes del segon grup fan servir diferents agents que fan precipitar els tanins com el clorur de sodi (Masquelier *et al.*, 1959), la metil-celulosa (Montedoro i Fantozzi, 1974; o PVP i tricloracètic (Mitjavila *et al.*, 1971; Núñez *et al.*, 2006). El problema d'aquests mètodes de precipitació és l'escassa selectivitat de la reacció de precipitació.

1.2.8 COMPOSTOS FENÒLICS I PERCEPCIÓ SENSORIAL

En l'anàlisi sensorial dels aliments en general, i del vi particularment, entren en joc multitud de factors, sensacions i propietats difícils d'interpretar amb certa objectivitat.

En el tast intervenen els sentits: visual, olfatiu, gustatiu i tacte. Els òrgans implicats són l'ull, el nas i la boca. En la taula següent es reproduïx la llista de sensacions implicades (Peynaud, 1987).

Taula 6. Sentits utilitzats en el tast.

Fase tast	Sensacions	Caràcters percebuts	
Ull	Sensacions visuals	Color, netedat, efervescència, fluïdesa	Aspecte
Nas	Sensacions olfactives	Aroma, bouquet	Olor
Boca	Sensacions gustatives	Sabor o gust	Flavor
	Reacció de les mucoses (sensibilitat química)	Astringència	
	Sensacions tàctils	Consistència, fluïdesa, untuositat	
	Sensibilitat tèrmica	Temperatura	Tacte

Durant la degustació, les diferents substàncies químiques presents en el vi generen diferents sensacions, que després d'un complex procés cerebral, permeten al consumidor distingir i reconèixer aromes, gustos, textures i sensacions.

La correlació de la percepció sensorial amb la composició del vi no està del tot descrita. Continua sent un repte per la química determinar la naturalesa i l'estructura dels compostos i comprendre el paper que juguen en la percepció final.

No és obvi que una caracterització química per rigorosa que sigui, faciliti informació que pugui ser correlacionada amb l'apreciació sensorial humana. Per exemple, Frank i Kowalsky (1984) aconseguen predir l'origen dels vins en funció de la composició química i senyalen en el seu article que les dades sensorials no ofereixen suficient informació per separar vins de diferents regions de França i dels Estats Units. A partir de les dades sensorials i fisicoquímiques calculen un model de regressió per predir l'avaluació sensorial global. Forina *et al.* (1989), mitjançant també l'anàlisi de correlació lineal observa que la major part de tastadors relacionen la qualificació global d'un vi amb el contingut d'alcohol i d'acidesa total.

En l'àmbit de la composició fenòlica, Bertuccioli *et al.* (1989), estudien química i sensorialment vins de Chianti. Realitzen una anàlisi sensorial descriptiva, així com un anàlisi químic de 43 paràmetres fisicoquímics i determinen que existeix correlació entre les variables sensorials que defineixen la tipicitat i l'avaluació global dels vins i les variables químiques de catequines i antocians totals. Dikanovic i Palic (1991), determinen correlacions estadísticament significatives entre l'anàlisi sensorial i una sèrie de paràmetres fisicoquímics en vins negres de Iugoslàvia. Obtenen una relació lineal entre la puntuació global del tast i l'extracte, la densitat de color, i el contingut total en fenols.

Boselli *et al.* (2004) fent servir el mètode PLS ("Partial least squares") a partir de dades químiques i sensorials, aconseguen estimar la sensació d'astringència dels vins. En la mateixa línia d'investigació, Preys *et al.* (2006) analitzant un ampli ventall de vins comercials, relacionen composició fenòlica dels vins amb conceptes sensorials com la intensitat de color, tonalitat i astringència.

Chira *et al.* (2011) mitjançant l'anàlisi de components principals (ACP) separen els vins en funció de l'edat i mitjançant l'anàlisi de correlacions de Pearson relacionen la composició fenòlica dels vins, en concret tanins i antocians, amb la percepció sensorial d'astringència.

Cliff *et al.* (2007) descriuen diferents tractaments estadístics que permeten relacionar un o varis paràmetres sensorials amb una o diverses variables químiques. Quan apliquen ACP al conjunt de dades químiques i sensorials, mostren correlacions entre el contingut en flavonols i els esters de l'àcid tartàric amb la sensació d'astringència.

Cadot *et al.* (2012), avaluen les dades sensorials, analítiques i factors com la data de verema mitjançant procediments estadístics i mostren que la composició fenòlica té influència en la percepció per part dels jutges en la valoració de la tipicitat dels vins.

1.3.DETERMINACIÓ DE L'AUTENTICITAT DELS VINS

1.3.1 MÈTODES BASATS EN LA COMPOSICIÓ QUÍMICA

Diferents estudis mostren la utilitat dels tractaments estadístics multivariables per tal d'acreditar de forma objectiva l'origen geogràfic, la varietat i/o l'anyada dels vins.

L'anàlisi de components principals (ACP), l'anàlisi discriminant (AD) i l'anàlisi de clúster (AC) són les tècniques més emprades i aplicades per a la identificació i discriminació de vins, en base a la composició química d'aquests.

S'han publicat diversos treballs que fan servir aquestes eines estadístiques per determinar l'origen varietal, geogràfic o l'anyada dels vins, en base a paràmetres enològics clàssics (Mulet *et al.*, 1992; Rivas-Gonzalo *et al.*, 1993), composició en elements químics o els seus isòtops (Gremaud *et al.*, 2004; Thiel *et al.*, 2004; Coetzee *et al.*, 2005; Álvarez *et al.*, 2007; Gonzalvez *et al.*, 2009; Paneque *et al.*, 2009; Fabani *et al.*, 2010), o bé el contingut en aminoàcids (De la Presa-Owens *et al.*, 1995).

L'aplicació de l'ACP permet explicar la relació entre diferents variables considerades, així com visualitzar l'agrupació natural de les mostres d'estudi en base a la millor combinació de variables. A la bibliografia diferents autors apliquen aquesta tècnica per explicar per exemple, patrons aromàtics de vins de diferents regions vitivinícoles (Douglas *et al.*, 2001; Kallitharaka *et al.*, 2001; Goldner and Zamora, 2007; Vilanova *et al.*, 2007; Rezaei i Reynolds, 2010).

També es pot fer servir l'AC, tècnica que posa de manifest l'associació natural de les mostres en estudi, en funció de les seves similituds o diferències d'acord amb les variables considerades.

L'anàlisi discriminant (AD) permet la diferenciació de mostres en base a una combinació lineal de variables (funció discriminant) de forma que es maximitzi la variància inter-categories i es minimitzi dins d'una mateixa categoria. L'anàlisi discriminant és doncs un procediment d'anàlisi multivariant que permet alhora classificar i discriminar.

Ja que és la tècnica que s'aplica en el capítol de resultats i discussió, es desenvolupa més la seva explicació.

L'anàlisi discriminant té com a objectius:

- Determinar les variables que contribueixen més a la diferenciació entre grups.
- Preveure la probabilitat de què un individu pertanyi a un grup en funció de les variables de predicció.
- Avaluar l'exactitud de la classificació mitjançant una taula on es compara la pertinença real dels individus i la que s'ha predit.

És a dir, l'aplicació d'aquesta eina proporciona un mètode que permet predir a quin grup té més probabilitats de pertànyer un nou cas i obtenir una funció discriminant amb un nombre reduït de variables de predicció útil.

Cal obtenir una funció (funció discriminant) que sigui combinació lineal de les diferents variables independents i que defineixi millor la categorització i diferenciació entre grups. Una vegada calculades les funcions discriminants, es determina si aquestes són estadísticament significatives a partir del valor de Lambda de Wilks.

El coeficient de correlació canònica mesura en termes relatius el poder discriminant de cada funció, perquè és el percentatge de la variació total en la funció que és explicat per la diferència entre els grups.

Per cada cas o individu, es calcula una puntuació discriminant corresponent a cada una de les funcions discriminants. De les mitjanes de les puntuacions s'obté el centroide de grup. La comparació entre els centroides mostra la distància entre els grups (Gutiérrez, 1994).

Per a la realització de l'anàlisi discriminant cal tenir en compte una sèrie de supòsits:

- L'existència de dos o més grups mútuament excloents.
- Un mínim de dos casos (individus) per grup.
- Les variables seleccionades en el model no han de ser combinacions lineals d'altres.
- La matriu de covariància i variància han de ser iguals en cada grup.
- Cada mostra prové d'una població normal multivariada.

1.3.2 PERFILS DE COMPOSTOS FENÒLICS I CARACTERITZACIÓ VARIETAL

En l'àmbit de la composició fenòlica, existeixen diferents treballs (Pérez-Magariño i González-San José, 2001; Rodríguez-Delgado *et al.*, 2002; De Villiers *et al.*, 2005; González-Neves *et al.*, 2007) on s'han proposat utilitzar els compostos fenòlics per classificar vins segons la varietat, origen geogràfic i/o anyada.

Per exemple, Soto-Vázquez *et al.* (2011) han classificat segons la denominació d'origen vins de Galícia. Segons la regió d'origen, Galgano *et al.* (2011) discrimina entre vins italians i Serrano-Laurido *et al.* (2012) classifica vins de diferents DO espanyoles, entre elles vins de la DO Penedès, mitjançant dades de perfils cromatogràfics de compostos fenòlics.

A nivell de varietat, Garcia-Marino *et al.* (2011) discriminen entre varietats negres (Tempranillo i Graciano) bàsicament mitjançant compostos de la família de flavanols. Tenint en compte el factor anyada i varietat, Makris *et al.* (2006) diferencien vins negres joves en funció de la concentració d'antocians, flavanols i flavonols.

A nivell del factor anyada, Lorrain *et al.*, (2011) discriminen vins de Merlot i Cabernet Sauvignon de França d'acord a la composició fenòlica. També Chira *et al.* (2009) han diferenciat anyades entre 1978 i 2005, vins de Bordeux de Merlot i Cabernet sauvignon en funció de la concentració de polifenols totals, antocians, tanins, color i intensitat.

Altres autors han tingut en compte els tres factors (varietat, origen i anyada) alhora de classificar els seus vins, com Jaitz *et al.* (2010) que discriminen vins negres de 6 varietats diferents d'Àustria.

A la taula 7 es fa una revisió bibliogràfica d'estudis realitzats mitjançant l'anàlisi discriminant per classificar vins en funció de l'anyada, origen de producció i/o varietat en base a la composició fenòlica dels vins.

Taula 7. Revisió bibliogràfica.

Tipus de mostra	Variable discriminant	% correcte classificació			Referència bibliogràfica
		Anyada	Geogràfic	Varietal	
Vins negres de 5 DO, 5 varietats	Antocians		100	100	Gonzalez-San José <i>et al.</i> (1990)
Vins negres diferents regions de França	Paràmetres enològics, volàtils i composició fenòlica		81.8		Sivertsen, <i>et al.</i> (1999)
Vins de 4 DO d'Espanya	Composició fenòlica		100		Peña-Neira <i>et al.</i> (2000)
Vins negres 7 varietats (Aragó-Navarra)	Paràmetres enològics i composició fenòlica i compostos volàtils			85	Arozarena <i>et al.</i> (2000)
Vins rosats de 3 DO (Espanya)	Composició elemental i fenòlica, paràmetres enològics i color		98		Pérez-Magariño <i>et al.</i> (2002)
Vins negres de 3 regions diferents de illes Canàries	Composició fenòlica		89		Rodríguez-Delgado <i>et al.</i> (2002)
Vins 3 anyades d'Itàlia	Paràmetres enològics i composició fenòlica	100			Giaccio Del Signore (2004)
Vins negres de 4 DO d'Aragó	Trans-resveratrol		47/60		Abril <i>et al.</i> (2005)
Vins blancs/negres Sudàfrica	Compostos fenòlics no colorejats			97/100	De Villiers <i>et al.</i> (2005)
Vins negres de 6 regions (Grècia) i 6 varietats	Composició fenòlica		100	100	Makris <i>et al.</i> (2006)
Vins de 3 varietats	Antocians			100/100	González-Neves <i>et al.</i> (2007)

Tipus de mostra	Variable discriminant	% correcta classificació			Referència bibliogràfica
		Anyada	Geogràfic	Varietal	
Vins negres de 5 anyades, 11 regions (Àustria) i 6 varietats	Composició fenòlica	95-100	84-100	65-100	Jaitz <i>et al.</i> (2010)
Vins negres 6 varietats de Mendoza	Composició fenòlica	100			Fanzone <i>et al.</i> (2011)
Vins de 2 varietats negres i 2 anyades	Composició flavan-3-olica	82		100/92	García-Marino <i>et al.</i> (2011)
Vins de 3 varietats de raïm negre	Composició fenòlica			100	Minnaar <i>et al.</i> (2011)
Pell de 3 varietats de raïm negre	Antocians / flavonols			100/100	Figueiredo-González <i>et al.</i> (2011)
Vins negres 3 anyades	Antocians	100			Gonzalez-Neves <i>et al.</i> (2012)
Vins negres 4 varietats i 4 <i>terroirs</i> diferents d'Andalusia	Composició fenòlica		100	50	Fernández-Marin <i>et al.</i> (2013)

2. OBJECTIUS

Els principals objectius que es plantegen en aquesta tesi són els següents:

1. Caracteritzar vins blancs monovarietals de Chardonnay, Macabeu, Parellada, Xarel·lo i Sauvignon blanc, i vins negres varietals de Merlot, Cabernet Sauvignon i Ull de Llebre, emparats per la Denominació d'Origen Penedès, a nivell de caracterització fenòlica i paràmetres de color.
2. Establir quins són els compostos fenòlics amb més capacitat discriminant a nivell varietal i d'anyada per a cada tipus de vi blanc o negre.
3. Identificar en què consisteix la seva tipicitat, basant-se en els resultats de composició fenòlica i color, a nivell d'anyada relacionant-los amb factors propis com el clima.
4. Estudiar la relació entre la composició en polifenols i color i les característiques sensorials que confereixen en els vins.

3. MATERIAL I MÈTODES

3.1 DURACIÓ DE L'ESTUDI

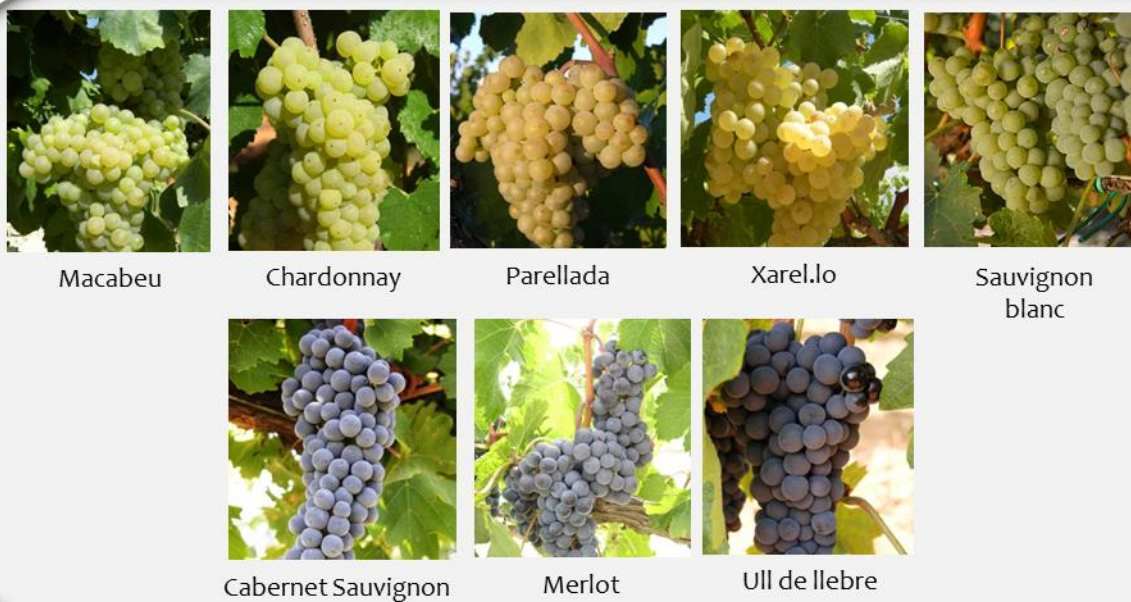
Es va caracteritzar la composició fenòlica de vins blancs i negres varietals que es trobaven en la fase de qualificació per part del Consell Regulador de la DO Penedès, abans de ser embotellats, durant les campanyes vitícoles del 1999-2000 al 2005-2006. En total 7 campanyes de verema.

3.2 PRESA DE MOSTRES

La caracterització dels vins es va fer a partir de les mostres de vi, que es recollien setmanalment, en el moment que el comitè del Consell Regulador de la Denominació d'Origen Penedès realitzava el tast de la qualificació. A mesura que s'obtenien les mostres es guardaven en nevera fins a la seva anàlisi.

Per la consecució dels objectius es van fer servir, vins monovarietals elaborats a partir de 8 varietats de raïm de diferents anyades (figura 10), cinc de blanques: Macabeu [Mac], Chardonnay [Cha], Parellada [Pa], Xarel.lo [Xa] i Sauvignon blanc [Sb] i tres de negres: Cabernet Sauvignon [Cs], Merlot [Mt] i Ull de Llebre o tempranillo [Te].

Figura 10. Varietats de raïm de *Vitis Vinifera*.



El reglament intern de la DO Penedès estableix dos sistemes de control per a garantir la qualitat del producte: el tast dels vins per part d'un comitè d'experts i les anàlisis químiques i enològiques per tal de decidir si un vi pot ser qualificat o no. A partir d'aquest moment, les empreses amb el vi qualificat ja el poden embotellar.

Amb el sistema de mostreig utilitzat en aquest estudi es van poder incloure quasi la totalitat de les mostres de vins varietals de la DO Penedès durant un període de 7 veremes consecutives (2000-2006). En total la base de dades estava constituïda per 1550 mostres distribuïdes per anys i tipus de vi blanc o negre, tal i com s'indica la taula 8.

Taula 8. Distribució de les mostres per anys i tipus.

<i>Any</i>	<i>Vins blancs</i>	<i>Vins negres</i>
2000	33	58
2001	70	91
2002	91	121
2003	112	131
2004	118	157
2005	128	157
2006	132	160
TOTAL	684	866

3.3 DADES CLIMÀTIQUES

Les dades climàtiques de la zona es van obtenir de l'Observatori núm. 0066 INM, del Centre Meteorològic Territorial de Catalunya, situat al Centre Àgora, (Terme municipal de Vilafranca del Penedès, a una alçada de 230 nm, latitud 41º 20 min 50 s i longitud 1º41 min 59 s). Es van considerar les variables climàtiques, temperatura mitjana mensual i pluviometria mensual, per tal de relacionar-les amb les dades de composició fenòlica dels vins produïts a la mateixa zona vitivinícola. En la següent taula es recullen les dades de temperatura màxima, mínima i mitjana, així com les dades de pluviometria per la sèrie estudiada.

Taula 9. Dades climàtiques per la sèrie 2000-2007.

	<i>Màxim</i> <i>Màximes</i> (°C)	<i>Mínim</i> <i>Mínimes</i> (°C)	<i>Mitjana</i> <i>Màximes</i> (°C)	<i>Mitjana</i> <i>Mínimes</i> (°C)	<i>Tº</i> <i>Mitjana</i> (°C)	<i>Pluges</i> <i>(L/m²)</i>
2000	26,4	6,6	20,7	10,7	15,7	34,9
2001	26,9	5,9	20,8	11,2	16,0	32,7
2002	26,0	6,6	20,5	11,1	15,8	66,8
2003	25,8	7,2	20,9	11,6	16,3	52,7
2004	25,1	6,5	20,4	11,2	15,8	43,7
2005	25,8	5,6	20,2	10,6	15,4	44,7
2006	26,3	7,4	21,2	11,8	16,5	32,6

3.4 METODOLOGIA ANALÍTICA

3.4.1 REACTIUS

- Aigua desionitzada.
- Àcid clorhídric 37%, (HCl concentrat) ref. 131020, PA, Panreac®
- Etanol absolut, ref.131086, Panreac®
- Àcid gàl·lic, ref.G86-47, Sigma®
- Reactiu de FOLIN-CIOCALTEU, ref. 621567, Panreac®
- Carbonat de sodi anhidre PA-ACS-ISO, ref. 131648, Panreac®
- Metabisulfit de sodi, ref. 6528, Merck®
- Àcid clorhídric 1M, ref. 131019, Panreac®
- Metanol, PAI, ref.221091, Panreac®
- P-dimetilaminocinamaldehydo, purum;≥98% (HPLC), Fluka®
- Catechin hydrate, ref.22110, Fluka®

- NaOH, ref.131687, PA, Panreac®
- Nitrit sòdic, ref.131703, PA-ACS, Panreac®
- Molibdat sòdic 2-hidrat, ref.131701, PA-ACS, Panreac®
- Gelatina ref.142060, Bloms PRS-CODEX, Panreac®
- Formaldehid 37-38%, ref. 131328, PA, Panreac®
- Malvidina-3-O-glucòsid clorhídrica (Oenin clorhídrica), ref. 0911 S, Extrasynthese®
- 1-butanol, ref.131082, PA, Panreac®
- Sulfat de ferro III, 121360,PA, Panreac®

3.4.2 INSTRUMENTACIÓ

- Espectrofotòmetre Perkin-Elmer UV/VIS lambda 20. Les especificacions de l'equip són les següents: rang d'absorbàncies de 190-1100 nm, exactitud en la longitud d'ona de ± 0.3 nm, la reproductibilitat de ± 0.1 nm, l'exactitud de mesura de l'absorbància amb error de $\pm 0.003-0.015$ nm.
- Cubetes espectrofotomètriques de quars i de vidre d'1 cm i 0.1 cm de pas òptic.
- Micropipetes de volum variable: 5-50 μL , 50-200 μL , 100-1000 μL i 1000-5000 μL .
- Balança analítica, Sartorius

3.4.3 METODOLOGIA ANALÍTICA

Per tal de dur a terme la caracterització fenòlica dels vins es van emprar diverses tècniques espectrofotomètriques, que són les utilitzades de forma rutinària en laboratoris enològics. Es van escollir aquests mètodes per la seva facilitat i per estar a l'abast de moltes bodegues i consells reguladors que disposin d'un mínim d'equipament. En els següents apartats es resumeixen les principals característiques de cada tècnica i en la taula 10 es resumeixen les variables analitzades segons cada tipus de vi.

Taula 10. Variables analítiques de polifenols i color segons tipus de vi i anyada.

Paràmetre	Abreviació	Unitats	Vi blanc	Vi negre	Anyada
Absorbàncies 420,520,620 nm	A420, A520, A620	u.a	x	x	Totes
Intensitat color	IC	u.a	x	x	Totes
Tonalitat	To	-	x	x	Totes
Coordenades CIELAB	L*, a*, b*, C*, H*	-	x	x	Des del 2001
Índex Folin Ciocalteu	IFC	mg/L	x	x	Totes
Compostos fenòlics totals	CFT	u.a	x	x	Totes
Tanins	Tanins	mg/L	x	x	Totes*
Antocians totals	AntT	mg/L		x	Totes
Antocians lliures	AntLI	mg/L		x	Totes
Índex HCl	I.HCl	%		x	Totes
Índex Etanol	I.Etanol	%		x	Totes
Índex Gelatina	I.Gelatina	%		x	Totes
Índex Dmach	I.Dmach	mg/L	x	x	Totes
o-Dihidroxifenols	OdiOH	mg/L	x	x	Des del 2002
Flavonoides	Flav	mg/L	x	x	Des del 2002
No Flavonoides	No Flav	mg/L	x	x	Des del 2002
Hidroxicinamats	A320	u.a	x	x	Totes

*Per a vins blancs des de l'anyada 2002.

3.4.3.1 ABSORBÀNCIA 420 (A420), 520 (A520) i 620 (A620).

La mesura de l'absorbància a 420 nm (component groga), 520 nm (component vermella) i 620 nm (component blava) són paràmetres molt emprats en les bodegues per avaluar el color dels vins. Consisteix en la mesura mitjançant un espectrofotòmetre de l'absorbància a 420 nm, 520 nm i 620 nm, utilitzant una cubeta de 1 cm de pas òptic per a vins blancs i de 0.1 cm per a vins negres, en front un blanc d'aigua. Els paràmetres d'intensitat de color i tonalitat s'obtenen a partir d'aquests tres valors d'absorbàncies.

La intensitat de color (IC) és la suma de A420+A520+A620 i la tonalitat (To) és el quocient entre A420 i A520 (A420/A520) (Glories, 1984).

$$IC(u.a) = A420 + A520 + A620$$

$$T_o = A420 / A520$$

3.4.3.2 CIELAB

La Comission Internationale de l'Éclairage (CIE) al 1976 va establir unes normes destinades a la correcta definició del color. Aquest procediment es basa en la determinació dels valors triestímuls que es calculen a partir del registre de 81 mesures d'absorbància espectrofotomètriques de la mostra entre 380 i 780 nm (inclou tot el rang de l'espectre del visible amb cubetes de 1 mm de pas òptic per a vins negres i de 1 cm per a vins blancs), a intervals de 5 nm i fent servir en els càlculs un observador estandarditzat, identificat com a CIE 64, de 10º de camp visual i el il·luminant D65 (C.I.E, 1986).

Per a la mesura es va fer servir l'espectrofotòmetre lambda 20 connectat a un ordinador amb un programa específic de color (colorvin) que realitza el càlcul de les següents magnituds: L*, a*, b*, C* i H*(Bakker *et al.* 1986). Les 3 primeres coordenades representen la graduació entre colors oposats. És a dir, L* que va del blanc al negre, a* del vermell al verd i b* del groc al blau (figura 11). Aquestes tres coordenades es calculen a partir dels valors triestímuls X, Y i Z. En canvi H* (to) i C* (croma o saturació) es calculen a partir de a* i b* d'acord a les següents fórmules:

$$H^* = \arctg(b^*/a^*)$$

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

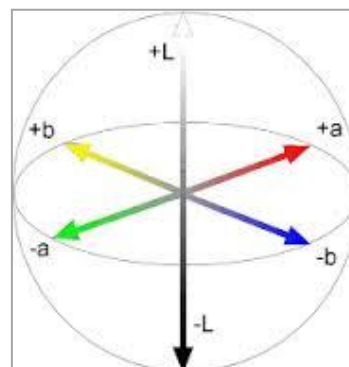


Figura 11. Coordenades cromàtiques de l'espai CIELAB

3.4.3.3 ÍNDEX DE FOLIN-CIOCALTEU

És el mètode per excel·lència per a la determinació dels compostos fenòlics totals presents en mostres de vins, perquè és ràpid, senzill i econòmic. El mètode colorimètric que es va utilitzar era el de Folin Ciocalteu (Singleton i Rossi, 1965). Es tracta de fer reaccionar els fenols presents en els vins amb el reactiu de Folin Ciocalteu, que és una mescla de fosfomolibdat i fosfotungstè, que en medi bàsic (carbonat de sodi) oxida els fenols a ions fenolat, produïnt complexos de molibdè-tungstè de color blavós, els quals es mesuren amb un espectrofotòmetre a 760 nm. La corba patró es va realitzar amb àcid gàl·lic a diferents concentracions.

La mescla de reacció va consistir en: 0.1 mL de vi prèviament diluït 5 vegades en el cas del vi negre, 0.5 mL del reactiu de Folin-Ciocalteu, 2 mL de la solució de carbonat sòdic, i aigua fins a 10 mL. Es va deixar 30 minuts a temperatura ambient i després es va fer la lectura a l'espectrofotòmetre a 760 nm respecte un blanc (aigua) amb cubeta de 1 cm de pas òptic i es van referir les dades d'absorbància a la recta de calibratge que es va preparar amb àcid gàl·lic amb solucions patrons de 25, 50, 100, 250 i 500 mg/L. La desviació estàndard del mètode (RSD) que es va calcular mitjançant l'anàlisi repetida (n=15) d'una mostra de vi amb una concentració de 595 mg/L d'àcid gàl·lic i va ser del 2.57%.

3.4.3.4 TANINS

La determinació del contingut en tanins totals es va estimar espectrofotomètricament mitjançant la reacció de Bate-Smith (Ribéreau-Gayon i Stonestreet, 1966). Es basa en la transformació de les proantocianidines en antocianidines (compostos colorejats) quan s'escalfa a 100 °C, en un bany d'aigua, en condicions àcides. En cada un dels tubs (tub control a temperatura ambient i tub hidròlisi en calent a 100°C) es col·loca 1 mL de vi (diluït 25 vegades amb aigua en el cas de vi negre) i 1 mL d'una solució Butanol-HCl al 50%.

Els tubs hidròlisi (per triplicat) i protegits de la llum, s'escalfen al bany a 100 °C i després es refreden, amb gel immediatament, per parar la reacció d'hidròlisi. Aleshores es mesura l'absorbància dels quatre tubs a 550 nm. La diferència d'absorbància entre el tub control (A_c) i el de hidròlisi (A_h), multiplicada pel factor 0.1736 dona la concentració de tanins expressada com a g/L. El factor 0.1736 correspon al coeficient d'extinció molar de la cianidina obtinguda per la hidròlisi àcida dels tanins.

La RSD del mètode, calculada mitjançant l'anàlisi repetida (n=15) d'una mostra de vi amb una concentració de tanins de 581 mg/L, va ser del 4.22%.

$$\text{Tanins (g/L)} = (A_h - A_c) \times 0.1736 \times \text{factor dilució}$$

3.4.3.5 COMPOSTOS FENÒLICS TOTALS

Es van obtenir per lectura de l'absorbància a 280 nm amb cubeta de quars de 1 cm de pas òptic. Els vins blancs es van diluir prèviament per un factor de 10 amb aigua destil·lada i els negres de 100 vegades. El resultat de l'absorbància es va multiplicar pel factor de dilució (Somers i Evans, 1977). La RSD del mètode, calculada mitjançant l'anàlisi repetida (n=15) d'una mostra de vi amb una concentració de compostos fenòlics totals de 24.87 u.a, va ser de 7.22%.

$$\text{CFT (u.a)} = A_{280} \times \text{dilució}$$

3.4.3.6 ANTOCIANS TOTALS

La concentració en antocians totals es va obtenir per la lectura a 520 nm en cubeta de 1 cm de pas òptic, després de 2 hores de reacció des de l'adició de 0.1 mL de vi negre a 9.9 mL de HCl 1N. (Somers i Evans, 1977). La concentració es va calcular d'acord a la següent fórmula:

$$\text{Antocians totals (mg/L de malvidina)} = A_{520} \times 18.90 \times \text{factor dilució}$$

El factor 18.90 s'obté de la relació entre el pes molecular (529) i el coeficient d'extinció molar ($28000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de la malvidina-3-glucòsid.

La RSD del mètode, calculada mitjançant l'anàlisi repetida (n=15) d'una mostra de vi amb 500 mg/L de malvidina, va ser de 3.73%.

3.4.3.7 ANTOCIANS LLIURES

Per a quantificar els antocians lliures presents en el vi negre, es va mesurar la decoloració que produïa l'addició de 30 µL d'una solució de metabisulfit sòdic al 20% a 2 mL de vi. Es va agitar i es va realitzar la lectura d'absorbància a 520 nm en cubetes de 1 mm de pas òptic (A_1). Es va realitzar també la lectura del vi a 520 nm sense decolorar amb una cubeta també de 1 mm de pas òptic (A_2).

Els resultats es van expressar en mg/L a partir de la diferència d'absorbàncies entre A_2 i A_1 , multiplicada pel factor 18.9. El factor 18.90 es va obtenir de la relació entre el pes molecular (529) i el coeficient d'extinció molar ($28000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de la malvidina-3-glucòsid. També es va multiplicar pel factor de dilució de la cubeta de 1 mm (x10).

La RSD del mètode, calculada mitjançant l'anàlisi repetida ($n=15$) d'una mostra de vi amb 40 mg/L de malvidina, va ser de 1.86%.

$$\text{Antocians lliures (mg/L de malvidina)} = (A_2 - A_1) \times 18.9 \times \text{factor dilució}$$

3.4.3.8 ÍNDEX DE CLORHÍDRIC

Aquest paràmetre mesura el percentatge de tanins presents en el vi amb un alt grau de polimerització. El mètode (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1999) es basa en la barreja de 0.5 mL de vi, 0.750 mL de HCl concentrat (37%) i 0.250 mL d'aigua desionitzada. De la barreja anterior s'agafen 0.1 mL i es dilueixen 25 vegades amb aigua desionitzada i es mesura l'absorbància a 280 nm (A_1) amb cubetes de quars de 1 cm de pas òptic.

Transcorregudes 7 hores es torna agafar 0.1 mL de la mescla i es dilueixen 25 vegades amb aigua i es torna a realitzar la lectura a 280 nm (A_2). La RSD va ser de 6,73 per una mostra amb valor d'índex de HCl de 40%.

L'índex HCl es calcula de la següent manera:

$$\text{Índex HCl (\%)} = 100 (A_1 - A_2) / A_1$$

3.4.3.9 ÍNDEX ETANOL

Aquesta determinació mesura el percentatge de tanins combinats amb sucres. La metodologia emprada és la descrita per Ribéreau-Gayon *et al.*, (1999). Es barregen 0.15 mL de vi amb etanol absolut (dilució 1/10) i s'agafen 0.2 mL de la barreja i es dilueixen amb aigua en proporció 1:10. Es realitza la lectura d'absorbància a 280 nm amb la cubeta de quars de 1cm (A_1). La mescla es deix reposar 24 hores, es centrifuga per eliminar el precipitat i es determina l'absorbància de 0.2 mL del sobrenedant diluït amb aigua 1:10 a 280 nm amb la cubeta de quars de 1 cm (A_2). La RSD per una mostra de vi amb valor d'índex etanol de 15% va ser de 3,73%.

L'índex d'etanol es va calcular de la següent manera:

$$\text{Índex Etanol (\%)} = 100 (A_1 - A_2) / A_1$$

3.4.3.10 ÍNDEX DE GELATINA

Aquesta metodologia dóna el percentatge de tanins que reaccionen amb les proteïnes, és a dir, els tanins astringents (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1999). La reacció es basa en la mescla de 1 mL de vi i 0.1 mL de solució de gelatina al 70%. Es barboteja amb nitrogen durant 15 segons, es deixa a temperatura de 4-5 °C durant 3 dies, i després es centrifuga a 8000 rpm durant 5 min. Del sobrenedant es determinen els tanins seguint la metodologia descrita al punt 3.4.3.4.

El índex de gelatina es va calcular a partir de la diferència de concentració de tanins abans i després de la reacció de precipitació amb gelatina.

$$\text{Índex Gelatina (\%)} = ([\text{tanins vi original}] - [\text{tanins sobrenedant}]) / [\text{tanins vi original}] \times 100$$

3.4.3.11 ÍNDEX DMACH

El mètode per a la determinació de l'índex de Dmach (o flavonoides poc condensats) es basa en la reacció del grup m-trifenol dels polifenols amb els aldehids, com en aquest cas és el reactiu p-dimetilaminocinamaldehyd (DMACH).

Quan més elevat sigui el grau de polimerització dels tanins, el valor de l'índex de Dmach és més baix, donat que el nucleòfil (grup m-trifenol) és menys accessible per a l'aldehyd i per tant, la coloració de la reacció és menys intensa. La reacció consisteix en la barreja de 1 mL de vi prèviament diluït en el cas del vi negre 10 vegades amb aigua desionitzada i 5 mL de reactiu DMACH. Passats 10 minuts es realitza la lectura a 640 nm amb la cubeta de 1 cm de pas òptic (Vivas *et al.*, 1994).

Es realitza una recta de calibratge a partir de solucions treball de 5, 10, 15, 25 i 50 mg/L de catequina preparades a partir d'una solució mare de 0.5 g/L de catequina. El valor d'absorbància s'interpola en la recta i el resultat (expressat en mg/L de catequina) es multiplica per el factor de dilució realitzat, si és el cas.

La RSD del mètode, calculada mitjançant l'anàlisi repetida (n=15) d'una mostra de vi amb un valor de l'índex de Dmach de 106 mg/L de catequina, va ser del 4.11%.

3.4.12 orto-DIHIIDROXIFENOLS

El fonament del mètode es basa en que els o-dihidroxfenols del vi, reaccionen amb el reactiu d'Arnou (mescla de nitrit de sodi i molibdat sòdic) amb nitrosació i complexació amb el molibdat (Flanzy i Aubert, 1969). La finalitat de la mesura es avaluar la concentració de o-dihidroxfenols que s'oxiden fàcilment i donen lloc a reaccions de polimerització i, com a conseqüència, a l'enfosquiment dels vins.

La reacció es basa en la mescla de 0.5 mL d'aigua, 0.2 mL de vi (en el cas de vins negres es dilueix la mostra prèviament 10 vegades), 0.5 mL de solució HCl 0.5N, 0.5 ml de reactiu Arnou, 0.5mL de NaOH 1.0N i s'addiciona aigua fins a un volum total de 5mL i es realitza la lectura d'absorbància (A1) a 500 nm amb una cubeta de 1 cm de pas òptic. Donat que el propi vi també absorbeix a 500 nm, es repeteix la reacció anterior, substituint el volum de reactiu d'Arnou per aigua (A2).

Les dades d'absorbància es refereixen a una corba patró que es prepara a partir d'unes solucions de treball de 25, 50, 100, 250 i 500 mg/L de catequina que es preparen a partir d'una solució mare de catequina de 0.5 g/L. El resultat s'expressa en mg/L de catequina.

La RSD del mètode, calculada mitjançant l'anàlisi repetida (n=15) d'una mostra de vi amb una concentració de 290 mg/L de catequina, va ser del 5.15%.

3.4.3.13 FLAVONOIDES I NO FLAVONOIDES

El mètode per a determinar el contingut en flavonoides i no flavonoides del vi es basa en la reactivitat del formaldehid en medi àcid sobre els compostos flavonoides. Aquest actua de pont en la reacció de condensació entre dues molècules de flavonoides, que precipiten quedant en solució els fenols no flavonoides. Els compostos fenòlics no flavonoides que resten en la fase aquosa s'analitzen segons el mètode de Folin-Ciocalteu (3.4.3.3), basat en l'oxidació del grup fenol dels compostos fenòlics.

La metodologia que es va fer servir és la descrita per Kramling i Singleton (1969) i es basa primer en la precipitació dels fenols flavonoides. Es barregen 5 mL de vi, 2.5 mL de solució de formaldehid al 0.8% i 5 mL de solució HCl al 20% per tal de tenir medi àcid. Es barboteja nitrogen i es deixa a temperatura ambient durant 24h. D'aquesta manera precipiten els fenols flavonoides i en solució queden els no flavonoides. Després de centrifugar, es prenen 0.1mL del sobrenedant anterior i es procedeix com a la reacció de Folin Ciocalteu segons la metodologia descrita en l'apartat 3.4.3.3. i es calcula la concentració de fenols no flavonoides.

A partir del càlcul de la concentració de compostos no flavonoides d'aquest punt i la concentració de compostos fenòlics determinats en l'apartat 3.4.3.3, per diferència entre les dues concentracions s'obté la concentració de compostos flavonoides.

La RSD que es va calcular mitjançant l'anàlisi repetida (n=15) d'una mostra de vi amb una concentració de compostos flavonoides de 467 mg/L d'àcid gàl.lic i de no flavonoides de 348 mg/L d'àcid gàl.lic, va ser de 5.94% i 5.41% respectivament.

$$\text{Flavonoides (mg/làc. gàl.lic)} = [\text{compostos fenòlics totals}] - [\text{no flavonoides}]$$

3.4.3.14 HIDROXICINAMATS TOTALS

Es basa en mesurar l'absorbància de les mostres a 320 nm mitjançant cubetes de quars de 1 cm de camí òptic, diluint la mostra prèviament 10 vegades per a vins blancs i 100 per a vins negres, segons la metodologia descrita per Zoecklein *et al.* (1995).

El resultat es calcula de la següent manera:

$$\text{Hidroxicinamats (u.a)} = A_{320} \times \text{factor dilució}$$

3.5 ANÀLISI SENSORIAL

L'anàlisi sensorial va ser realitzat pel Comitè de Qualificació del Consell Regulador de la DO Penedès. L'anàlisi sensorial no permet una mesura tan objectiva com els paràmetres analítics, però també aporta informació valuosa per a la caracterització de la qualitat dels vins.


L'avaluació organolèptica dels vins, es va realitzar mitjançant un procediment normalitzat de tast del Consell Regulador de la DO Penedès i amb homogeneïtzació dels criteris dels tastadors. El grup de tast estava format per professionals del sector amb reconegut prestigi, un mínim de 7 tastadors, que treballaven en condicions controlades (cabines individuals, copes de tast normalitzades, codificació de les mostres, nombre màxim de mostres per sessió de tast i temperatura controlada del vi). El comitè de cata actuava sota la vigilància d'un tècnic del Consell Regulador, i alhora els membres que l'integraven tenien seguiment periòdic per avaluar la seva capacitat.

Per tal de dur a terme els tast es va fer servir la fitxa del Consell Regulador de la DO Penedès (figura 12). Aquesta fitxa es refereix principalment a la tipicitat de les mostres en quan a l'origen i la varietat, i a les qualitats organolèptiques, especialment en els termes de color (aspecte), olfacte i gust, tenint en compte en quin moment del procés productiu es troba la mostra que es tasta mitjançant informació facilitada pel Consell Regulador.

La puntuació final es va obtenir calculant la mitjana del conjunt de puntuacions donades pels membres del comitè. Cada tastador avaluava amb una puntuació del 0 al 10, els tres atributs: aspecte, olor i sabor. La puntuació que es donava per cadascun dels atributs, es va multiplicar per un coeficient per tal de relativitzar el pes de cada atribut a la puntuació final (l'aspecte per 1, la olor per 3 i el sabor per 6) i finalment es va realitzar la suma per obtenir una puntuació

final per a cada vi. Els vins desqualificats (puntuació final inferior a 65) no es van tenir en compte per a l'estudi.

Figura 12. Fitxa d'anàlisi sensorial del comitè de qualificació del Consell Regulador de la DO Penedès



COMITÈ DE QUALIFICACIÓ
FITXA D'ANÀLISI SENSORIAL
QUALIFICACIÓ DE VINS
VEREMA 2.005

DIA: _____
HORA: 12 hores

MOSTRA Nº: _____

TIPUS DE VI: _____ TASTADOR: _____

Coeficient	Puntuació sobre 10	Producte pel Coeficient	OBSERVACIONS
1	ASPECTE		
3	OLOR		
6	SABOR		

En relació a:
l'Origen
La varietat (si s'escau)

POSITIVA	DUBTOSA	NEGATIVA

(indicar amb una creu si és positiva, dubtosa o negativa.)

CONSIDERO QUE _____ ES POT QUALIFICAR COM A VI AMB D.O. PENEDE'S (SI O NO)

Signat: _____

CONSELL REGULADOR DE LA DENOMINACIÓ D'ORIGEN PENEDE'S
Pel·ligró Domènys II Plaça Àgora Edifici Àgora - 08720 VILAFRANCA DEL PENEDE'S
TEL. 93 890 48 11 FAX 93 890 47 54 E-MAIL dopenedes@dopenedes.es

3.6 TRACTAMENT ESTADÍSTIC

Els estudis de caracterització fenòlica es van realitzar a partir del càlcul de distribució mostral, calculant la mitjana, màxim i mínim per a cada variable analítica. Es van fer servir els diagrames de caixa (Box and Whisker plot) per tal de fer una primera anàlisi exploratòria de les dades, amb la finalitat de fer visual la posició de la mitjana i la dispersió que presentaven els resultats.

Els estudis de tipificació i comparació entre poblacions es van realitzar mitjançant l'anàlisi discriminant (AD) i els d'avaluar la relació entre paràmetres de polifenols i característiques sensorials dels vins, mitjançant l'anàlisi de correlació canònica. Tot el tractament estadístic es va fer amb el paquet estadístic SPSS v10.

L'anàlisi discriminant presenta una doble finalitat: per una part s'aplica per caracteritzar mitjançant un conjunt de variables les diferències existents entre diferents grups, i per l'altra, permet classificar observacions quan es desconeix el grup al qual pertanyen.

A partir d'una sèrie d'observacions compara les distribucions d'una o més variables al llarg de diferents grups i ahora, permet l'eliminació de variables no significatives, és a dir, de variables que no contribueixen significativament a la capacitat total de discriminar entre els grups.

Per poder aplicar l'anàlisi discriminant al conjunt de dades, primer de tot es va comprovar que es complien els supòsits de :

- Les variables seleccionades en el model no eren combinacions lineals de les altres.
- Les variables independents eren quantitatives i les dependents qualitatives.
- Les matrius de variància-covariància poblacional eren iguals en cada grup.
- Cada mostra provenia d'una població normal multivariant.

Per a comprovar la igualtat de les matrius de variància-covariància es va fer servir la prova *M de Box* que es basa en el càlcul dels determinants de les matrius de variància-covariància de cada grup, aproximant el valor obtingut per una F de Snedecor. Si el *p-valor* és menor de 0.05 es rebutja la hipòtesi nul.la d'igualtat de les matrius de variàncies-covariàncies entre els grups.

Per seleccionar quina variable tenia més poder discriminant dins la funció es va fer servir l'estudi discriminant per passos Stepwise. Aquest mètode funciona de la següent forma: en aquest procediment pot entrar o bé sortir una variable del conjunt seleccionat, en funció del valor que hagi obtingut del estadístic F corresponent a la lambda de Wilks. El valor mínim de F que es va fixar per entrar va ser de 3.84 i el valor de F màxim per sortir 2.71. Al començar el

procediment totes les variables estan fora del model i entra aquella variable amb menor valor de lambda de Wilks. S'avalua el criteri de selecció per les variables no seleccionades, i llavors la variable que presenta el valor menor de lambda Wilks entra. S'exclouen o entren les variables segons els criteris d'entrada i sortida. El pas es repeteix tantes vegades fins que cap variable pot ser seleccionada o bé eliminada. Amb aquesta estratègia és possible per una banda, construir una funció discriminant utilitzant únicament aquelles variables que realment són útils per a la classificació i per altra, avaluar la contribució individual de cada variable al model discriminant.

Per cada funció discriminant s'indica el coeficient de correlació canònica que mesura el poder discriminant de cada funció i és la correlació entre la combinació lineal de les variables independents (la funció discriminant) i una combinació lineal de variables que recullen la pertinença dels individus als grups. Pren valors entre 0 i 1. Valors pròxims a 1 indiquen major capacitat discriminant de la funció. També s'indica l'estadístic lambda de Wilks que expressa la proporció de variabilitat total no deguda a les diferències entre els grups. Valors pròxims a 1 indiquen una gran semblança entre els grups, mentre que valors pròxims a 0 indicaran una gran diferència entre ells.

L'autovalor és el quocient entre la variació deguda a les diferències entre els grups (mesurada mitjançant la suma de quadrats inter-grup) i la variació que es dona dins de cada grup (mesurada mitjançant la suma de quadrats intra-grup). Quant més gran sigui l'autovalor més gran serà la capacitat explicativa de la funció analitzada. Els coeficients estandarditzats mostren la contribució de cada variable a la funció discriminant.

Cada un dels grups que discriminen les funcions s'agrupen entorn d'un punt, centroide, definit per unes coordenades. Per definir la funció matemàtica que permeti discriminar entre els vins, es va fer servir la funció discriminant de Fisher que és una funció lineal de les variables independents. Una vegada obtinguda la funció discriminant, aquesta es pot emprar per classificar en primer lloc els casos emprats per a obtenir la funció, i així valorar el grau d'eficàcia de la funció discriminant i també classificar casos nous dels quals se'ls desconeix el grup de pertinença.

Per comprovar la capacitat predictiva de la funció discriminant es va fer servir la validació creuada, que consisteix en dividir les mostres en dos grups: un per elaborar el model i l'altre per aplicar-ho, i estimar la ratio d'encerts. És a dir, la funció discriminant classifica casos que no s'han fet servir per construir el model. Donat que el nombre de individus era gran en cada

grup, es van fer servir un 20% de les mostres per a la validació. D'aquesta forma es va obtenir un % de casos classificats correctament de les mostres emprades per a construir la funció discriminant i també un % de correcte classificació per a les mostres de validació.

4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

El present capítol s'estructura en:

- Un primer grup d'apartats (4.1 i 4.2) destinats a la caracterització fenòlica dels vins varietals (blancs i negres) de la DO Penedès.
- Un segon grup d'apartats (4.3 a 4.7) destinats a l'estudi de les característiques fenòliques d'aquests vins mitjançant l'anàlisi discriminant tenint en compte els factors d'origen varietal (varietat) i/o anyada de producció i que han de permetre definir la tipicitat dels vins de la DO Penedès a partir de funcions matemàtiques basades en variables relacionades amb la concentració de polifenols.
- Finalment, un últim apartat (4.8) on s'estudia la relació existent entre les característiques quantitatives de polifenols dels vins analitzats al llarg de les diferents campanyes i la qualitat sensorial d'aquests.

Els compostos fenòlics es consideren un dels paràmetres de qualitat més importants en els vins. La presència d'aquests compostos en el raïm i conseqüentment en el vi final, depèn principalment de factors genètics, ambientals i tecnològics. La composició fenòlica final d'un vi, no és únicament reflex dels polifenols trobats en la varietat de raïm del qual procedeix, sinó d'aquests altres factors, que també condicionen la concentració final (Pérez-Magariño *et al.*, 2002). Una preocupació constant dels Consells Reguladors, es disposar d'eines senzilles, que els permetin determinar de forma objectiva l'autenticitat d'un producte, com és el vi.

4.1 CARACTERITZACIÓ FENÒLICA DELS VINS BLANCS VARIETALS

La matriu de dades de polifenols i color derivava de l'anàlisi d'un total de 684 vins blancs, elaborats a partir de les següents varietats de raïm: Chardonnay (Cha), Macabeu (Mac), Parellada (Pa), Xarel·lo (Xa) i Sauvignon blanc (Sb) durant un total de 7 anyades consecutives, del 2000 al 2006.

Es van escollir aquests vins perquè tenint en compte les dades de hectàrees (ha) plantades de vinya a la DO Penedès de varietat de raïm blanc, segons fons de la DO Penedès a data 1 d'agost de 2013, les varietats amb més nombre de hectàrees eren: Xa (5.620,11 ha), Mac (3.762,15 ha), Pa (3.517,98 ha), Cha (1.428,55 ha) i Sb (165,74 ha).

En el cas dels vins de Sauvignon blanc també es van escollir, tot i ser molt inferior en nombre de hectàrees, perquè era una varietat amb un gran impacte els darreres anys i amb un augment en el nombre hectàrees plantades, passant de 5.79 ha pels anys 1981-1985 a les 33.10 ha pels anys 2001-2005.

A la taula següent es presenten el nombre de mostres que es van analitzar per cada varietat i anyada.

Taula 11. Nombre de mostres de vins blancs segons varietat i anyada

<i>Any</i>	<i>Xa</i>	<i>Mac</i>	<i>Pa</i>	<i>Cha</i>	<i>Sb</i>	<i>Total</i>
2000	9	1	3	14	6	33
2001	17	1	12	32	8	70
2002	29	9	5	39	9	91
2003	42	5	8	42	15	112
2004	42	5	8	50	13	118
2005	54	4	9	49	12	128
2006	56	4	7	51	14	132
Total	249	29	52	277	77	684

Com es pot comprovar de la taula 11, el nombre de vins analitzats per cada varietat i en global, va augmentar, considerablement, al llarg de les anyades estudiades passant d'un total de 33 vins analitzats l'any 2000 a 132 durant l'any 2006 . Això, indica la creixent importància pel sector de disposar de vins varietals qualificats i emparats per una DO.

La caracterització analítica dels vins blancs monovarietals comprenia els següents paràmetres: el primer any d'estudi, el 2000, únicament es van analitzar els paràmetres de color (A420, A520 i A620 nm, intensitat i to) i el contingut de compostos fenòlics totals expressats com a compostos fenòlics totals (CFT) i l'índex de Folin Ciocalteu (IFC), el contingut de flavanols monòmers (catequines) expressat mitjançant l'índex de Dmach i finalment el contingut en hidroxicinamats (A320).

La campanya següent es va ampliar, incloent les coordenades colorimètriques de l'espai CIELAB i a partir del 2002, el ventall d'anàlisi es va completar amb la quantificació dels compostos flavonoides i no flavonoides, tanins i finalment el paràmetre ortohidroxifenols.

Aquestes 18 variables analítiques es van escollir per ser les més rellevants en quant a les característiques del producte final i alhora per ser les més descrites a la bibliografia a nivell de compostos fenòlics en vins blancs mitjançant tècniques espectrofotomètriques (McDonald *et al.*, 1998; Goldberg i Soleas, 1999; Kallithraka *et al.*, 2001; Rastija *et al.*, 2009; Soto *et al.*, 2011).

A continuació, a la taula 12, es presenta la mitjana, el màxim, el mínim i la desviació estàndard (sd) per a cada una de les variables analítiques de polifenols i color, pel conjunt de vins blancs analitzats, sense tenir en compte els factors: varietat i anyada.

En general, els valors obtinguts presentaven magnituds de l'ordre de les que s'han descrit a la literatura per altres autors com Soto *et al.* (2011). Al comparar els valors amb els de vins d'altres regions, Kallithraka *et al.* (2001) descriuen per a vins de Grècia, valors de compostos fenòlics totals (IFC) expressats en mg/L d'àcid gàl·lic de l'ordre de 354, com els valors trobats per McDonald *et al.* (1998) en vins elaborats a Espanya amb concentracions de 259 mg/L o bé els 200 mg/L dels vins procedents de Canadà (Goldberg i Soleas, 1999). És a dir, els valors trobats en aquesta tesi, 234 mg/L de mitjana per a la quantificació de compostos fenòlics global (IFC), s'ajusten als valors de les referències bibliogràfiques.

Taula 12. Concentració mitjana, màxima, mínima i desviació estàndard en polifenols i color pels vins blancs.

Variable	Nº mostres	Mitjana	Màxim	Mínim	Sd
A620 (u.a)	684	0.006	0.018	0.001	0.003
A520 (u.a)	684	0.029	0.261	0.001	0.008
A420 (u.a)	684	0.009	0.247	0.030	0.025
IC (u.a)	684	0.121	0.373	0.030	0.036
To	684	3.887	7.542	1.620	0.866
CFT (u.a)	684	7.034	13.530	4.135	1.379
IFC (mg/L)	684	234	448	114	45
I.Dmach (mg/L)	684	9	34	0	6
A320 (u.a)	684	34.05	66.13	10.36	14.94
L*	651	98.32	99.69	92.20	0.60
a*	651	-0.33	-1.80	1.0	0.37
b*	651	5.93	14.60	2.20	1.59
C*	651	5.95	14.60	14.60	1.60
H*	651	93.02	102.80	62.70	5.7
No Flav (mg/L)	581	238	417	106	55
Flav (mg/L)	581	37	309	3	41
Tanins (mg/L)	581	47	189	10	40
odiOH (mg/L)	581	41	196	13	14

A les següents taules (13 i 14) es mostren la mitjana, el màxim i el mínim, per cada un dels paràmetres de polifenols que es van quantificar per a cada tipus de vi, tenint en compte el factor varietat. La taula 13 correspon a les variables de polifenols i la taula 14 als paràmetres de color. Es pot comprovar que els vins blancs amb major concentració de compostos fenòlics totals (CFT) eren els de Chardonnay, amb una concentració mitjana de compostos fenòlics de 8.780 u.a, a continuació els de Sauvignon blanc i Xarel.lo amb una concentració mitjana de 7.610 i 7.211 u.a respectivament, els de Macabeu amb 6.582 ua i finalment els de Parellada

amb una concentració mitjana de 5.870 u.a. Quan la concentració global de compostos fenòlics s'expressava com a mg/L d'àcid gàl·lic segons la reacció de Folin-Ciocalteu (IFC), la tendència era la mateixa.

Alhora, aquest ordre de més a menys concentració es mantenia per la concentració de tanins, sent els vins de Chardonnay els que presentaven una concentració superior, 61 mg/L, seguit dels de Xarel·lo, 58 mg/L i 49mg/L i 48 mg/L respectivament pels vins de Macabeu i Sauvignon blanc i finalment els de Parellada amb 44 mg/L. En referència als compostos fenòlics no flavonoides (No Flav), les concentracions variaven des de 257mg/L pels vins de Chardonnay a 188 mg/L pels de Parellada.

Taula 13. Mitjana, màxim i mínim pels paràmetres de polifenols en vins blancs varietals.

		CFT (u.a)	IFC (mg/L)	Flav (mg/L)	No Flav (mg/L)	Tanins (mg/L)	odiOH (mg/L)	I.Dmach (mg/L)
Xa	Mitjana	7.211	224	22	224	43	40	9
	Màxim	11.938	353	63	317	281	80	34
	Mínim	4.135	143	0	114	10	13	0
Mac	Mitjana	6.582	214	23	215	29	41	7
	Màxim	9.161	349	77	280	66	50	15
	Mínim	4.491	170	0	157	14	24	2
Pa	Mitjana	5.870	201	25	188	39	36	10
	Màxim	7.450	255	47	253	59	61	15
	Mínim	5.108	136	0	124	12	18	0
Cha	Mitjana	8.780	267	24	257	46	51	10
	Màxim	13.530	448	90	357	283	95	30
	Mínim	4.434	114	0	106	8	15	0
Sb	Mitjana	7.610	234	21	218	33	32	6
	Màxim	11.230	371	50	294	257	55	18
	Mínim	4.941	134	0	150	10	13	0

Taula 14. Mitjana, màxim i mínim per les variables de color en vins blancs varietals.

		A620(u.a)	A520(u.a)	A420(u.a)	L*	a*	b*	H*	C*	IC(u.a)	To	A320(u.a)
Xa	Mitjana	0.007	0.026	0.089	97.93	-0.28	5.76	91.65	5.84	0.125	3.611	25.64
	Màxim	0.015	0.071	0.150	99.20	-1.20	9.90	100.3	9.90	0.224	6.141	50.95
	Mínim	0.001	0.008	0.043	96.70	0.70	3.10	78.70	3.10	0.051	2.100	10.36
Mac	Mitjana	0.005	0.024	0.069	98.63	-0.27	4.56	91.94	5.26	0.093	3.725	24.99
	Màxim	0.013	0.069	0.139	99.40	-1.2	5.80	100.2	9.90	0.128	5.966	55.24
	Mínim	0.002	0.005	0.030	97.20	0.6	2.20	74.20	2.20	0.036	2.286	13.60
Pa	Mitjana	0.004	0.020	0.084	98.75	-0.28	4.69	93.16	4.85	0.085	3.971	27.63
	Màxim	0.009	0.050	0.143	99.40	-0.80	5.80	99.80	9.30	0.102	6.275	42.91
	Mínim	0.001	0.001	0.052	98.00	0.30	3.40	85.20	3.40	0.061	2.697	14.92
Cha	Mitjana	0.009	0.033	0.119	97.76	-0.48	7.62	93.17	7.66	0.149	3.853	35.33
	Màxim	0.016	0.071	0.247	99.69	-1.8	12.60	102.8	14.60	0.266	7.542	66.13
	Mínim	0.001	0.008	0.051	95.20	0.7	3.40	77.50	3.40	0.014	2.267	10.52
Sb	Mitjana	0.008	0.031	0.100	98.30	-0.27	6.50	90.26	6.56	0.141	3.613	29.62
	Màxim	0.018	0.066	0.174	99.40	-1.40	11.10	100.0	11.00	0.223	6.137	55.30
	Mínim	0.001	0.009	0.056	96.20	1.0	4.70	62.70	3.70	0.067	1.620	13.12

Un dels principals problemes que pateixen els vins blancs és l'enfosquiment o *browning* en terminologia anglosaxona. Consisteix en l'aparició d'una tonalitat marronosa en el vi, i són molts els possibles compostos implicats en aquest fenomen. L'enfosquiment es pot produir mitjançant mecanismes enzimàtics o no. La via enzimàtica està regulada per enzims que catalitzen la hidroxilació dels monofenols a *orto*-difenois i l'oxidació d'aquests últims a *orto*-quinones. El paràmetre *o*-dihidroxifenols (*odiOH*) precisament mesura la concentració de *orto*-difenois i per tant la facilitat a la seva oxidació. Els vins de Chardonnay eren els que presenten els valors més elevats, i, per tant, són els que més fàcilment es poden oxidar, i en conseqüència són els que pateixen més aquest fenomen d'enfosquiment.

Altres consideracions a fer per als vins blancs són els paràmetres de color (taula 14). En concret les tres absorbàncies: A420 nm, A520 nm i A620 nm, i les coordenades colorimètriques del espai CIELAB. Tradicionalment el color dels vins s'expressava mitjançant la suma dels valors de les 3 absorbàncies, paràmetre denominat intensitat colorant (IC) (Glories, 1984). El valor de la absorbància a 420 nm indica indirectament la "quantitat" de pigments de color groc, a 520 nm els de color vermell i a 620 nm els de color blau. En l'actualitat, també s'està implantant el sistema de coordenades del color de la Comissió Internacional (CIE), CIELAB, que permet una mesura precisa de la percepció del color i on es tenen en compte diverses absorbàncies i la lluminositat (Bakker *et al.*, 1986).

En la taula 14 s'observa la mateixa tendència que en el contingut de polifenols. Els vins de Chardonnay eren els que presentaven valors més elevats de IC, de l'ordre d'un 40% més que els vins de Macabeu i de Parellada, que eren els que presentaven menys IC amb una mitjana de 0.093 u.a. i 0.085 u.a respectivament. En canvi per la magnitud L* de l'espai CIELAB el comportament era a l'inrevés, els vins de Parellada eren els que presentaven valors més elevats de lluminositat per ser els menys intensos en el color. Respecte a la tonalitat dels vins, no es trobaven diferències entre ells. Per als valors obtinguts en els paràmetres colorimètrics en el sistema CIELAB, es pot apreciar que els vins de Chardonnay eren els que presentaven els valors més elevats de la magnitud a* i la resta de vins varietals de Xarel.lo, Parellada, Macabeu i Sauvignon blanc, presentaven valors del mateix ordre.

A nivell de significació estadística, el que es va fer en primer lloc, es comprovar si alguna de les variables de polifenols i color per si soles, podien discriminar entre els vins blancs en funció de la varietat emprada durant l'elaboració. Per això, es van tractar individualment cada una de les variables de compostos fenòlics analitzades, mitjançant un estudi univariant.

Per a fer aquest estudi, es van realitzar els diagrames de caixa (*Box-Whisker*) per cada un dels compostos fenòlics estudiats (figures 13 a 18). El gràfic divideix les dades en quatre zones d'igual freqüència. Les dues zones centrals contenen el 50% del total de la població, mentre que els dos altres extrems representats pels dos segments verticals, representen respectivament el 25% del total de la població i la línia horitzontal representa la mitjana. Si alguna variable presenta mitjanes dels grups que són diferents i la variabilitat és petita, llavors es pot considerar que aquesta variable serà important alhora de discriminar entre els grups

Es pot comprovar en les figures, 13 a 18, que hi ha diferències en el valor de la mitjana segons la varietat que es va fer servir durant l'elaboració dels vins, però els intervals de concentració per a les diferents variables de polifenols es superposaven i per tant, a la vista dels resultats, es va concloure que cap dels compostos fenòlics i paràmetres de color analitzats permetien una discriminació entre vins blancs segons la varietat.

Com cap de les variables per si sola era capaç de diferenciar-se entre varietats, es va aplicar a les dades obtingudes les tècniques d'anàlisi multivariant, amb l'objectiu d'estudiar si era possible a partir de la combinació de les diferents variables de polifenols, classificar aquests vins en base a l'origen varietal (apartat 4.3).

Figura 13. Diagrames de caixa pels paràmetres A420, A520 i A620 nm en vins blancs.

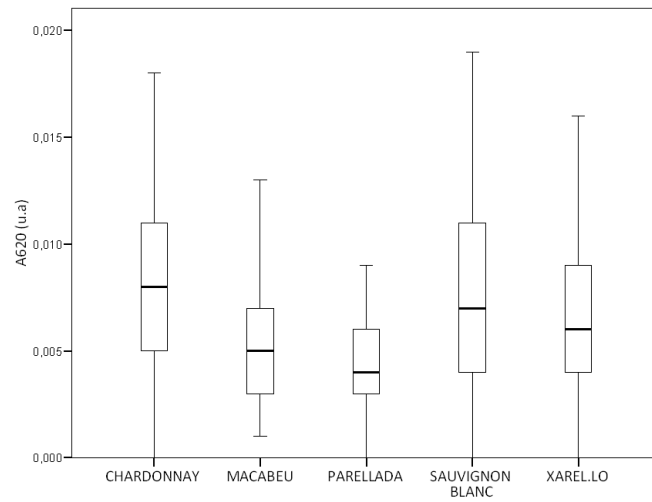
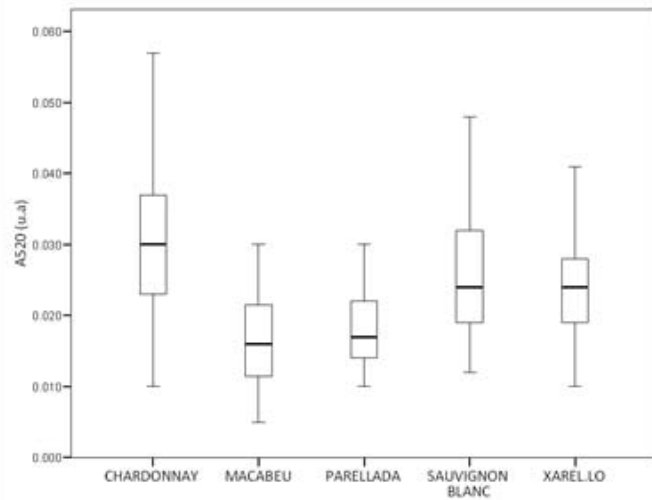
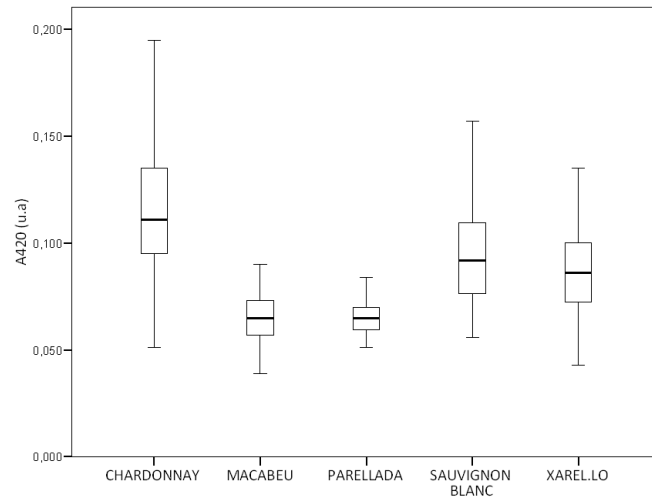


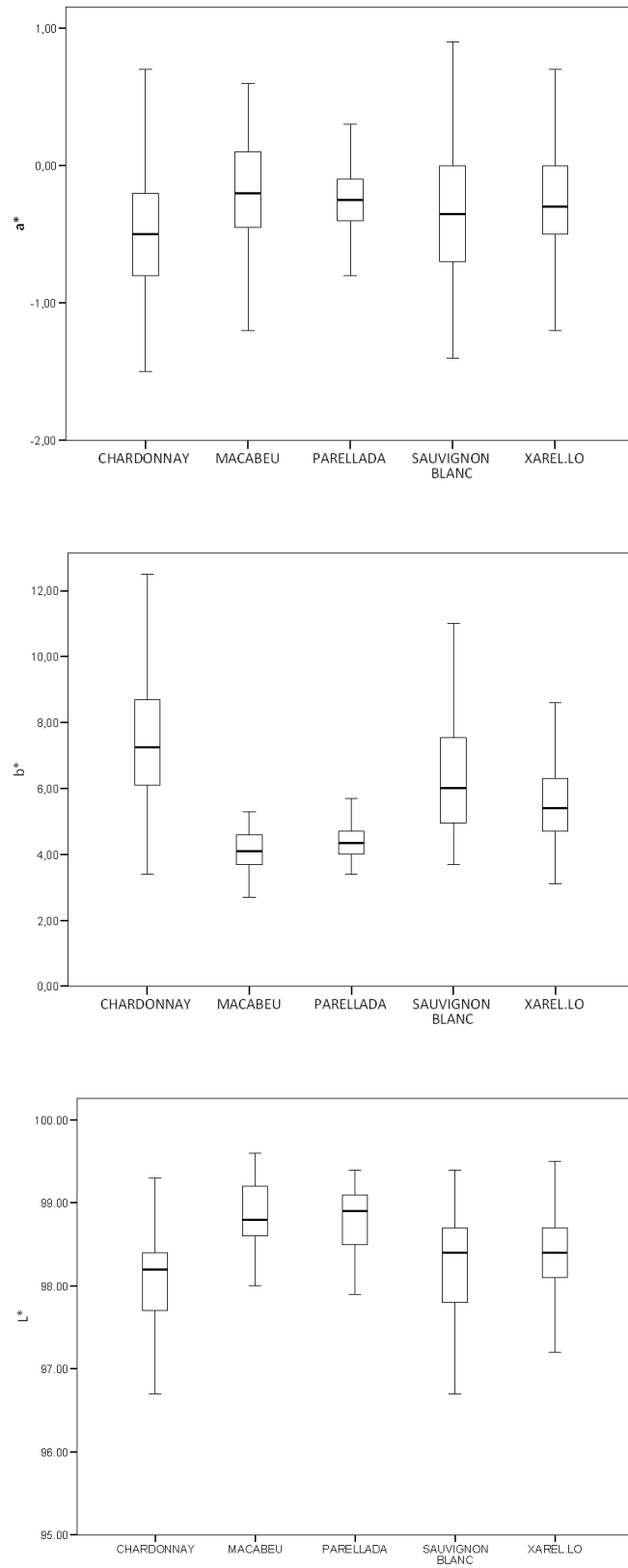
Figura 14. Diagrames de caixa pels paràmetres a^* , b^* i L^* en vins blancs.

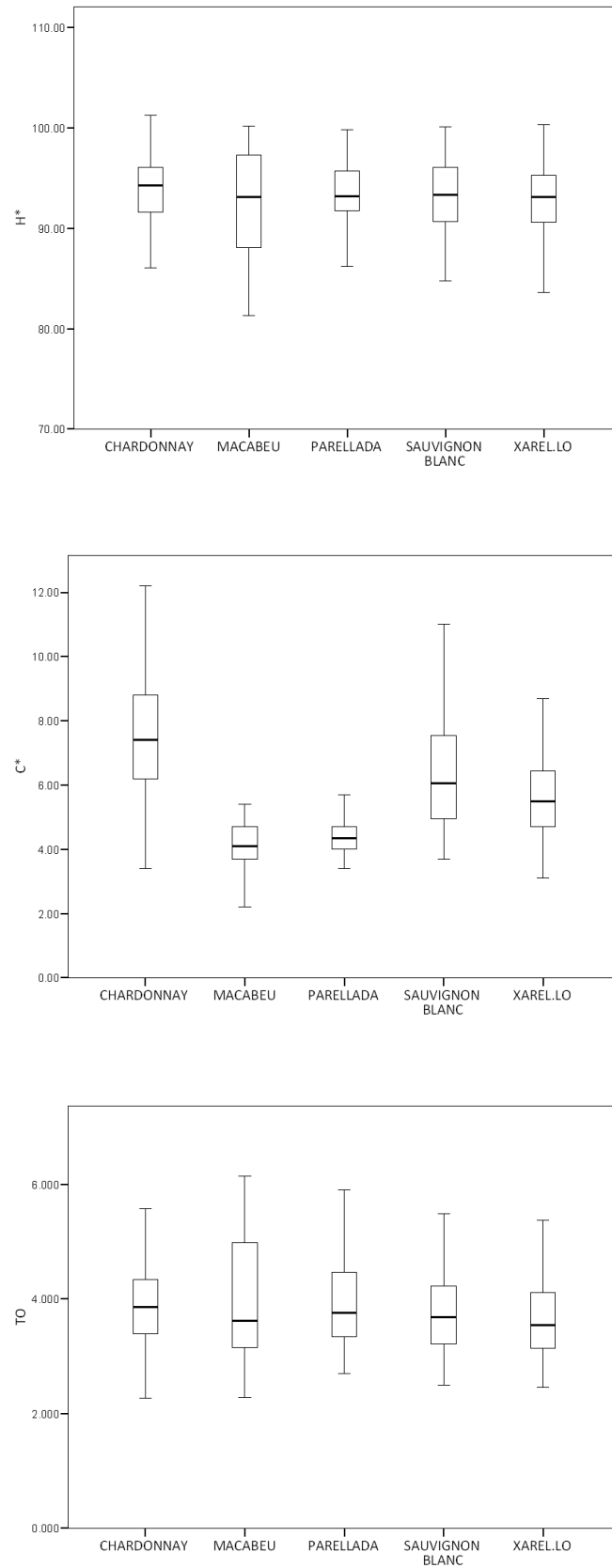
Figura 15. Diagrames de caixa pels paràmetres H*, C* i to en vins blancs.

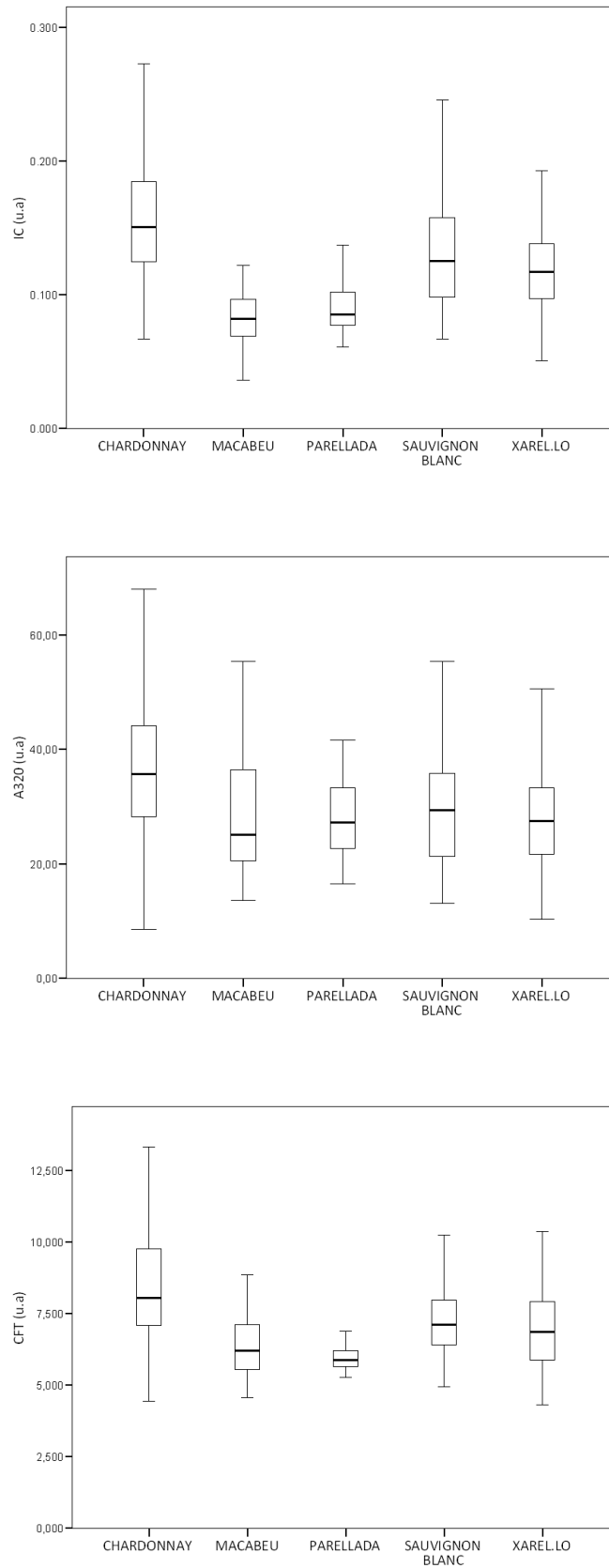
Figura 16. Diagrames de caixa pels paràmetres IC, A320 i CFT en vins blancs.

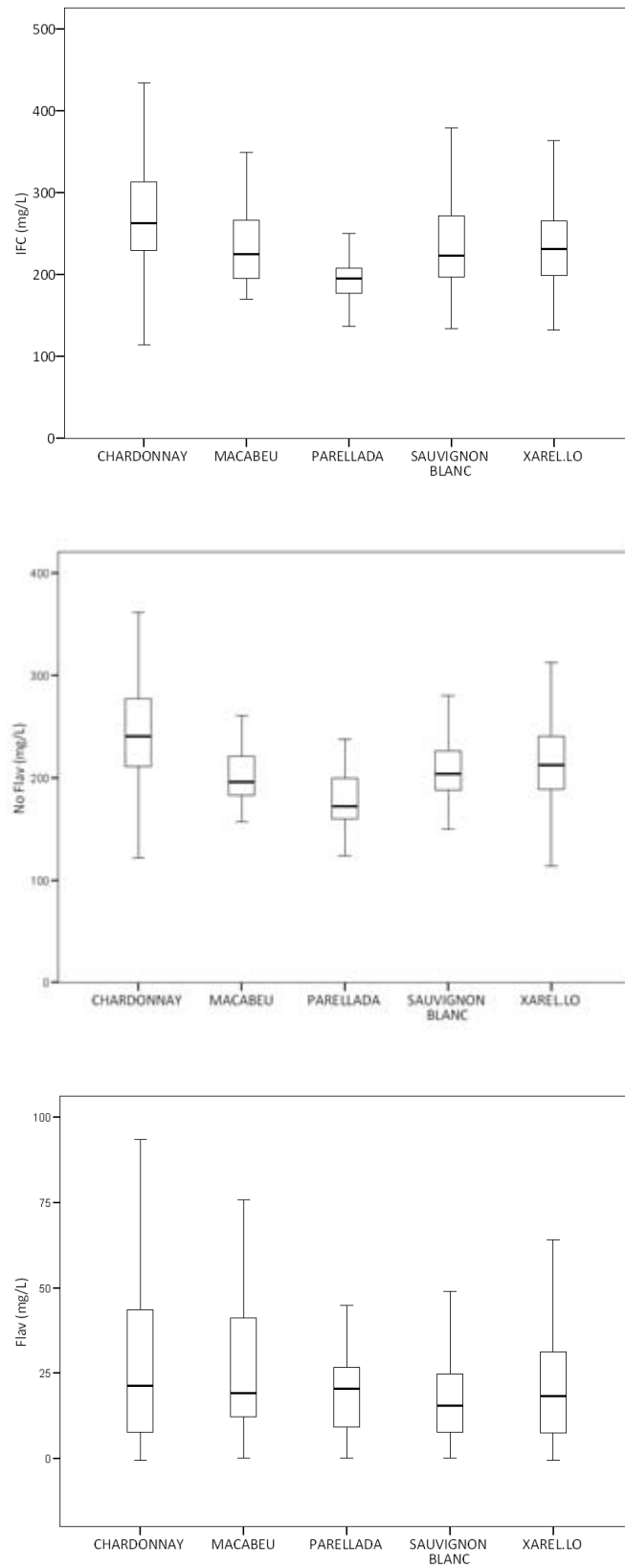
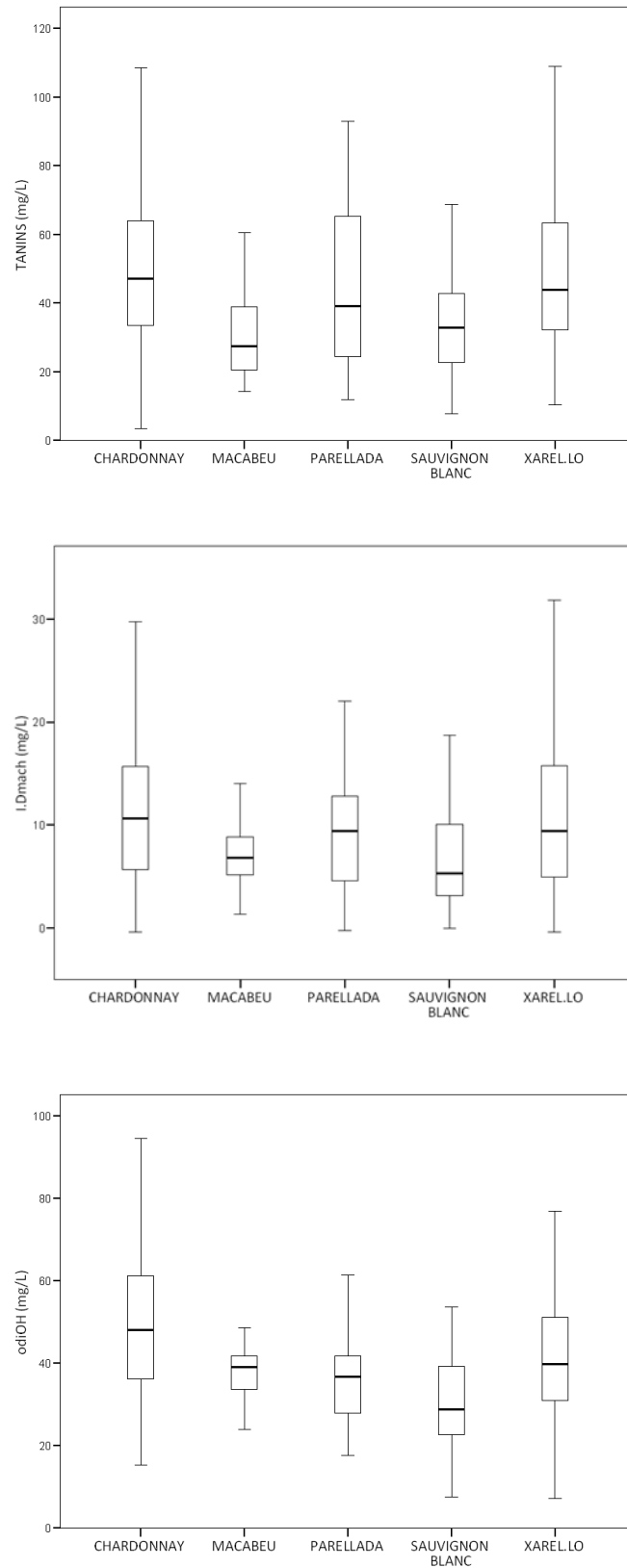
Figura 17. Diagrammes de caixa pels paràmetres IFC, No Flav i Flav en vins blancs.

Figura 18. Diagrames de caixa pels paràmetres Tanins, I.Dmach i odiOH en vins blancs.



4.2 CARACTERITZACIÓ FENÒLICA DELS VINS NEGRES VARIETALS

Per als vins negres, la base de dades es va construir a partir de 866 mostres en total, procedents de 7 anyades (2000 al 2006) i per a tres tipus de vins varietals de les següents varietats: Merlot (Mt), Cabernet Sauvignon (Cs) i Ull de Llebre (Te) (taula 15).

Com en el cas dels vins blancs, en els vins negres les dues primeres campanyes, la caracterització es va fer en base als següents paràmetres: A420, A520 i A620 nm, Intensitat colorant (IC), Tonalitat (To), CFT, antocians totals i lliures (AntT i AntLI respectivament), Tanins, hidroxicinamats (A320) i els índexs de dmach (I.Dmach), de gelatina (I.Gelatina), de HCl (I.HCl) i d'etanol (I.Etanol). A més, durant la campanya del 2001, es va ampliar la caracterització amb les coordenades de l'espai CIELAB i finalment en les darreres campanyes, a partir del 2002, es va completar l'anàlisi dels vins amb les següents famílies de compostos: flavonoides i no flavonoides (Flav i No Flav respectivament) i o-dihidroxifenols (odiOH).

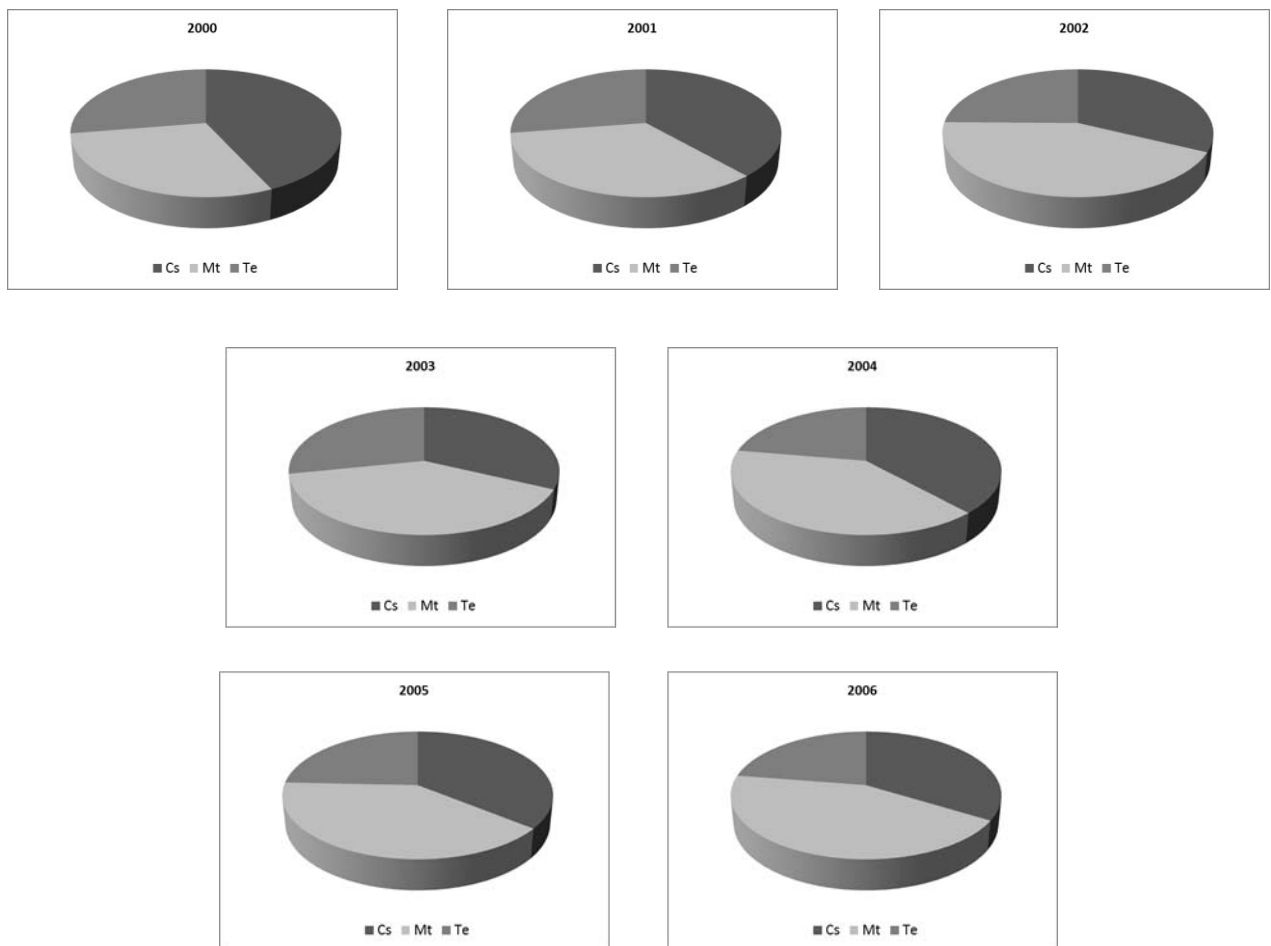
Taula 15. Nombre de mostres de vins negres segons varietat i anyada.

<i>Any</i>	Mt	CS	Te	<i>Total</i>
2000	17	25	16	58
2001	31	35	25	91
2002	52	39	30	121
2003	52	42	37	131
2004	62	60	35	157
2005	59	53	36	148
2006	70	54	36	160
<i>Total</i>	343	308	215	866

Tenint en compte les dades estadístiques de la DO Penedès, en referència a la plantació de vinya, les varietats negres amb més hectàrees inscrites eren, a data 1 d'agost de 2013: Merlot 1543,29 ha, Cabernet Sauvignon 934.27 ha, Ull de Llebre 886.61 ha, Pinot Noir 224.65 ha, Syrah 148.68 ha, Samsó 107,34 ha.

Per tant, les varietats majoritàries en la DO Penedès eren: Mt, CS i Te i conseqüentment són les que es van escollir per a l'estudi de caracterització fenòlica. Pel que fa als anys estudiats, les proporcions relatives de vins varietals per a cada varietat es pot veure en el gràfic de la figura 19.

Figura 19. Distribució percentual dels vins negres segons varietat en les diferents anyades.



Les proporcions relatives entre varietats a nivell de superfície no tenen perquè mantenir-se a nivell de vins varietals elaborats. S'ha de tenir en compte, que molts dels vins produïts per la DO Penedès eren cupatges de diferents varietats i que no es van incloure en aquest estudi. El que sí que es pot observar en la figura 19, és que majoritàriament els vins varietals eren de Merlot o Cabernet Sauvignon.

A continuació, a la taula 16, es mostra per a cada variable analítica de polifenols i de color, la mitjana, el màxim, el mínim i la desviació estàndard pel conjunt dels 886 vins negres analitzats, independentment del factor varietat o anyada.

En relació amb la mitjana del conjunt de vins, el contingut total de compostos fenòlics (CFT) estava en el rang dels valors observats per autors com Soto *et al.* (2011) on descriuen per a 155 vins negres de diferents DO d'Espanya una mitjana de concentració de compostos fenòlics totals de 50.1 u.a. i també en la concentració de tanins entre 1000 i 5000 mg/L.

Pel grau de polimerització dels tanins, expressat amb l'índex de HCl (I.HCl), aquest valor varia usualment entre 10% i 25% per vins de cria (Zamora i Marin, 2003). En el cas dels vins analitzats (taula 16), els resultats eren més elevats, de l'ordre de 40%, indicant que eren vins joves.

En referència al % de tanins combinats amb sucres, expressats mitjançant l'índex etanol (I.Etanol) va ser molt similar en totes les mostres de vins negres analitzades i també de l'ordre (8%), dels descrits per Soto *et al.* (2011). Aquests investigadors també quantificaven una concentració mitjana d'antocians totals (antT) de 433 mg/L, de l'ordre dels valors trobats en aquest estudi. Les coordenades del espai CIELAB també eren del mateix rang que els valors trobats pels mateixos autors.

Taula 16. Concentració mitjana, màxima, mínima i desviació estàndard en polifenols i color pels vins negres.

Variable	Nº mostres	Mitjana	Màxim	Mínim	Sd
A620 (u.a)	866	1.460	2.973	0.558	0.377
A520 (u.a)	866	7.297	13.430	2.513	1.875
A420 (u.a)	866	4.300	7.312	2.033	0.919
IC (u.a)	866	13.058	24.739	5.011	3.057
To	866	1.468	1.049	0.430	0.085
CFT (u.a)	866	57.987	100.00	21.28	12.224
IFC (mg/L)	866	2213	3797	1054	430
I.Dmach (mg/L)	866	489	1292	0.642	192
L*	808	11.38	30.88	9.60	3.787
a*	808	42.06	58.00	28.30	5.037
b*	808	19.40	37.00	7.80	6.221
C*	808	46.23	77.60	0.10	7.287
H*	808	24.08	50.66	0.25	4.557
No Flav (mg/L)	717	383	588	133	78
Flav (mg/L)	717	1829	3289	756	441
Tanins (mg/L)	866	2515	5552	571	928
odiOH (mg/L)	717	952	1830	111	279
I.Gelatina (%)	866	67	97	34	12
I.HCl (%)	866	42	81	0	20
I.Etanol (%)	866	14	97	0	10
A320 (u.a)	866	168.03	301.44	81.35	51.89
AntLI (mg/L)	866	228	558	3	109
AntT (mg/L)	866	336	729	71	100

En comparar els valors de IFC amb els trobats a la bibliografia per a vins negres d'altres regions, Granato *et al.* (2011) analitzaven vins del Brasil i observaven valors de compostos fenòlics entre 1041 i 1958 mg/L d'àcid gàl.lic. En canvi per a vins grecs, Kallithraka *et al.* (2011) trobaven valors entre 622 i 3200 mg/L. Li *et al.* (2009) detectaven per a vins de la Xina, valors entre 1402 i 3130 mg/L. A Itàlia, Minussini *et al.* (2003) observaven nivells entre 3314 i 4177 mg/L, nivells molt superiors als de la tesi, mentre que per Paixao *et al.* (2007) els valors eren inferiors entre 1724 i 1936 mg/L. Lopez-Vélez, *et al.* (2003) per a de vins d'Espanya determinaven un rang de variació del contingut en polifenols similar als resultats de la taula 16, entre 1848 i 2315 mg/L.

A les taules 17 i 18, es presenten la mitjana, el màxim i el mínim per les variables de color i de polifenols per a cada tipus de vi negre varietal. En relació a les característiques cromàtiques, els vins produïts a partir de Cabernet Sauvignon o Merlot, presentaven una intensitat de color (IC) més elevada que els obtinguts a partir de Ull de Llebre. Els valors concorden amb els publicats per Ribéreau-Gayon, *et al.*, (2003) i es troben dins el rang descrit per aquets autors.

Els valors també es correlacionen amb els publicats per autors com Arozarena *et al.* (2000). En el seu treball amb vins de dues regions (Aragó i Navarra) i de 7 varietats diferents, entre les quals vins de Merlot, Cabernet Sauvignon i Ull de Llebre, publicaven resultats de paràmetres de polifenols totals (IFC), antocians totals (AntT), i els corresponents paràmetres de color: intensitat (IC) i tonalitat (to) del mateix ordre que els trobats en aquest treball (taula 17). En aquest estudi, els autors també indicaven que els vins de Ull de Llebre es caracteritzaven per presentar valors inferiors per aquestes variables, com els que es presenten els vins negres de la DO Penedès analitzats.

Al igual que en els vins blancs (apartat 4.1) també es va realitzar l'estudi univariant per veure si alguna variable per si sola era capaç de discriminar els vins negres en funció de l'origen varietal. En les figures de la 20 a la 27 es mostren els corresponents gràfics de Box-Whisker (diagrames de caixa).

Taula 17. Mitjana, màxim i mínim per les variables de colors segons la varietat per a vins negres.

		A620 (u.a)	A520 (u.a)	A420 (u.a)	L*	a*	b*	H*	C*	IC (u.a)	To	A320 (u.a)
Mt	Mitjana	1.607	8.135	4.624	10.92	40.83	16.34	23.07	44.68	14.371	0.583	164.47
	Màxim	2.603	13.430	7.206	30.88	57.03	35.00	42.90	77.61	23.422	1.041	295.61
	Mínim	0.558	2.708	2.033	10.73	30.10	10.03	13.52	0.1	5.623	0.430	87.722
CS	Mitjana	1.673	8.119	4.847	9.94	38.61	18.16	21.74	43.64	14.631	2.985	174.79
	Màxim	2.973	12.730	7.312	20.68	55.73	32.44	50.66	70.13	24.739	1.073	301.44
	Mínim	0.720	2.597	2.770	9.60	28.32	7.83	13.63	9.721	5.773	0.443	81.358
Te	Mitjana	1.233	5.871	3.579	14.12	44.25	22.65	26.33	49.56	10.687	0.621	161.33
	Màxim	2.182	10.138	5.954	23.03	58.75	37.06	34.80	75.12	17.807	1.049	267.38
	Mínim	0.692	2.513	2.061	12.50	31.58	11.00	0.25	1.584	5.011	0.470	90.311

Taula 18. Mitjana, màxim i mínim per les variables de polifenols per a vins negres.

		CFT (u.a)	IFC (mg/L)	Flav (mg/L)	No Flav (mg/L)	AntT (mg/L)	AntLI (mg/L)	OdiOH (mg/L)	I.Dmach (mg/L)	I.Gelatina (%)	I.HCl (%)	I.Etanol (%)	Tanins (mg/L)
Mt	Mitjana	60.922	2258	1870	418	351	228	1006	416	64	40	15	2513
	Màxim	95.98	3644	3289	588	668	525	1758	1292	95	80	54	5202
	Mínim	21.289	1054	756	237	86	3	191	0.7	35	0	0	571
CS	Mitjana	62.364	2370	2002	392	380	261	1061	426	66	41	13	2769
	Màxim	100.01	3797	3255	577	729	558	1830	1092	97	77	97	5552
	Mínim	28.897	1164	910	240	103	7	311	0.6	43	0.6	0	828
Te	Mitjana	52.362	2022	1735	345	308	229	856	343	69	44	17	2456
	Màxim	77.05	3375	2902	557	537	479	1458	967	89	81	71	4790
	Mínim	25.223	1098	958	133	71	8	204	0.8	34	0	0	651

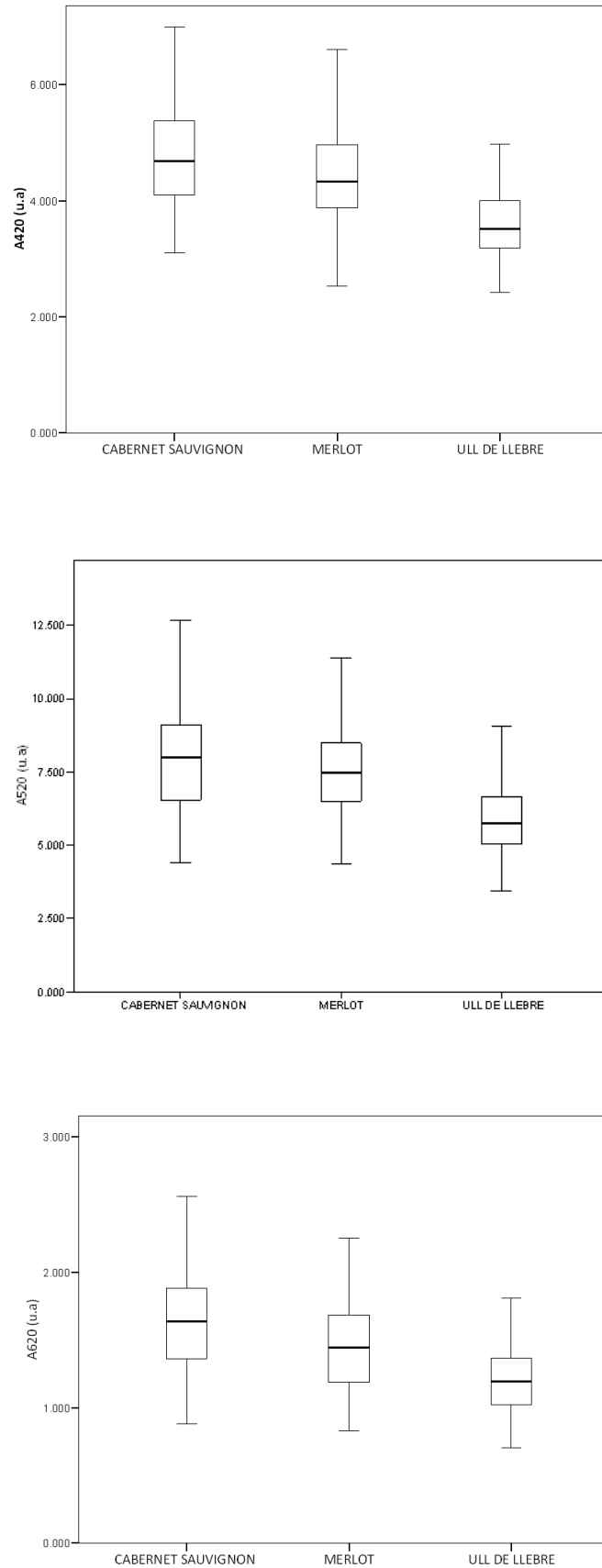
Figura 20. Diagrames de caixa pels paràmetres 420 nm, 520 nm i 620 nm en vins negres.

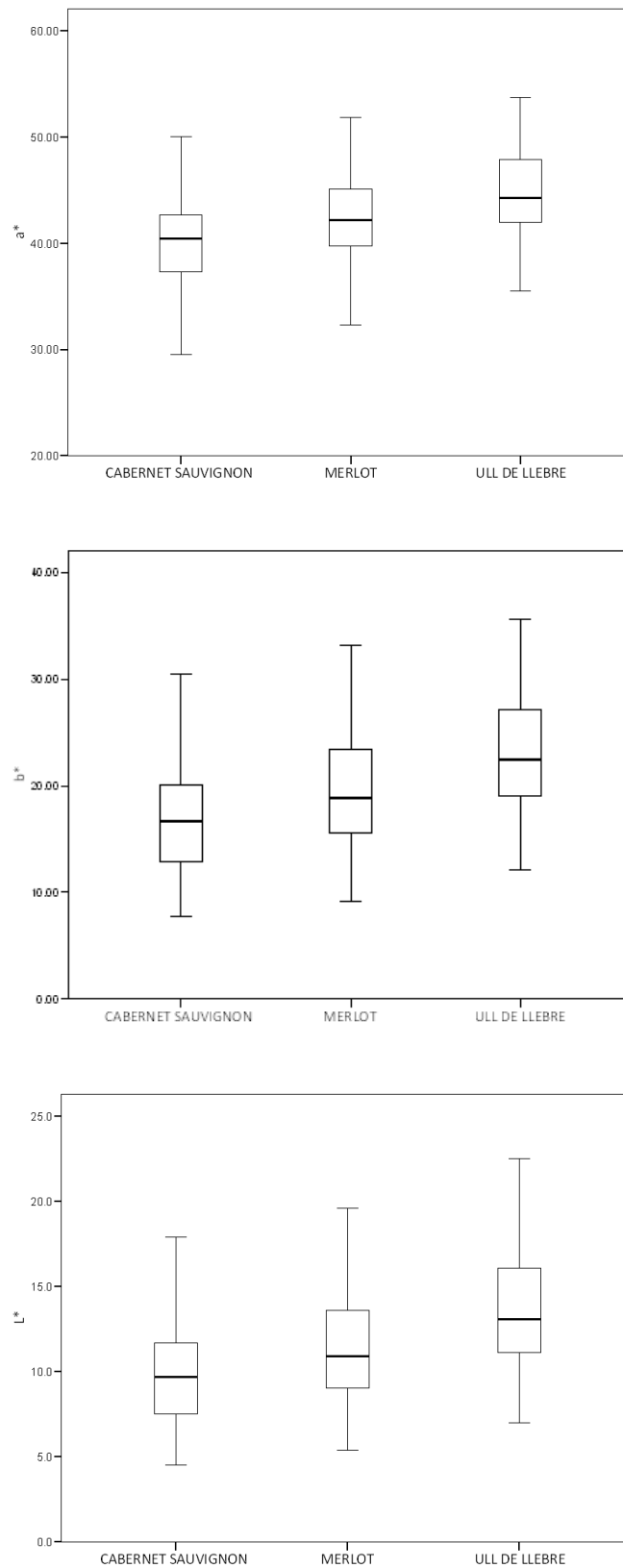
Figura 21. Diagrames de caixa pels paràmetres, a^* , b^* i L^* en vins negres.

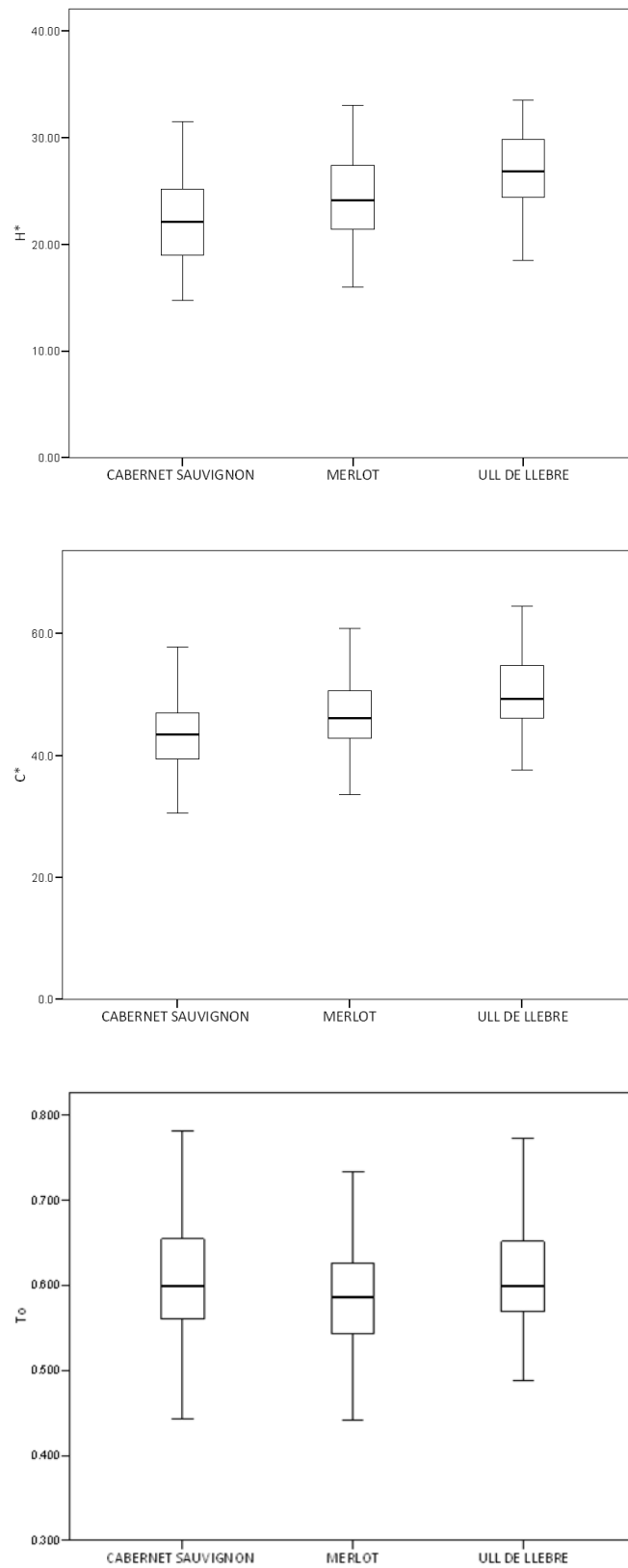
Figura 22. Diagrames de caixa pels paràmetres H^* , C^* i t_o en vins negres.

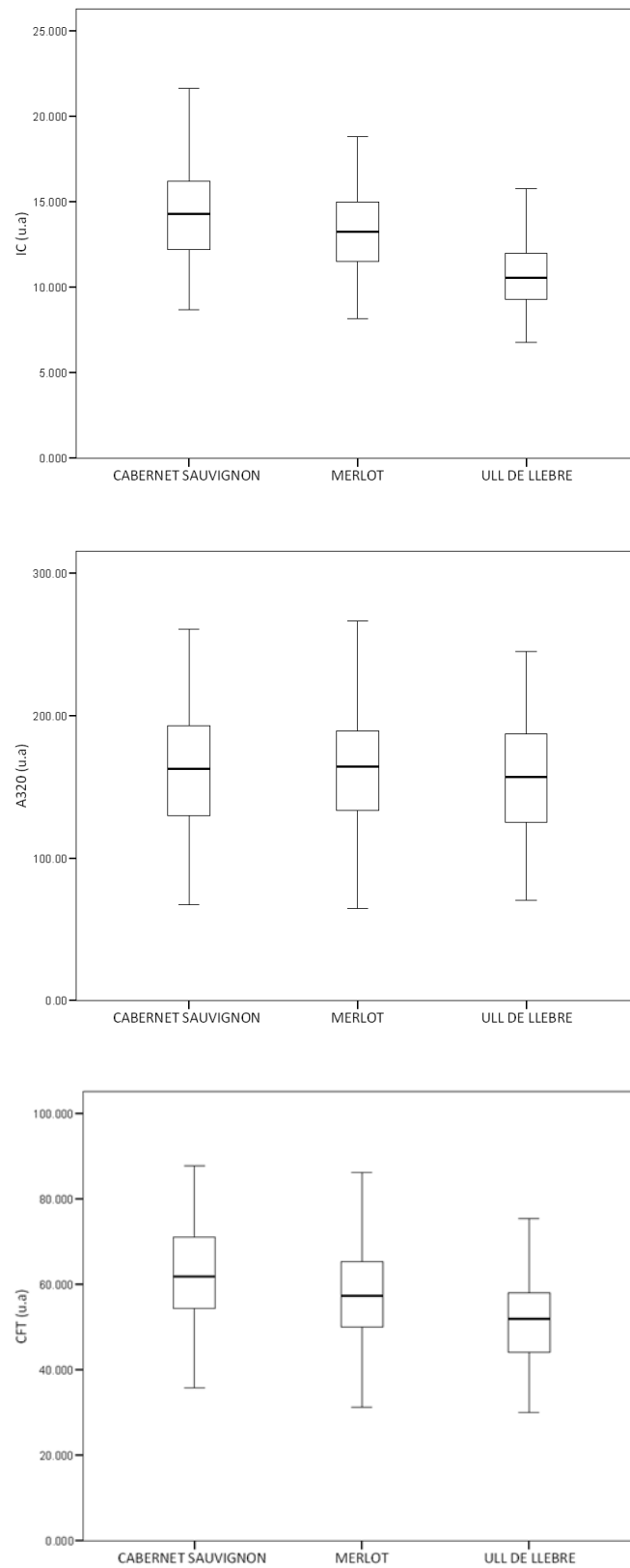
Figura 23. Diagrames de caixa pels paràmetres IC, A320 i CFT en vins negres.

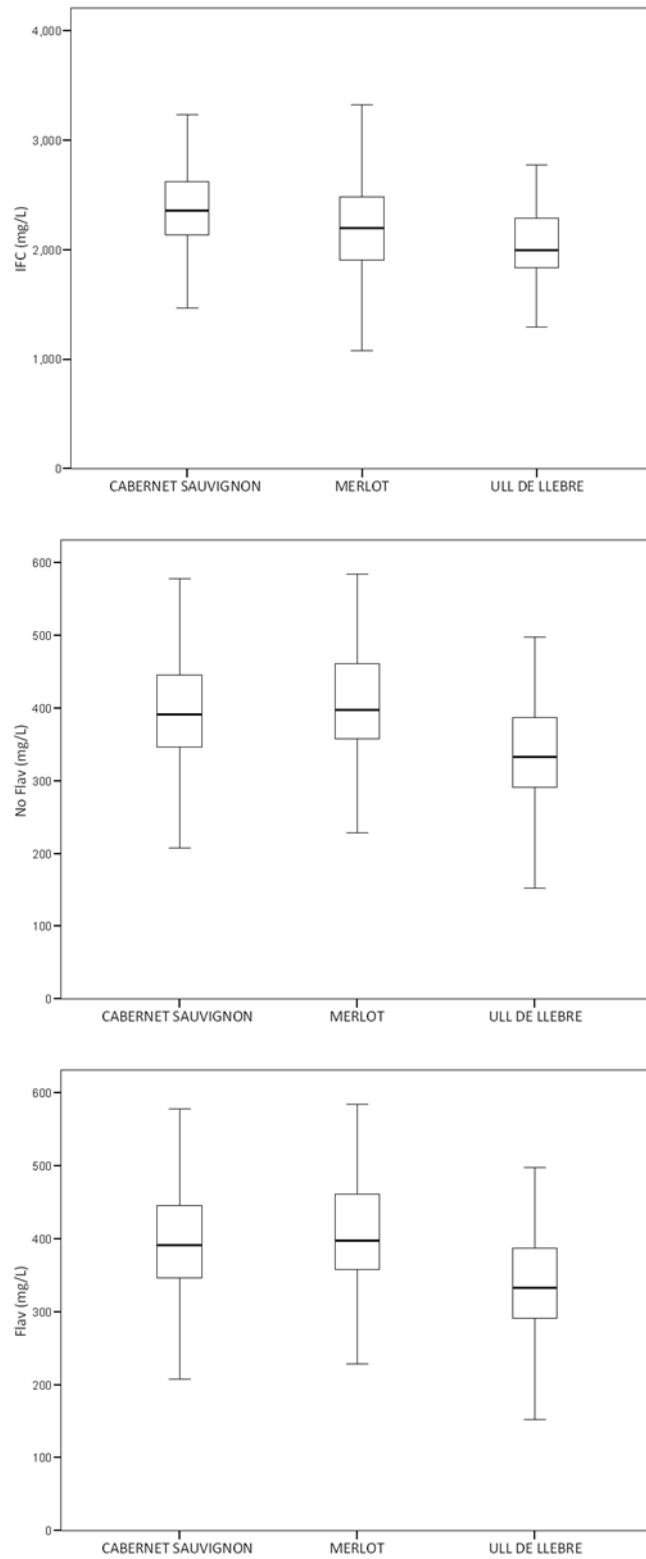
Figura 24. Diagrames de caixa pels paràmetres IFC, No Flav i Flav en vins negres.

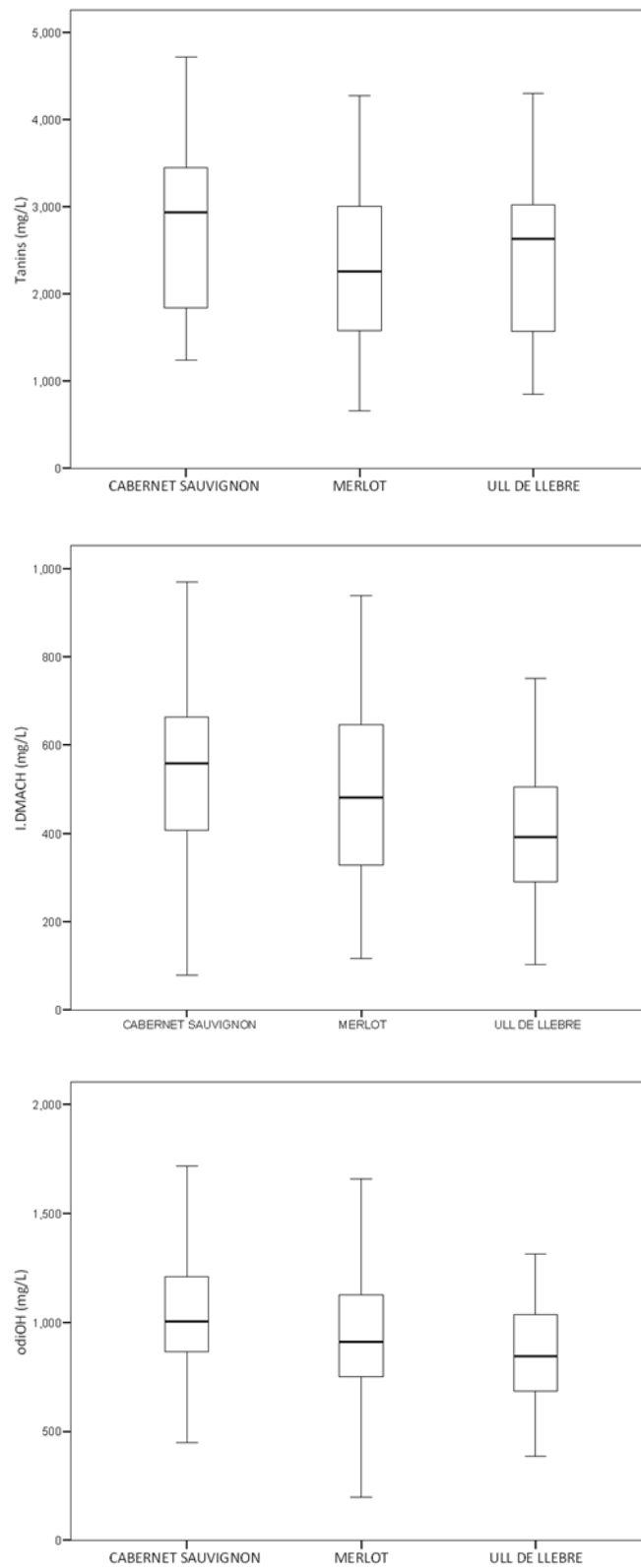
Figura 25. Diagrames de caixa pels paràmetres Tanins, I.Dmach i odiOH en vins negres.

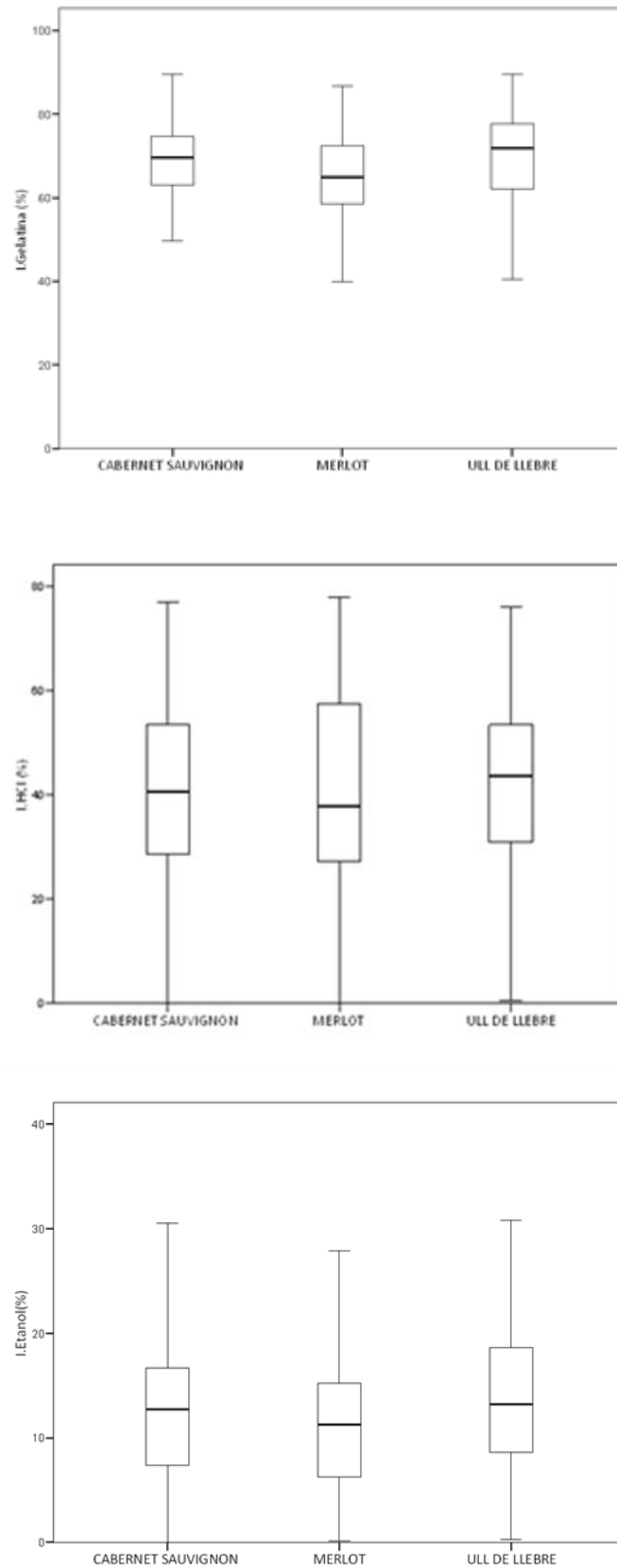
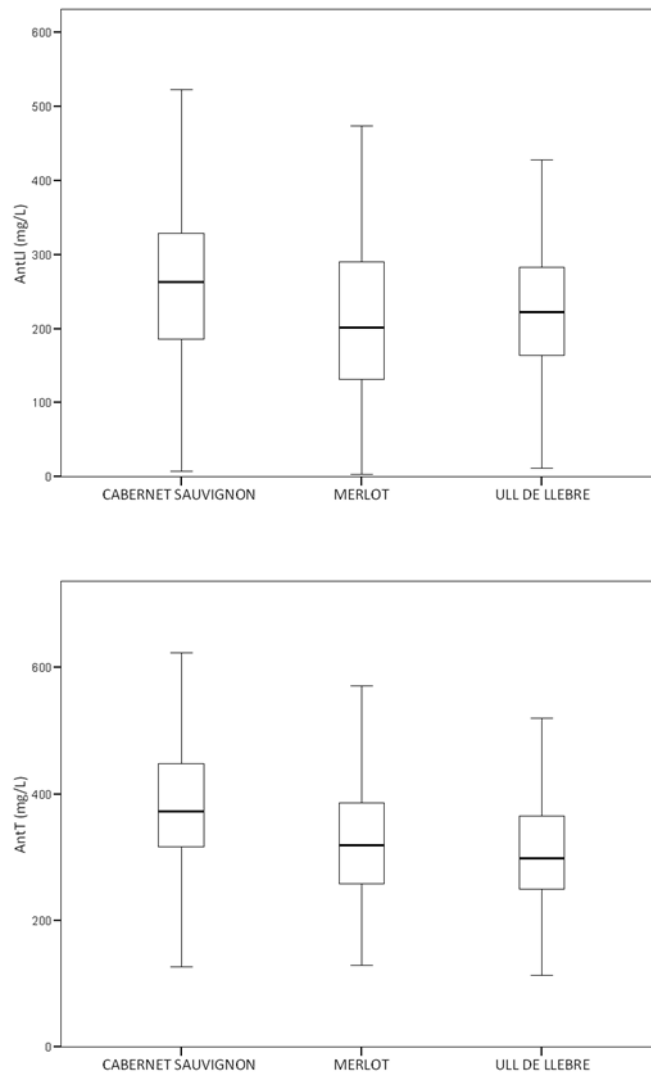
Figura 26. Diagrames de caixa pels paràmetres I.Gelatina, I.HCl i I.Etanol en vins negres.

Figura 27. Diagrammes de caixa pels paràmetres AntL i AntT en vins negres.

Es pot comprovar en els gràfics de les figures (20 a 27) que tot i les diferències entre la mitjana, els intervals de concentració obtinguts es superposen i per tant, cap dels paràmetres de polifenols i de color constituïa un factor discriminant per si sol.

Com es pot observar dels valors de les taules 17 i 18, i de les figures 20 a 27, a l'analitzar els paràmetres fenòlics generals (CFT i IFC), els vins de Cs i Mt presentaven una major riquesa fenòlica que els de Te. Aquesta tendència es confirmava principalment en els nivells de compostos flavonoides (Flav), no flavonoides (No Flav), tanins i antocians totals (AntT). En canvi, la concentració mitjana d'antocians lliures ha estat lleugerament superior en els vins de Te que en els de Mt.

L'índex de gelatina (I.Gelatina) també ha estat superior en els vins de Te que en els vins de Cs i Mt. Respecte a la concentració de tanins, no s'observaven diferències a nivell de concentració mitjana entre Cs i Te, però en canvi, els vins de Mt presentaven una concentració mitjana inferior. El valor del índex de HCl (I.HCl) en els diferents tipus de vins era similars.

Respecte als paràmetres de color, tot i que hi havia solapament de rangs, s'observava un valor de IC superior pels vins de Cs i Mt, acompanyat per un menor valor de L* i b*, indicant un color més intens d'aquests vins, que alhora corrobora els majors valors d'absorbàncies a A520 nm (component vermella) i A620 nm (component blava). En referència al contingut de hidroxicinamats (A320) i o-dihidroxifenols (odiOH) no presentaven diferències a nivell varietal. En canvi en els vins blancs varietals aquestes dues variables si que es distingien a nivell de concentració mitjana, tot i ser molt gran la dispersió dels valors.

Els valors observats en les taules 17 i 18, i els gràfics de les figures 20 al 27, per als diferents paràmetres que es van analitzar per caracteritzar els vins, han estat molt similar als descrits en la literatura per molts autors. Fanzone *et al.* (2011) per a vins argentins observaven un nivell de compostos fenòlics totals (IFC) del mateix ordre i amb la mateixa tendència, els vins de Cs i Mt presentaven un contingut lleugerament superior als de Te. També en el mateix article, trobaven valors del índex de gelatina (I.Gelatina) superiors pel Te que pels altres vins. També a nivell de paràmetres de color, presentaven la mateixa tendència, sent els vins de Te els de menor intensitat de color.

En el mateix article, observaven valors de L* (Iluminositat) que eren el doble dels valors trobats en aquest estudi (taula 17), però la tendència es mantenia en el fet que els vins de Te eren els que presentaven major valor. Finalment, els autors tampoc trobaven diferències significatives entre els vins varietals en funció dels paràmetres analitzats.

Autors espanyols com Monagas *et al.* (2005) també observaven nivells de compostos fenòlics del de l'ordre dels vins negres de la DO Penedès. Tenint en compte tots aquests resultats, es poden distingir dos grups de vins varietals: els de Cabernet Sauvignon i els de Merlot, ambdues varietats de baies petites i amb un contingut de polifenols i antocians elevat i en l'altre grup els vins d'Ull de Llebre elaborats amb una varietat de raïm de baies de mida mitjana a gran, i amb concentracions inferiors de compostos fenòlics en general.

Com en els vins blancs, en el cas dels vins negres, tampoc cap de les variables mesurades per si sola permetia discriminar entre varietats, i per tant es va aplicar l'anàlisi discriminant amb l'objectiu d'examinar quin grup de variables de compostos fenòlics i de color podien discriminar els vins negres segons l'origen varietal (apartat 4.4).

4.3 ESTUDI DEL FACTOR VARIETAT. ANÀLISI DISCRIMINANT EN VINS BLANCS.

Com ja s'ha vist a l'apartat 4.1, cap de les 18 variables de polifenols i color analitzades, de manera individual va ser capaç de diferenciar vins blancs varietals, i per tant, es van aplicar les tècniques d'anàlisi multivariant.

L'anàlisi discriminant busca conèixer quines variables contribueixen més a la diferenciació de grups. Es pot donar la situació que les diferències més importants entre els grups no es trobin en cap de les variables de forma individual, sinó en una combinació d'aquestes. L'anàlisi discriminant permet també una reducció de les variables necessàries per classificar els grups i alhora també permet assignar a un grup una mostra desconeguda.

4.3.1 ESTUDI DEL FACTOR VARIETAT. ANÀLISI DISCRIMINANT EN VINS BLANCS. ANYADES DEL 2002 AL 2006.

La base de dades que es va fer servir per a aplicar l'anàlisi discriminant estava formada per un total de 581 mostres de vins blancs varietals de Macabeu, Parellada, Sauvignon blanc, Xarel.lo i Chardonnay de les anyades 2002 al 2006. Per a cada tipus de vi varietal el nombre de mostres va ser el següent: Mac (27), Pa (37), Sb (63), Xa (223) i Cha (231).

Es va escollir aquest interval d'anys donat que la caracterització físico-química era més amplia. En total es van analitzar per cada un dels vins els següents paràmetres: CFT, IFC, A320, I.Dmach, Tanins, No Flav, odiOH, les coordenades CIELAB (a^* , b^* i L^*) i les absorbències a 420, 520 i 620 nm. La resta de coordenades de l'espai CIELAB (C^* i H^*) no es van introduir en el model, ja que el seu valor s'obtenia a partir de les altres, i per tant al estar relacionades no aportaven informació.

Pel mateix motiu no es van fer servir tampoc la intensitat colorant, la tonalitat i la concentració en flavonoides (Flav) que s'obtenia a partir del contingut en compostos fenòlics totals (IFC) i el contingut en no flavonoides (No Flav).

Per aplicar l'anàlisi discriminant en aquest i en els següents apartats, es va assumir que les variables seguien una distribució normal i que les matrius de variància-covariància dels grups eren iguals. Per suposar aquesta igualtat de les matrius es va realitzar la prova M de Box. El p-valor de 0, impedeix acceptar la hipòtesi nul·la de igualtat de covariància dels grups (taula 19).

Taula 19. Prova M de Box vins blancs factor varietat

M de Box		307,180
F	Aprox.	4,845
	gl1	60
	gl2	19041,479
	p-valor (significació)	0.000

Per eliminar les variables no significatives i que no contribuïen a la capacitat total per discriminar entre els grups, es va fer servir la metodologia stepwise que permet seleccionar les millors variables segons els criteris del estadístic F establerts per el programa SPSS. De les 13 variables introduïdes, mitjançant 5 etapes, es van seleccionar les següents: A520, A420, CFT, A320 i l.Dmach.

Amb aquestes 5 etapes, el valor de λ de Wilks va prendre valors progressivament inferiors, de 0.918 a 0.621. Valors de λ de Wilks pròxims a 0 indiquen que les variables presenten poder discriminant elevat.

La primera funció discriminant (FD1), de les quatre que es van obtenir, explicava fins un 81.8% de la variància total observada i amb una correlació canònica baixa ($r=0.574$). El valor del coeficient de la correlació canònica mesura el poder discriminant de la funció. Pren valors entre 0 i 1, valors propers a 1 indiquen major capacitat discriminatòria de la funció. Aquesta funció estava molt relacionada amb les següents variables: A420 en positiu i A520 en negatiu. La segona funció discriminant (FD2) explicava un 11.6% de la variància total, i presentava una correlació més baixa ($r=0.255$). En aquest cas estava positivament correlacionada amb l'l.Dmach i en negatiu amb la variable A320.

En la taula següent es presenten els valors del percentatge de variància total, la correlació canònica i els autovalors per les dues primeres funcions discriminants. L'autovalor pren valors entre 0 i 1, valors propers a 1 assenyalen més capacitat explicativa de la funció.

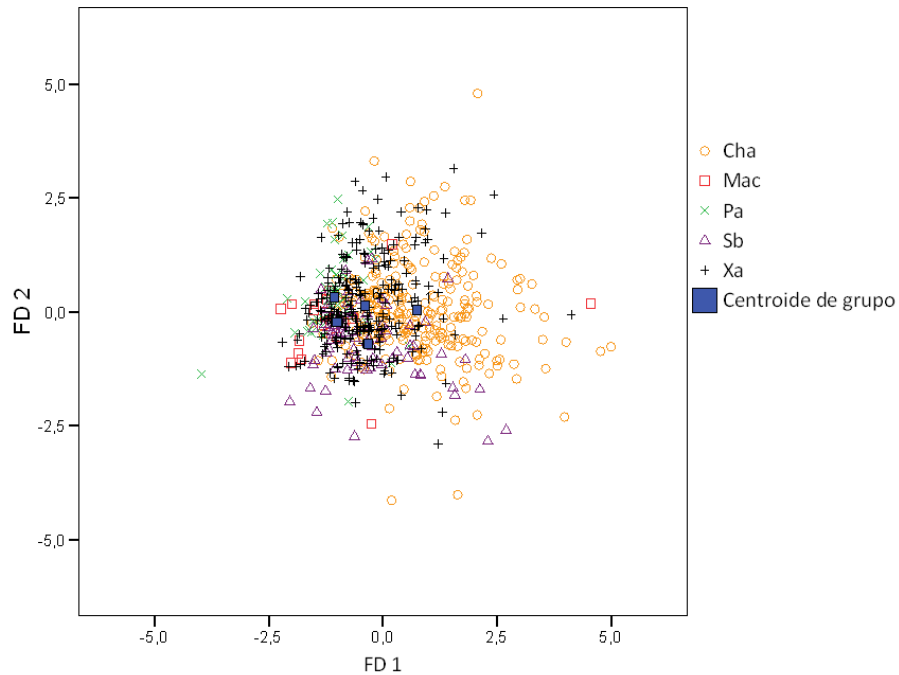
També s'indiquen els coeficients estandaritzats assignats a cada variable per a cada funció discriminant, el seu valor indica el pes relatiu de cada una de les variables seleccionades en la funció discriminant.

Taula 20. Anàlisi discriminant vins blancs, factor VARIETAT. Valors de variància total, correlació canònica i autovalor per les FD i coeficients estandaritzats assignats a cada paràmetre.

	<i>FD1</i>	<i>FD2</i>
% variància total	81.8	11.6
Correlació canònica	0.574	0.255
Autovalor	0.491	0.070
A420	1.519	0.245
A520	-0.988	-0.316
CFT	0.096	0.069
A320	0.250	-0.545
I.Dmach	0.020	1.150

La figura 28 presenta de manera gràfica el resultat d'aplicar l'anàlisi discriminant en el pla definit per les dues funcions discriminants FD1 i FD2. Com es pot observar, les mostres apareixien barrejades, no podent-se agrupar els vins blancs segons la varietat.

L'anàlisi discriminant mitjançant aquestes funcions, estima la probabilitat de classificar correctament una mostra, i aquest % de correcte classificació pot ser un bon estimador del nivell de tipicitat dels vins. En aquest sentit, el % de casos classificats correctament va ser del 61.1%. Aquest resultat era d'esperar tenint en compte els autovalors per cada funció, així com els valors de correlació de cada funció discriminant.

Figura 28. Anàlisi discriminant vins blancs, factor VARIETAT.

En concret, el 66% de mostres de vins de Chardonnay es van classificar correctament i el 78.3% dels vins de Xarel.lo també. L'error de classificació va ser molt elevat per les mostres de vins de Parellada, Macabeu i Sauvignon blanc. Cap de les mostres de Parellada i Macabeu es van classificar en el seu respectiu grup de pertinença i pels vins de Sauvignon blanc, únicament dues de les 63 mostres es va classificar en el seu grup. La resta de mostres d'aquests vins es van classificar en el grup amb més mostres, els vins de Chardonnay.

El resultat del % de classificació de les mostres segons la varietat era correcte si es comparava amb el % de classificació per atzar, que era en el cas dels vins de Chardonnay del 39.7% i pels vins de Xarel.lo del 38.4%. Aquests vins sí que presenten tipicitat a nivell varietal.

Si ens fixem en la posició dels centroides (taula 21) per aquests dos grups de vins varietals, els vins de Chardonnay queden situats en el quadrant definit per FD1 positiu i FD2 positiu, en canvi els de Xarel.lo queden en el quadrant definit per FD1 negatiu i FD2 positiu, és a dir, quadrants totalment oposats.

Tenint en compte la posició dels centroides en el pla definit per FD1 i FD2, els vins de Chardonnay es caracteritzen per valors més elevats de A420 i de A320, paràmetres totalment relacionats amb el fenomen d'enfosquiment d'aquests vins. I per altra banda, els vins de Xarel.lo es caracteritzen per valors de A420 baixos i valors de l'índex de Dmach (I.Dmach) més elevats.

Taula 21. Coordenades dels centroides per cada funció discriminat. Vins blancs, factor varietat.

Varietat	FD1	FD2
Cha	0.821	0.038
Mac	-1.368	-0.53
Sb	-0.967	0.241
Pa	-0.219	-0.557
Xa	-0.494	0.240

Resultats similars van obtenir De la Presa-Owens *et al.* (1995). En el seu treball amb mostos de Macabeu, Xarel.lo i Parellada de la zona del Penedès aconseguien discriminar segons la varietat en funció del contingut de compostos de la família dels hidroxicinamats (principalment els àcids coutàric i caftàric).

4.3.2 ESTUDI DEL FACTOR VARIETAT. ANÀLISI DISCRIMINANT EN VINS BLANCS. ANYADES DEL 2000 AL 2006.

A partir dels resultats obtinguts, i en concret de les variables amb més poder discriminant que van ser: CFT, I.Dmach, A420, A520 i A320, es va realitzar de nou l'anàlisi discriminant amb tota la base de dades, és a dir amb les 684 mostres, ja que aquestes 5 variables s'havien analitzat durant les 7 campanyes (anys del 2000 al 2006). Afegint les mostres de les anyades 2000 i 2001, representava un 15% més de mostres en el conjunt total de vins blancs. Per a realitzar el tractament estadístic, únicament es van introduir les cinc variables comentades.

Es va contrastar la igualtat de les matrius de covariància en els grups mitjançant l'estadístic M de Box (taula 22). Com que el valor era menor de 0.05 es va rebutjar la hipòtesi nul·la de la igualtat de les matrius de covariància.

Taula 22. Proba M de Box vins blancs factor varietat totes les anyades.

M de Box		110.170
F	Aprox.	2.627
	gl1	40
	gl2	20859,431
	p-valor (significació)	0.000

Es van obtenir 4 funcions discriminants, de les quals la primera funció (FD1) explicava el 84.3% de la variància total i una $r=0.588$ i la segona (FD2) el 10.5% i una $r=0.249$. Les variables amb més pes per cada una de les funcions van ser les mateixes que en l'apartat anterior (4.3.1) (taula 23) i el % de casos correctament classificats de vins blancs (anyades del 2000 al 2006) segons la varietat del 56.8%.

Taula 23. Anàlisi discriminant vins blancs (totes les anyades), factor VARIETAT. Valors de variància total, correlació canònica i autovalor per les FD i coeficients estandaritzats assignats a cada paràmetre.

	<i>FD1</i>	<i>FD2</i>
% variància total	84.3	10.5
Correlació canònica	0.588	0.249
Autovalor	0.529	0.066
A420	1.412	0.154
A520	-0.706	-0.143
A320	0.186	-0.467
I.Dmach	0.092	1.114

El % d'error en la classificació dels vins de Sb, Mac i Pa no va disminuir respecte al cas anterior, tot i incrementar el nombre de mostres. Donat aquests errors de classificació per aquests vins i també tenint en compte que representaven únicament un 11%, 4% i 7% respectivament, del global de mostres, en front al quasi 38% de vins de Xa i 40% de Cha, es va aplicar l'anàlisi discriminant només per aquest grup més reduït de mostres de vins de les tres varietats (Sb, Mac i Pa), exclouent els vins de Xa i Cha.

4.3.3 ESTUDI DEL FACTOR VARIETAT. ANÀLISI DISCRIMINANT EN VINS BLANCS DE SAUVIGNON BLANC, MACABEU I PARELLADA. ANYADES DEL 2000 AL 2006.

Es va procedir l'anàlisi discriminant només tenint en compte les tres varietats amb menys nombre de mostres i pitjor classificades. Per fer l'anàlisi es va treballar amb els resultats de 7 anyades i per les tres varietats: Macabeu, Parellada i Sauvignon Blanc. En total es van analitzar 158 mostres, en concret 29 de Mac, 52 de Pa i 77 de Sb. Únicament es van introduir en el model matemàtic, aquelles variables que s'havien analitzat tots els anys per no perdre informació, és a dir, A620, A520 i A420 nm, CFT, IFC, I.Dmach i A320.

Com a pas previ a l'obtenció de les funcions discriminants es va realitzar la prova M de Box. El p-valor de 0 impedeix acceptar la hipòtesi nul·la de igualtat de les matrius de covariància en els grups (taula 24).

Taula 24. Prova M de Box vins blancs (Sb, Mac i Pa) factor varietat.

M de Box		64.450
F	Aprox.	5.143
	gl1	12
	gl2	17339,373
	p-valor (significació)	0.000

Es van obtenir dues funcions discriminants, la FD1 que explicava un 95.1% de la variància total, amb una correlació de $r=0.549$ i la segona, FD2, amb un 4.9% de la variància total observada i una correlació canònica baixa, $r=0.147$ (taula 25).

Els paràmetres finalment introduïts dins el model, mitjançant la metodologia *stepwise* van ser tres: CFT, I. Dmach i A520. El valor de λ de Wilks va disminuir de 0.929 fins a 0.734.

Taula 25. Anàlisi discriminant vins blancs (totes les anyades), factor VARIETAT (Mac, Pa i Sb). Valors de variància total, correlació canònica i autovalor per les FD i coeficients estandaritzats assignats a cada paràmetre.

	<i>FD1</i>	<i>FD2</i>
% variància total	95.1	4.9
Correlació canònica	0.549	0.147
Autovalor	0.432	0.022
CFT	0.706	0.267
A520	0.503	0.208
I.Dmach	-0.622	0.830

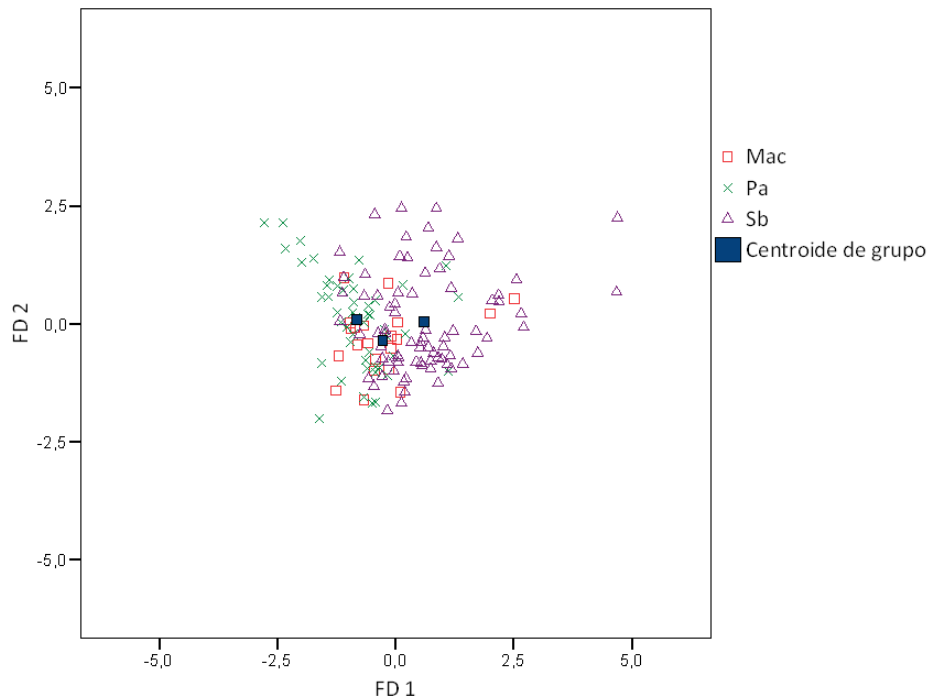
Les variables més correlacionades amb la FD1 van ser els CFT en positiu i amb la FD2 la variable I.Dmach en positiu també. El resultat de la classificació fent servir aquestes dues funcions discriminants, va ser del 70.7% de mostres de Sb, Mac i Pa correctament classificats en global. Per a cada tipus de vi blanc de Macabeu, Parellada i Sauvignon blanc va ser del 0%, 73% i 88.3% respectivament.

Es pot observar en la figura 29 una millor distribució d'aquestes mostres, tot i que els centroides queden molt propers entre ells. Tenint en compte els resultats, es pot dir que el model discriminant no va resultar vàlid per diferenciar entre vins blancs varietals de Sauvignon blanc, Macabeu i Parellada, ja que les mostres no s'agrupaven segons la varietat en el pla definit per FD1 i FD2.

En resum de l'apartat 4.3, veient els resultats obtinguts, es pot afirmar que per a vins blancs monovarietals de Chardonnay, Xarel.lo, Parellada, Macabeu i Sauvignon blanc, no és possible fer servir tècniques quimiomètriques per a construir un model matemàtic de classificació de mostres en grups en funció de l'origen varietal.

Tampoc es pot fer servir aquest model per poder realitzar l'assignació d'una mostra desconeguda a un grup determinat. Si que s'intueix però certa tipicitat per a vins de Chardonnay i Xarel.lo (varietat autòctona de la DO Penedès) en funció de paràmetres tan senzills d'analitzar com els valors d'absorbància de A420 i A320.

Figura 29. Anàlisi discriminant vins blancs, factor VARIETAT (Sb, Mac i Pa). Representació de les mostres en el pla definit per FD1 i FD2.



De fet, existeixen pocs estudis a la bibliografia on s'analitzi la autenticitat varietal de vins blancs en funció dels compostos fenòlics. De les poques referències bibliogràfiques, destacar el treball ja comentats De La Presa-Owens *et al.* (1995), que es va realitzar a la mateixa zona d'estudi i amb mostres d'algunes de les varietats d'aquesta tesi.

En el seu article de vins blancs de Macabeu, Xarel.lo i Parellada de la zona del Penedès, els autors distingien a nivell varietal fent servir variables de compostos fenòlics de la família dels no flavonoides com: *trans*-coutàric, *trans*-caftàric i l'àcid siríngic. En canvi, fent servir grups de famílies, com no flavonoides, flavonoides i compostos fenòlics totals i també paràmetres de color, únicament trobaven diferències segons l'anyada però no a nivell varietal.

La resta de cites bibliogràfiques consultades on també apliquen l'anàlisi discriminant per a la diferenciació varietal, feien referència a compostos aromàtics (Câmara *et al.*, 2006), composició en aminoàcids (Soufleros *et al.*, 2003; Héberger *et al.*, 2003) o bé en la composició elemental (Martin *et al.*, 2012).

Per exemple, Câmara et al. (2006) en els seus treballs en vins blancs de Madeira, mitjançant la composició aromàtica classificaven el 98% de les mostres segons la varietat, amb dues funcions discriminants que explicaven més del 96% de la variabilitat entre les mostres.

En el treball de Soufleros *et al.* (2003) per a vins blancs de 6 regions diferents de Grècia i set tipus de varietats, a partir de la concentració en aminoàcids, classificava el 95% de les mostres segons la varietat.

Hérberg *et al.* (2003) aconseguien discriminar vins blancs basant-se en el contingut en aminoàcids i amines biògenes amb un 63% de casos correctament classificats. Finalment, Martin *et al.* (2012) aplicant també l'anàlisi discriminant com la resta d'autors, van generar un model que discriminava entre vins varietals de Chardonnay, Sémillon, Sauvignon blanc, Verdelho, Viognier i Chenin blanc amb un 76% de casos correctament classificats en funció de la composició elemental.

4.4 ESTUDI DEL FACTOR VARIETAT. ANÀLISI DISCRIMINANT EN VINS NEGRES.

4.4.1 ESTUDI DEL FACTOR VARIETAT. ANÀLISI DISCRIMINANT EN VINS NEGRES. ANYADES DEL 2002 AL 2006.

La base de dades per construir el model matemàtic constava d'un total de 717 mostres de vins negres varietals de Cs (248), Mt (295) i Te (174). Es van fer servir les següents variables de compostos fenòlics i color. En total 17: CFT, AntT, Tanins, I.Gelatina, IFC, I.Etanol, I.HCl, I.Dmach, Flav, odiOH, A320, i les de color (A420, A520 i A620 nm) i les magnituds del espai CIELAB (a*,b* i L*). La resta de variables no es van tenir en compte per estar correlacionades amb les anteriors. Es va fer servir la prova M de Box, p-valor de 0, per comprovar la igualtat de les matrius de covariància entre els grups (taula 26).

Taula 26. Prova M de Box vins negres factor varietat.

M de Box		462.945
F	Aprox.	4.063
	gl1	110
	gl2	362609,4
	p-valor (significació)	0.000

Fent servir també la metodologia *Stepwise*, el programa va seleccionar les següents: AntT, I.Gelatina, IFC, CFT, A320, Flav i els paràmetres de color següents: A420, A520, a* i L*, en total 10 de les 17 variables originals, com a variables més discriminatòries entre els grups. El valor de lambda de Wilks va disminuir de 0.982 a 0.484.

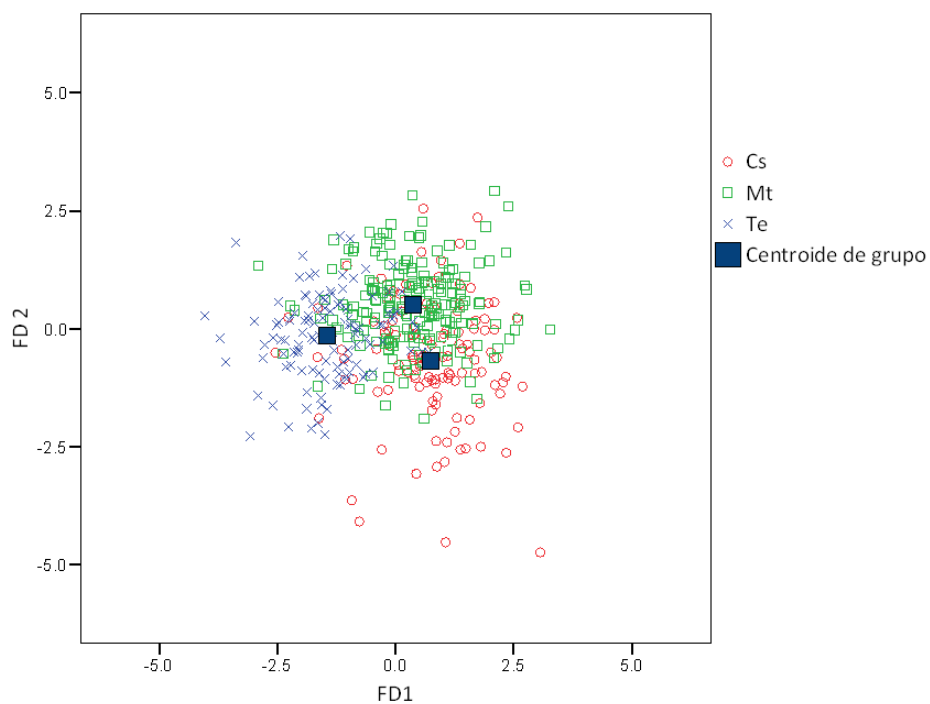
Es van obtenir dues funcions discriminants, FD1 i FD2 que expressaven el 75.1% i 24.9% respectivament de la variància total. La taula 27 mostra els coeficients estandaritzats de les variables discriminatòries per cadascuna de les funcions, també per a cada funció el valor de variància total en %, la correlació canònica i el valor de lambda de Wilks.

Taula 27. Anàlisi discriminant vins negres, factor VARIETAT. Valors de variància total, correlació canònica i autovalor per les FD i coeficients estandaritzats assignats a cada paràmetre.

	<i>FD1</i>	<i>FD2</i>
% variància total	75.1	24.9
Correlació canònica	0.662	0.454
Lambda Wilks	0.446	0.794
A420	1.236	-0.363
A520	-0.062	0.898
a*	1.097	1.594
L	-0.793	-0.882
CFT	0.673	0.063
IFC	2.757	0.816
AntT	-0.060	-0.823
Flav	-2.998	-0.838
A320	-0.926	0.634
I.Gelatina	-0.103	-0.377

La figura 30 mostra la distribució de les mostres en el pla bidimensional definit per FD1 i FD2. Amb aquestes dues funcions es va obtenir un 72.2% de classificació global correcta de les mostres en funció de l'origen varietal. En concret, un 56.1% de vins varietals de Cabernet Sauvignon, 78.8% dels de Merlot i un 78.3% dels d'Ull de Llebre (taula 28).

Figura 30. Anàlisi discriminant vins negres, factor VARIETAT. Representació de les mostres en el pla definit per FD1 i FD2.



Taula 28. Resultats de la classificació (en %) vins negres factor VARIETAL

	Cs	Mt	Te
<i>classificats correctament 72.2% dels casos</i>			
Cs	56.1	36.6	7.3
Mt	11.6	78.8	9.6
Te	1.7	20.0	78.3

Si ens fixem en la posició dels centroides per cada grup varietal (taula 29), la FD1 separa els vins de Cs i Mt, que queden a la part positiva, dels vins de Te que tenen valors negatius de FD1, i la FD2 separa els de Cs i Mt, en tan que els de Cs presenten valors negatius i els de Mt positius per aquesta funció.

Taula 29. Coordenades dels centroides per cada funció discriminant, vins negres, factor varietal.

Varietat	FD1	FD2
Cs	0.750	-0.684
Mt	0.375	0.512
Te	-1.448	-0.150

Les variables que més correlacionaven amb les funcions discriminants (taula 27) eren per la FD1: A420, IFC, ambdues en positiu i Flav en negatiu. En la FD2 eren: a* i A520 en positiu i AntT en negatiu. Es a dir, els vins de Cs i Mt presentaven concentracions majors de compostos fenòlics totals (IFC) que els de Te, resultat que corrobora els trobats en l'apartat 4.2 i entre ells es diferenciaven perquè els vins de Cs presentaven major concentració d'antocians totals (antT) i en canvi els de Mt més intensitat de color vermell (A520).

Com es pot veure a la figura 30, existeix certa agrupació de les mostres de vins negres en funció de l'origen varietal en el pla bidimensional definit per FD1 i FD2, i en aquest sentit l'ús de compostos fenòlics com a marcadors d'autenticitat varietal, podria ser una eina vàlida.

Aquests resultats coincideixen amb els publicats en les últimes dècades sobre la diferenciació de vins negres en funció de l'origen varietal. Makris *et al.*, (2006) observaven que el contingut en flavanols, en concret d'antocians, influenciava en la diferenciació varietal i geogràfica de vins de sis varietats, entre les quals el Merlot, el Cabernet Sauvignon i el Syrah.

També a Galícia, Figueiredo-González *et al.* (2011) mitjançant l'anàlisi discriminant van obtenir un 100% de classificació correcte de mostres de raïm de les varietats Brancellao, Mouraton i Grao Negro. De forma similar, Jaitz *et al.* (2010) van estudiar l'autenticitat de 97 vins negres procedents de 6 varietats de raïm diferents, i obtenien resultats de classificació similar als d'aquesta tesi, del 65%.

Di Paolo-Naranjo, *et al.* (2011) en el seu treball amb vins elaborats amb les varietats Malbec, Cabernet Sauvignon i Syrah, classificaven en base a la composició fenòlica i elemental, el 100%

dels vins segons l'origen varietal i a més constataren que la producció de polifenols estava genèticament influenciada i que per tant, era raonable fer-los servir com a paràmetre per caracteritzar els vins segons l'origen varietal. Tot i així, destacaven en el seu estudi l'impacte que tenien en el perfil fenòlic, les pràctiques tecnològiques, el clima i les tècniques de vinificació.

Fanzone *et al.* (2011) en canvi, quan aplicaven l'anàlisi discriminant a 30 vins comercials elaborats a partir de 6 varietats de raïm negre cultivades a Argentina: Mendoza, Malbec, Bonarda, Cabernet Sauvignon, Merlot, Tempranillo i Syrah, indicaven que la diferent concentració de polifenols en els vins analitzats depenia principalment del factor varietal i menys d'altres factors com el clima, els factors culturals o les tècniques de vinificació emprades.

Fent servir els paràmetres de flavonols, antocians, flavanols i dihidroflavanols obtenien un 100% de classificació de les mostres de vins segons la varietat. García-Marino *et al.*, (2011) discriminava entre vins de Tempranillo i Graciano a partir del contingut en flavan-3-ol.

Arozarena *et al.*, (2000) en els seus treballs amb vins produïts a Espanya a partir de 7 varietats diferents, entre elles, Cs, Mt i Te, i aplicant també com a eina estadística l'anàlisi discriminant i com a variables discriminants la composició en alcohols superiors, els paràmetres de color, els compostos fenòlics totals i els antocians totals, obtenien un 94% de classificació correcta segons l'origen varietal, resultat que corrobora els d'aquesta tesi. Els autors també observaven un fort impacte de l'anyada, en els paràmetres analítics involucrats en la diferenciació dels vins.

Aquest efecte de l'anyada també el subratllen autors com Lorrain *et al.*, (2011). En el seu article correlacionaven el contingut global de compostos fenòlics i de tanins en vins de les varietats Cs i Mt amb les dades climàtiques. Tenint en compte aquestes últimes puntualitzacions, l'efecte anyada s'estudia en l'apartat 4.5.

Per tal de validar el model, i estimar la fiabilitat del mateix, es va fer servir la metodologia de validació creuada. Mitjançant aquesta metodologia, el programa feia servir el 80% del casos per construir el model i el 20% dels casos restants escollits al atzar, es feien servir per a validar-lo. Amb les mateixes variables discriminatòries, es tornava a calcular a quin grup pertanyia de nou cada mostra. A la taula 30 es mostren els resultats de classificació de les mostres de vins negres (anyades 2002 al 2006) segons el grup de pertinença en funció origen varietal.

Taula 30. Resultats de la classificació (en %) vins negres factor VARIETAL aplicant validació creuada.

	Cs	Mt	Te
<i>80% casos (classificats correctament 71.1%)</i>			
Cs	53,6%	39.2%	7.2%
Mt	12.2%	79.9%	7.9%
Te	4.2%	22.1%	73.7%
<i>20% casos (classificats correctament 65.0%)</i>			
Cs	53.8%	30.8%	15.4%
Mt	11.8%	67.6%	20.6%
Te	0%	25.0%	75.0%

Per les mostres que es van fer servir per validar el model de discriminant (20% de les mostres), més del 50% de les mostres de cada origen varietal es van classificar correctament en el seu grup, augmentant per sobre del 65% les correctes classificades per els vins de Merlot i fins un 75% per els d'Ull de Llebre, indicant aquests resultats que l'anàlisi discriminant permetia una bona classificació de les mostres de vins negres segons l'origen varietal en funció únicament de les variables de polifenols següents: contingut en compostos fenòlics totals (IFC), en flavonoides (Flav) i en antocians totals (antT) i amb els paràmetres de color A520, A420 i a*.

4.4.2 ESTUDI DEL FACTOR VARIETAT. ANÀLISI DISCRIMINANT EN VINS NEGRES. ANYADES DEL 2000 AL 2006.

Es va aplicar l'anàlisi discriminant al conjunt de totes les mostres, un total de 866, tenint en compte totes les anyades caracteritzades. En total van ser 308 mostres de Cabernet Sauvignon, 343 de Merlot i 215 de Ull de Llebre. Es van fer servir menys variables analítiques, CFT, AntT, Tanins, I.Gelatina, I.Etanol, I.HCl, IFC, A320 i les absorbàncies a A420, A520 i A620. En total 11 variables analítiques. No es van incloure la resta de variables per ser combinació lineal de les anteriors. Com a pas previ a l'obtenció de les funcions discriminants es va realitzar la prova M de Box, i com que el p-value (taula 31) era menor a 0.05 es va rebutjar la hipòtesis nul·la de igualtat de covariància dels grups.

Taula 31. Proba M de Box vins negres factor varietat totes les anyades.

M de Box		94.452
F	Aprox.	4.678
	gl1	20
	gl2	870923.1
	p-valor (significació)	0.000

De totes les variables introduïdes i mitjançant la metodologia *stepwise*, només les variables CFT, AntT, I.Gelatina i I.Etanol van ser les que més van discriminar. Amb aquestes variables el valor de λ de Wilks va prendre valors decreixents, de 0.982 a 0.877.

Es van obtenir 2 funcions discriminants, la FD1 que explicava el 78.3% de la variància total i la FD2 la resta. Les correlacions canòniques van ser baixes, $r=0.329$ i $r=0.180$ respectivament per FD1 i FD2. Les variables analítiques més correlacionades amb la FD1 van ser el contingut en compostos fenòlics (CFT) en negatiu i per la FD2 el contingut en antocians totals (AntT) en positiu (Taula 32).

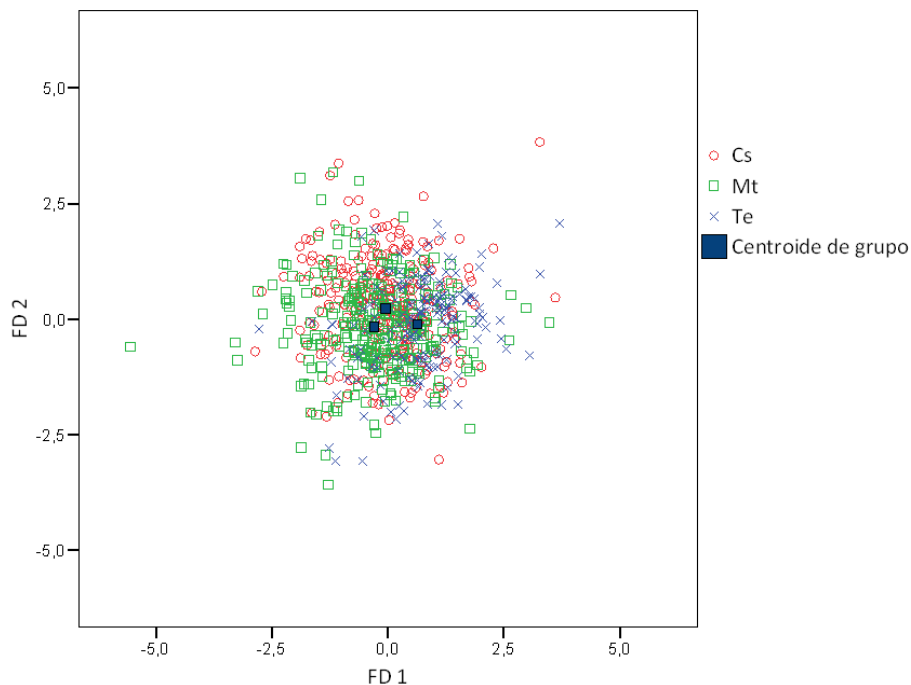
Taula 32. Anàlisi discriminant vins negres (totes les anyades), factor VARIETAT. Valors de variància total, correlació canònica i autovalor per les FD i coeficients estandaritzats assignats a cada paràmetre.

	FD1	FD2
% variància total	78.3	21.7
Correlació canònica	0.329	0.180
Autovalor	0.122	0.034
CFT	-0.952	-0.082
AntT	-0.021	0.802
I.Gelatina	0.691	0.530
I.Etanol	0.402	0.376

Fent servir aquestes dues funcions l'error de classificació global va ser gran, més del 50%, en concret del 51.5%, indicant que el model únicament amb aquestes 4 variables no era vàlid per a la discriminació dels vins en funció de l'origen varietal. En concret, per a cada tipus de vi negre varietal el % de casos correctament classificats va ser del 50.8% pels vins de Cabernet Sauvignon, 57.9% pels vins de Merlot i 26.4% pels vins d'Ull de Llebre.

Aquest resultat constata la importància de les variables com la coordenada a^* de l'espai CIELAB en la FD2 i el contingut en compostos flavonoides (Flav) i de compostos fenòlics totals (IFC) per la FD1 que van ser les variables amb més pes per a la discriminació dels vins negres segons la varietat (taula 27). Com es pot comprovar en el gràfic de la figura 31, les mostres no queden separades i els centroides queden molt propers entre ells.

Figura 31. Anàlisi discriminant vins negres (totes les anyades), factor VARIETAT. Representació de les mostres en pla definit per FD1 i FD2.



En resum de l'apartat 4.4, la classificació de vins negres de la DO Penedès en funció de l'origen varietal, indica tipicitat a nivell de composició fenòlica i paràmetres de color pels vins de Cabernet Sauvignon, Merlot i Ull de Llebre. Les variables amb més pes en les funcions discriminants FD1 i FD2 per a la classificació d'aquests vins negres, van ser el contingut de compostos fenòlics totals expressat com a IFC, els paràmetres de color A420 i A520, la coordenada a* de l'espai CIELAB i finalment el contingut en compostos flavonoides (Flav) i en antocians totals (antT). Amb aquestes variables es van obtenir uns percentatges de mostres classificades correctament del 71.1% i fent servir la metodologia de validació creuada per comprovar l'eficàcia dels models discriminants, el 65% de les mostres es van classificar correctament.

4.5 ESTUDI DEL FACTOR ANYADA.

El clima, en concret la temperatura i la pluviometria, poden exercir una influència important tant en la quantitat com en les diferents famílies de compostos fenòlics que es sintetitzen en el raïm.

Amb aquest objectiu, es va determinar la composició fenòlica dels vins blancs i negres varietals de la DO Penedès durant diferents anyades, per comprovar la incidència dels elements climàtics en el seu contingut i en conseqüència, en la qualitat del vi final.

Diferents autors avalen la tesi de que les característiques fenòliques del vi, podrien veure's influenciades per les condicions climàtiques de la zona (Rankine *et al.*, 1971; Pérez-Magariño i González-San José, 2001; Ortega-Regules *et al.*, 2006; Mira-Orduña, 2010).

A la zona del Penedès, les precipitacions al llarg del cicle vegetatiu presenten força oscil·lacions. Els seus efectes dependran de si les precipitacions es donen a la tardor o bé durant el període final de la maduració del raïm, en que el seu efecte pot comprometre més la qualitat, ja que les precipitacions comporten una disminució de concentració dels components de la baia i en particular dels compostos fenòlics.

La temperatura també té efectes en la fisiologia de la planta, en el creixement i desenvolupament, ja que incideix en el procés fotosintètic. La influència de la temperatura en la concentració de polifenols la van estudiar Herrick i Nagel (1985) i van concloure que els vins produïts en zones fredes presentaven menor concentració en polifenols que els de zones càlides degut a que les temperatures altes estimulaven el metabolisme de la planta, mentre que les baixes frenaven l'enriquiment en sucres de la baia i, per tant, la síntesis de compostos fenòlics.

En la síntesi d'antocians, els enzims que participen en la ruta biosintètica d'aquests pigments funcionen millor en un rang concret de temperatures, que segons Pirie (1977) es trobaria entre 17-26 °C. Similars resultats van descriure Spayd *et al.* (2002) i Haselgrove *et al.* (2000).

En aquest treball s'han proposat dues línies d'investigació, la primera es centra en la discriminació de les mostres de vi en funció de l'anyada sense tenir en compte el factor varietat, tan per a vins negres com per a blancs. Pels vins negres donada la major influència dels compostos fenòlics i els resultats de classificació obtinguts en l'anàlisi discriminant, s'ha plantejat una la segona línia, en la qual la discriminació s'ha fet fixant l'anyada i s'ha classificat en funció de la varietat de raïm emprada en l'elaboració dels vins i també s'ha fixat la varietat i s'ha discriminant en funció de l'anyada. En els següents apartats, únicament s'ha treballat amb les anyades del 2002 al 2006 per poder introduir més variables analítiques en el model i veure quines i quina combinació d'elles era la més discriminant.

4.5.1 ANÀLISI DISCRIMINANT SEGONS L'ANYADA EN VINS BLANCS. ANYADES DEL 2002 AL 2006.

La base de dades es va construir a partir dels 581 vins blancs varietals de Xa, Pa, Mac, Sb i Cha de les anyades 2002 al 2006. Per a cada anyada el nombre de mostres va ser el següent: 2002 (91), 2003 (112), 2004 (118), 2005 (128) i 2006 (132). Es va escollir aquest interval d'anys donat que la caracterització fisico-química era més amplia. En total es van analitzar per cada un dels vins els següents 13 paràmetres: CFT, IFC, A320, I.Dmach, Tanins, NoFlav, odiOH, coordenades CIELAB (a*, b* i L*), i les absorbàncies A420, A520 i A620. La resta de variables analítiques de polifenols i de color no es van introduir en el programa estadístic per ser combinació lineal de les altres.

Es va fer servir l'estadístic M de Box per comprovar la igualtat de les matrius de covariància en els grups.

Taula 33. Prova M de Box vins blancs factor anyada.

M de Box		289.242
F	Aprox.	3.327
	gl1	84
	gl2	252711.9
	p-valor (significació)	0.000

Per tal de restringir el nombre final de paràmetres necessaris per a la correcta classificació de les mostres, es va aplicar la metodologia *stepwise*. De les 13 variables introduïdes, finalment es van incloure dins el model 6 paràmetres i la λ de Wilks va passar de 0.964 a 0.595.

De totes les variables introduïdes en el model, únicament discriminaven les següents: CFT, IFC, I.Dmach, A320, No Flav i odiOH. La primera funció (FD1) estava caracteritzada principalment per les variables IFC i odiOH en negatiu, i en positiu I.Dmach i A320. La segona funció discriminant (FD2) estava representada majoritàriament pel contingut en compostos fenòlics totals (CFT) en positiu i el de no flavonoides (No Flav) en negatiu.

La contribució de cada variable a les funcions discriminants s'explica a la taula 34. Les variables A320 i CFT, coincideixen amb les que indicaven De la Presa-Owens *et al.* (1995) en el seu article com a variables significatives en la diferenciació per anyades en mostos de les varietats Macabeu, Xarel.lo i Parellada.

Taula 34. Anàlisi discriminant vins blancs, factor ANYADA. Valors de variància total, correlació canònica i autovalor per les FD i coeficients estandaritzats assignats a cada paràmetre.

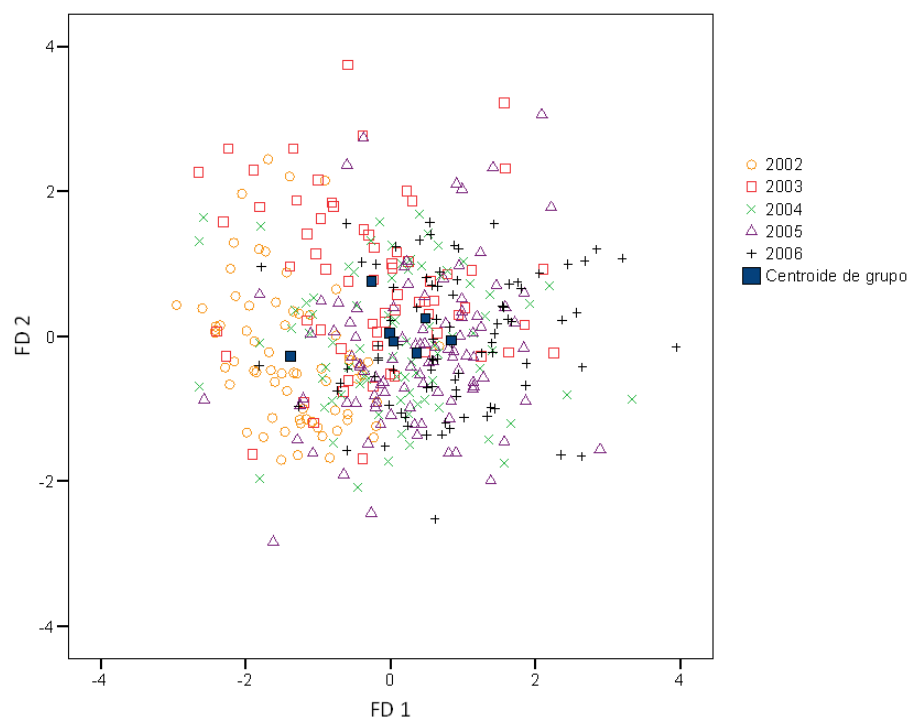
	<i>FD1</i>	<i>FD2</i>
% variància total	76.6	18.5
Correlació canònica	0.586	0.335
Autovalor	0.522	0.126
CFT	-0.016	1.044
IFC	-1.325	0.729
I.Dmach	0.829	-0.244
A320	0.847	0.349
No Flav	0.802	-1.540
odiOH	-0.811	0.083

En la figura 32 es representa la distribució de les mostres de vins blancs varietals segons l'anyada, en el pla constituït per les dues primeres funcions discriminants FD1 i FD2. Els centroides de cada grup queden molt pròxims entre ells i, per tant, la diferenciació dels vins blancs segons l'anyada no va ser molt bona. De les quatre funcions discriminants que es van obtenir al aplicar l'anàlisi discriminant, la FD1 explicava un 76.6% de la variància total i una correlació canònica de $r=0.586$, i la FD2 explicava un 18.5% de la variància total i una correlació canònica de $r=0.335$.

Mitjançant les dues primeres funcions discriminants, FD1 i FD2, només es van classificar correctament el 43.5% dels vins blancs segons l'anyada. És a dir, l'error de classificació va ser molt elevat, sent per totes les anyades superior al 50%, excepte per l'any 2002, en el qual es van classificar correctament el 70.6% de les mostres de vi blanc.

En resum, el model no va resultar vàlid per obtenir unes funcions discriminants que permetessin classificar les mostres de vins blancs segons l'anyada.

Figura 32. Anàlisi discriminant vins blancs, factor ANYADA. Representació de les mostres en el pla definit per FD1 i FD2.



4.5.2 ANÀLISI DISCRIMINANT EN VINS NEGRES. ANYADES DEL 2002 AL 2006.

En aquest apartat, la base de dades es va construir a partir de les 717 mostres de vins negres varietals de Cs, Mt i Te de les anyades del 2002 al 2006. En concret, 121 vins pel 2002, 131 pel 2003, 157 pel 2004, 148 pel 2005 i 160 pel 2006. Amb les següents 17 variables analítiques: CFT, AntT, Tanins, I.Gelatina, IFC, I.HCl, I.Etanol i I.Dmach, Flav, A320 i odiOH. De les coordenades de color es van introduir les 3 absorbàncies, 420, 520 i 620 nm, i les coordenades del espai CIELAB, a^* , b^* i L^* . No es van incloure els altres paràmetres de color i de polifenols per presentar una elevada correlació amb les altres variables.

Es va aplicar l'anàlisi discriminant sense tenir en compte l'efecte varietal, únicament amb l'objectiu de trobar marcadors a nivell de composició fenòlica indicatius del canvi climàtic. Primer de tot, es va realitzar la prova M de Box, (taula 35) i com que el resultat obtingut presentava un p-valor menor a 0.05, es va rebutjar la hipòtesi nul.la de que les matrius de covariància eren iguals.

Taula 35. Prova M de Box vins negres factor anyada.

M de Box		1067.621
F	Aprox.	3.214
	gl1	312
	gl2	270480.7
	p-valor (significació)	0.000

També es va fer servir la metodologia *stepwise*, i de les 17 variables inicials, finalment es van incloure dins el model, 12 variables. El valor de λ de Wilks va passar de 0.504 a 0.111, valor molt pròxim a 0 indicant que les variables presentaven poder discriminant. En la taula 36 s'indiquen els resultats d'aplicar l'anàlisi discriminant en funció de l'anyada. Es presenten el % de variància explicat per cada funció, la correlació canònica, l'autovalor, així com la contribució de cada variable analítica a les respectives funcions discriminants.

Es van obtenir 4 funcions discriminants, de les quals, les dues primeres explicaven el 82.2% de la variància total observada. En concret la FD1 explicava el 43% i presentava una $r=0.763$, i la FD2 explicava un 39.2% i una $r=0.748$. En aquest cas, les correlacions eren elevades (properes a 1) i per tant les funcions possiblement podrien discriminar força.

Taula 36. Anàlisi discriminant vins negres, factor ANYADA. Valors de variància total, correlació canònica i autovalor per al FD i coeficients estandaritzats assignats a cada paràmetre.

	<i>FD1</i>	<i>FD2</i>
% variància total	43.0	39.2
Correlació canònica	0.763	0.748
Autovalor	1.395	1.271
A420	0.745	-0.036
A520	-0.499	0.405
A620	-0.058	0.245
a*	0.370	0.696
Tanins	-1.074	0.446
CFT	0.671	0.167
IFC	-0.455	-0.556
AntT	0.507	0.106
I.HCl	0.716	0.108
I.Etanol	0.140	0.267
I.Gelatina	0.254	0.429
I.Dmach	0.365	0.741

Com es pot veure en la taula 36, la FD1 està caracteritzada principalment per les variables tanins en negatiu i en positiu I.HCl, el contingut en compostos fenòlics totals (CFT), A420 i Antocians totals (AntT). En la FD2 les variables amb més incidència van ser el I.Dmach i la coordenada a* de l'espai CIELAB en positiu.

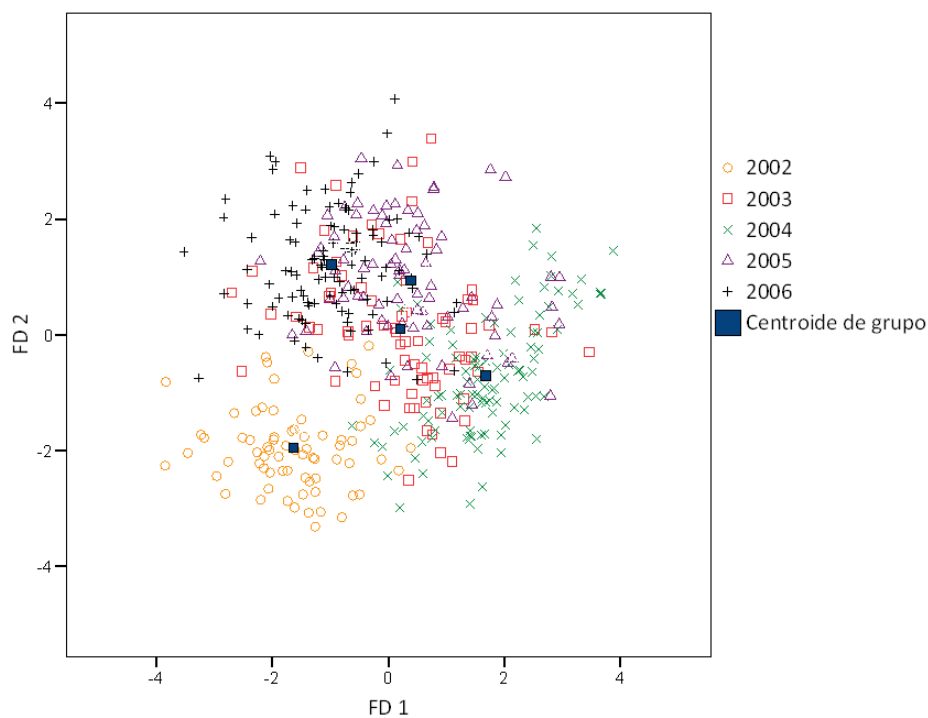
Amb aquestes dues funcions es van obtenir uns percentatges (%) de discriminació de les mostres de vins negres segons l'anyada i en funció de la composició fenòlica i color molt elevats, del 78.9%, i molt bons per les anyades del 2002 (92.9%), 2004 (90.5%) i 2006 (87%).

Per els vins negres de les anyades 2003 i 2005, el % de classificació correcta dels vins en funció de l'anyada va ser inferior, del 56% i 61.5% respectivament (taula 37). En la figura 33 es representa la distribució de les mostres segons l'anyada, en el pla constituït per les dues primeres funcions discriminants FD1 i FD2.

Taula 37. Resultats de la classificació (en %) vins negres factor ANYADA.

	2002	2003	2004	2005	2006
2002	92.9%	1.4%	1.4%	1.4%	2.9%
2003	1.3%	56.0%	14.7%	9.3%	18.7%
2004	3.8%	2.9%	90.5%	1.9%	1.0%
2005	0%	7.7%	17.9%	61.5%	12.8%
2006	0.9%	5.6%	3.7%	2.8%	87.0%

Figura 33. Anàlisi discriminant vins negres, factor ANYADA. Representació de les mostres en el pla definit per FD1 i FD2.



Taula 38. Coordenades dels centroides per cada funció discriminant, vins negres, factor anyada.

Anyada	FD1	FD2
2002	-1.638	-1.954
2003	0.205	0.102
2004	1.671	-0.711
2005	0.390	0.933
2006	-0.987	1.213

Si ens fixem en la posició dels centroides per cada anyada (taula 38), en el primer quadrant (I) de la figura 33, amb valors de FD1 i FD2 positius, queden situats els centroides de les anyades 2003 i 2005. Tenint en compte les variables analítiques que més correlacionen en cada funció (taula 36), són els anys en què els vins presenten graus de polimerització més elevats dels tanins (I.HCl) i més % de pigments de color groc (A420) i també valors més elevats de l'índex de Dmach (I.Dmach).

En el segon quadrant definit per valors de FD1 negatius i FD2 positius, queden localitzades majoritàriament les mostres de l'anyada 2006. Es podria dir, doncs, que és un any en el qual els vins es caracteritzen per presentar valors de l'índex de Dmach més elevats (I.Dmach) i alhora concentracions més elevades de Tanins.

Les mostres de l'anyada 2002, any en que el % de classificació correcte és el més elevat, queden emmarcades en el quadrant III (valors negatius de les dues funcions discriminants). Els vins d'aquesta anyada es caracteritzen per concentracions elevades de tanins.

Finalment en el IV quadrant, pla definit per valors de FD1 positius i FD2 negatius, queden localitzades les mostres de l'anyada 2004 que es caracteritzen per una concentració elevada de compostos fenòlics (CFT) i graus de polimerització de tanins elevats (I.HCl), tot i ser baixa la concentració en tanins i valors elevats de la component groga (A420).

Quan es va repetir l'anàlisi discriminant, aplicant la validació creuada, es van obtenir els següents resultats de classificació dels vins segons l'anyada, que es mostren a la taula 39. Els percentatges inicials van variar lleugerament respecte als de la taula 37 perquè el programa va escollir al atzar el 80% dels casos per construir el model i llavors va tornar a calcular de nou el valor de la FD1 i FD2 per cada mostra.

Taula 39. Resultats de la classificació (en %) vins negres factor ANYADA aplicant validació creuda.

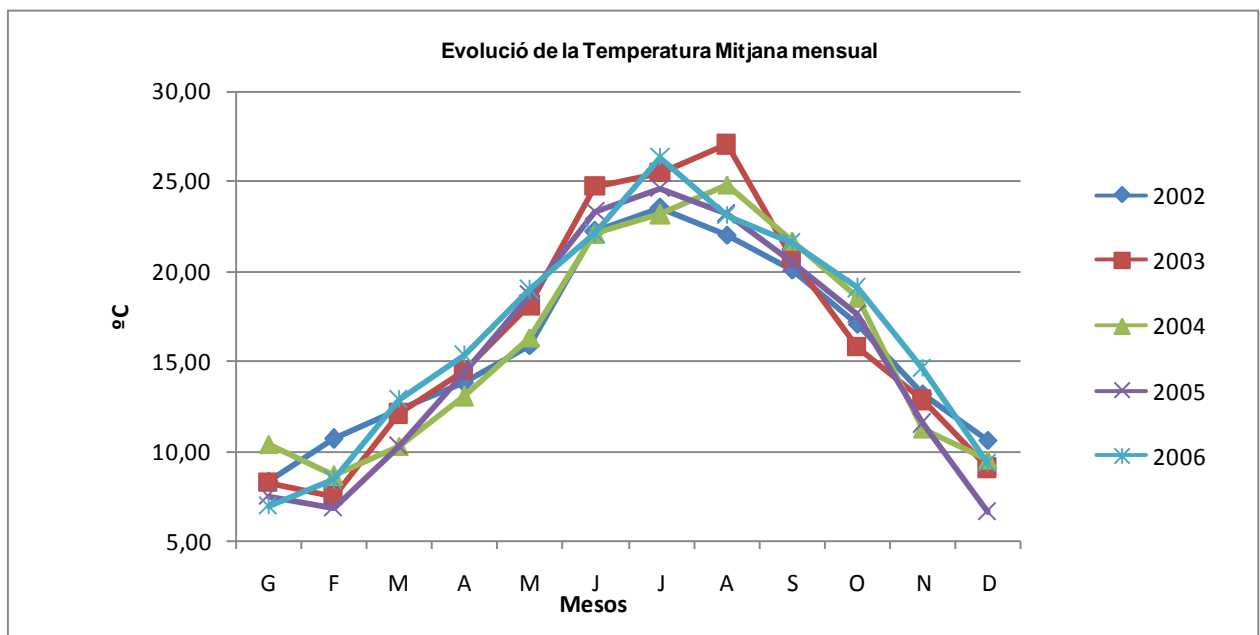
	2002	2003	2004	2005	2006
<i>80% casos (classificats correctament 79.2%)</i>					
2002	90.2%	3.3%	1.6%	1.6%	3.3%
2003	1.6%	54.8%	17.7%	9.7%	16.1%
2004	3.3%	3.3%	91.2%	2.2%	0%
2005	0%	9.1%	16.4%	61.8%	12.7%
2006	1.1%	5.7%	3.4%	2.3%	87.4%
<i>20% casos (classificats correctament 66.3%)</i>					
2002	100%	0%	0%	0%	0%
2003	0%	46.2%	15.4%	23.1%	15.4%
2004	7.1%	0%	85.7%	0%	7.1%
2005	4.3%	13.0%	26.1%	47.8%	8.7%
2006	4.8%	14.3%	4.8%	4.8%	71.4%

En resum, l'anàlisi discriminant va permetre establir quins compostos fenòlics tenien més incidència en la diferenciació dels vins negres segons l'anyada i que, per tant, estaven més influenciats pel canvi climàtic. Existeixen pocs estudis on es comparin anyades dels vins en funció de la composició fenòlica. Jaitz *et al.* (2010) van discriminar segons l'anyada (2003 a 2007) vins negres d'Àustria amb un 95% dels casos correctament classificats en funció de la composició en compostos fenòlics. Lorrain *et al.* (2011) en els seus estudis de raïms de les varietats Cabernet Sauvignon i Merlot de França, van concloure que la concentració en polifenols de la baia estava influenciada per les condicions climàtiques.

Els resultats de l'anàlisi discriminant (taula 36 i figura 33) per les anyades estudiades, 2002 al 2006, ens indiquen que les variables de polifenols, en concret la concentració en catequines (I.Dmach), la concentració en tanins i el grau de polimerització d'aquests (I.HCl), el contingut final en compostos fenòlics dels vins (CFT i IFC), junt amb els paràmetres de color A420 i la coordenada a* de l'espai CIELAB, i la concentració en antocians totals (antT), permeten una diferenciació dels vins negres de la DO Penedès segons les anyades amb uns percentatges de discriminació molt elevats.

Per contextualitzar aquest resultat amb la climatologia, es van representar gràficament les dades de temperatura mitjana mensual i pluviometria mitja mensual per a cadascun dels mesos de l'any al llarg de tota la sèrie estudiada (2002 al 2006). Les dades (figures 34 i 35) han estat proporcionades per l'observatori núm. 0066 INM, del Centre Meteorologia Territorial a Catalunya, situat a Vilafranca del Penedès.

Figura 34. Distribució de la temperatura mitjana mensual al llarg de la sèrie estudiada (2002 al 2006).

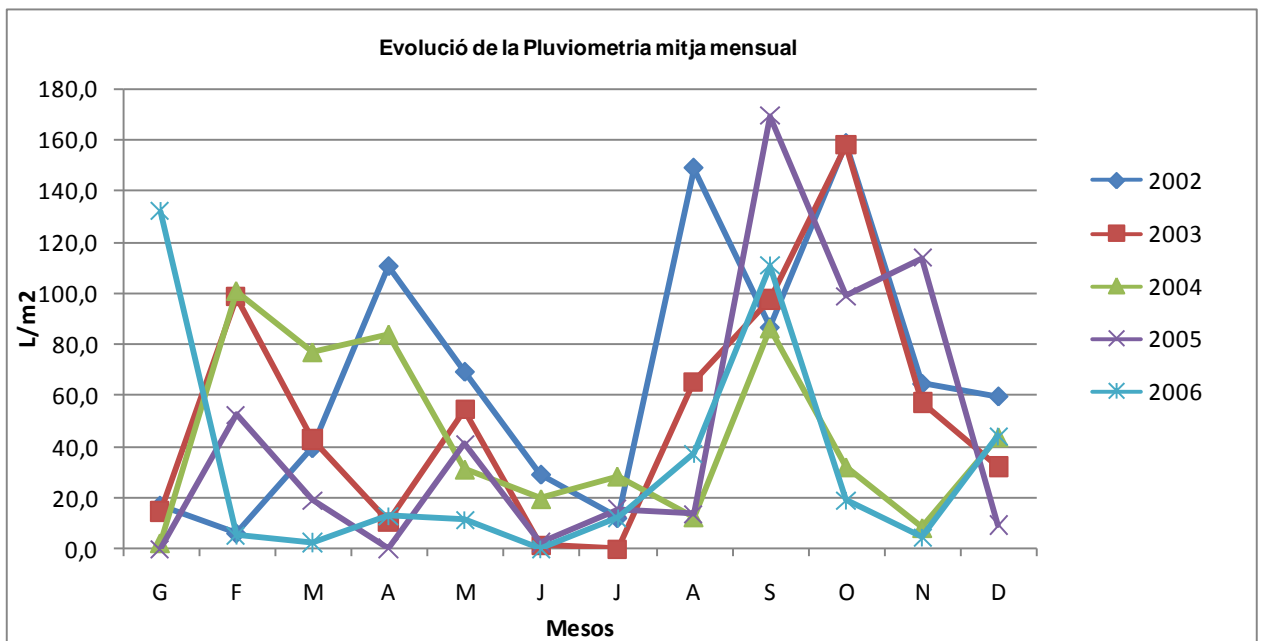


Si ens fixem en el gràfic de temperatures mitjanes mensuals (figura 34), els anys 2003, 2005 i 2006 es caracteritzen perquè durant el verol (mesos juny a juliol) van ser els més càlids i alhora els mesos més secs (taula 40). Aquests tres anys presentaven valors de FD2 positius i per tan presentaven valors de la coordenada a* (color vermell) i de l'índex de Dmach (I.Dmach) més elevats. Aquests resultats concorden amb els d'altres autors com Ferrer-Gallego *et al.* (2012), on citaven que la pluja acumulada durant aquests mesos era inversament proporcional al contingut d'antocians i també que un estiu calorós provocava un avançament de l'acumulació d'antocians a les pells del raïm.

Si ens fixem en les dades de pluviometria (figura 35), abans del període de brotació dels ceps (mesos de Gener a Març) l'any 2002 és el que presenta menys pluviometria acumulada durant aquests tres mesos (62.6 L/m^2) en front als 179.8 L/m^2 acumulats durant l'any 2004 (taula 40).

Els vins d'aquestes dues anyades quedaven situats en l'anàlisi discriminat, en quadrants totalment oposats separats per la FD1. És a dir, els vins de l'any 2002 al costat negatiu de FD1 i els de l'anyada 2004 al positiu, i per tant, els vins de l'any 2002 amb una concentració més elevada de tanins, afavorida per les condicions d'estrès hídric de la planta. En canvi, aquests dos anys queden separats de la resta d'anyades per la FD2.

Figura 35. Distribució de la pluviometria mitjana mensual al llarg de la sèrie estudiada (2002 al 2006).



Taula 40. Dades climàtiques de pluviometria i temperatura mitjana.

Pluges (L/m ²)	2002	2003	2004	2005	2006
Gener	17.0	14.7	2.3	0	132.0
Febrer	6.2	98.6	100.7	52.5	5.1
Març	39.4	42.9	76.8	19.1	2.4

Temperatura (°C)	2002	2003	2004	2005	2006
Juny	22.14	24.67	22.03	23.25	22.06
Juliol	23.43	25.45	23.13	24.57	26.29
Agost	22.00	27.01	24.81	23.20	23.10

En resum, paràmetres de compostos fenòlics, com la composició en tanins o la coordenada colorimètrica a^* podrien servir com a índex de variacions climàtiques entre anyades. Les variables analítiques que més van correlacionar amb la funció discriminant FD1 i que van tenir més pes en la discriminació entre anyades van ser: Tanins i I.HCl, variables analítiques que tenen més relació amb la composició fenòlica de les llavors dels raïms i A420. Per a la FD2 les variables amb més pes van ser la coordenada a^* (color vermell) i el I.Dmach.

En aquest primer anàlisi discriminant de vins negres segons l'anyada, no es va tenir en compte l'origen varietal dels vins. Per estudiar com afecta la varietat en l'agrupació dels vins negres segons l'anyada, es va estudiar per separat cada tipus de vi varietal.

4.5.3. ANÀLISI DISCRIMINANT EN VINS NEGRES DE MERLOT SEGONS L'ANYADA. Anyades del 2002 al 2006.

La base de dades es va construir a partir de 295 mostres de vins varietals de Merlot i de les anyades del 2002 al 2006. En concret, per els any 2002 i 2003 es van analitzar 52 vins per cada anyada, el 2004 se'n van analitzar 62, 59 al 2005 i finalment al 2006, 70 vins.

Es van fer servir per l'anàlisi discriminant les següents variables: CFT, AntT, Tanins, I.Gelatina, I.HCl, I.Etanol, IFC, I.Dmach, Flav, odiOH, A320 i les 3 absorbàncies, A420, A520 i A620. També les coordenades del espai CIELAB, a^* , b^* i L^* , en total 17 variables analítiques. La resta de variables analítiques no es van fer servir perquè no eren independents. El p-valor de la prova M-de Box, era inferior a 0.05 i per tant es va rebutjar la hipòtesis nul.la de igualtat entre les matrius de covariància.

Taula 41. Proba M de Box vins negres MERLOT factor anyada.

M de Box		575,388
F	Aprox.	2,979
	g 1	180
	g 2	134736.2
	p-valor (significació)	0.000

A l'aplicar l'anàlisi discriminant per anyades per els vins negres de Merlot, es van obtenir quatre funcions discriminants, i les dues primeres FD1 i FD2 explicaven el 50.4% i 33.8% respectivament de la variància total, amb una correlació de $r=0.763$ per la FD1 i de $r=0.696$ per la FD2. De les 17 variables inicials, aplicant la metodologia *Stepwise*, es van reduir a 8 variables amb poder discriminant i el valor de λ de Wilks va passar de 0.556 a 0.146 . En la taula 42 es pot veure el % de variància total explicada per cada funció, la correlació canònica, el valor de Lambda Wilks, i el valor de correlació de les variables analítiques per a les dues primeres funcions discriminants.

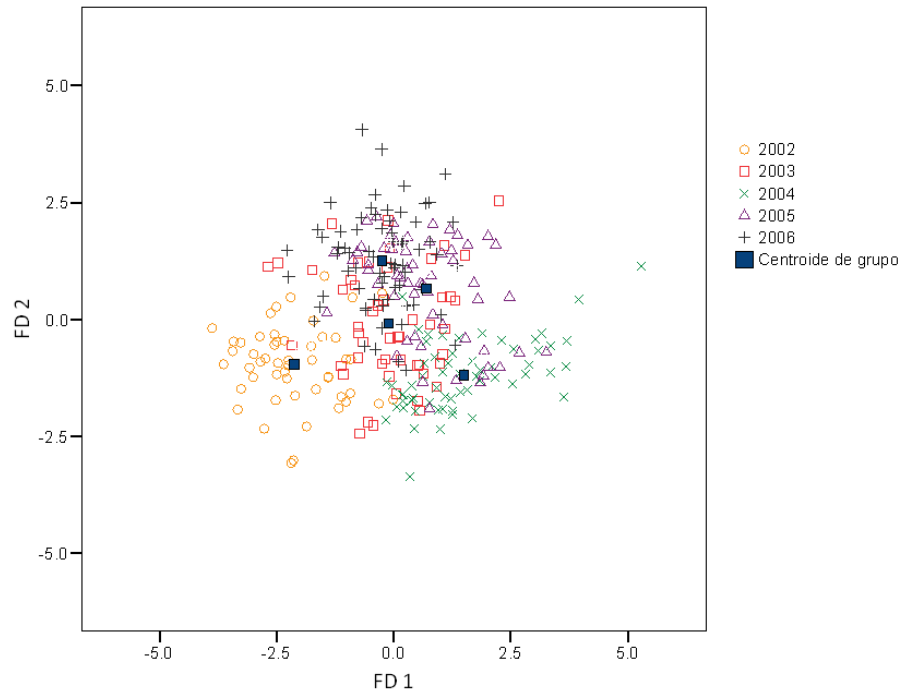
Taula 42. Anàlisi discriminant vins negres MERLOT, factor anyada. Valors de variància total, correlació canònica i autovalor per les FD i coeficients estandaritzats assignats a cada paràmetre.

	<i>FD1</i>	<i>FD2</i>
% variància total	50.4	33.8
Correlació canònica	0.763	0.696
Autovalor	1.396	0.937
Tanins	-0.830	0.948
CFT	0.296	-0.215
IFC	-0.791	-0.526
AntT	0.157	-0.067
I.HCl	0.473	-0.103
I.Etanol	0.347	0.088
I.Gelatina	0.345	0.253
I.Dmach	0.845	0.541

La FD1 estava altament correlacionada amb la variable I.Dmach en positiu i per IFC en negatiu. La FD2 estava altament correlacionada en positiu amb la concentració de tanins.

En la figura 36 es presenta la distribució de les mostres de vins de Merlot segons l'anyada, en el pla definit per FD1 i FD2 i en la taula 43 s'indica la posició dels centroides.

Figura 36. Anàlisi discriminant vins negres de MERLOT, factor ANYADA. Representació de les mostres en el pla definit per FD1 i FD2.



Taula 43. Coordenades dels centroides per cada funció discriminant, vins negres de Merlot segons l'anyada.

Anyada	FD1	FD2
2002	-2.121	-0.959
2003	-0.111	-0.085
2004	1.497	-1.187
2005	0.693	0.655
2006	-0.253	1.253

La distribució de les anyades en el pla definit per les dues primeres funcions discriminants va ser similar a l'agrupació dels vins negres segons l'anyada sense tenir en compte el factor varietat (figura 33). Els vins negres de Merlot de l'anyada 2002 quedaven clarament separats de la resta per valors negatius de FD1 i els de l'any 2004 per valors positius.

La diferència entre els anys 2002 i 2004, com ja s'ha comentat en l'apartat anterior, vindria donada per l'acumulació de pluges durant l'hivern, que va ser molt diferent, de 62.6L/m² acumulats durant els mesos de gener a març de l'any 2002, a 179.8 L/m² de l'any 2004. Aquesta diferència d'estrès hídric de la planta, condicionaria la concentració de compostos fenòlics globals (IFC), sent els vins de Merlot de l'anyada 2002 els que presentaven major concentració i també de tanins (valors negatius de FD1).

Si ens fixem en la FD2, permet diferenciar els vins de les anyades 2004 i 2006. Els vins de l'anyada del 2006 prenen valors positius d'aquesta funció, mentre que els del 2004 negatius. Si ens fixem en les variables que presentaven un coeficient més elevat en aquesta funció eren Tanins i I.Dmach que és la mesura dels monòmers de catequina en positiu. És a dir, que els vins de l'anyada 2006 presentaven valors més elevats d'aquests paràmetres.

Si relacionem aquesta diferència de concentració, a les condicions climàtiques, l'hivern del 2004 va ser el més hunit de la sèrie de 5 anys estudiada, amb abundants pluges que van continuar fins la primavera i això va anar en detriment de la concentració de polifenols en el raïm.

Aplicant aquestes funcions discriminants, es va obtenir un percentatge de casos correctament classificats molt elevat, del 72.9 %. En concret, els percentatges de correcte classificació per cada anyada van ser molt bons pels anys, 2002, 2004 i 2006, del 84.3%, 86.9% i 81.4% respectivament, i en canvi pels anys 2003 i 2005 van ser del 54.9% i 53.4% respectivament (taula 44).

Taula 44. Resultats de la classificació (en %) vins negres de MERLOT factor ANYADA.

	2002	2003	2004	2005	2006
2002	84.3	5.9	2.0	2.0	5.9
2003	9.8	54.9	7.8	11.8	15.7
2004	0	6.6	86.9	4.9	1.6
2005	1.7	6.9	20.7	53.4	17.2
2006	4.6	5.7	5.7	2.9	81.4

Es pot dir que, l'aplicació de l'anàlisi discriminant en vins varietals de Merlot segons l'anyada, fent servir les variables analítiques de compostos fenòlics totals (IFC), tanins, I.Dmach i I.HCl, permet una bona separació d'aquests vins en funció de paràmetres senzills de polifenols. Per avaluar l'eficiència d'aquesta classificació, es va fer servir la metodologia de validació creuada.

Les 295 mostres de vi negre de Merlot es van dividir en dos grups: aproximadament el 80% de les mostres escollides a l'atzar es van fer servir per estimar les funcions discriminants i el 20% restant per avaluar el mètode. Els % de classificació s'indiquen a la taula 45.

Taula 45. Resultats de la classificació (en %) vins negres MERLOT factor ANYADA aplicant validació creuada.

	2002	2003	2004	2005	2006
<i>80% casos (classificats correctament 74.2%)</i>					
2002	87.8%	7.3%	0%	0%	4.9%
2003	7.5%	47.5%	10.0%	15.0%	20.0%
2004	0%	2.3%	93.2%	4.5%	0%
2005	2.2%	8.9%	20.0%	51.1%	17.8%
2006	1.7%	6.8%	3.4%	1.7%	86.4%
<i>20% casos (classificats correctament 66.1%)</i>					
2002	70.0%	10.0%	0.0%	10.0%	10.0%
2003	9.1%	63.6%	0.0%	18.2%	9.1%
2004	5.9%	11.8%	76.5%	0.0%	5.9%
2005	0%	7.7%	15.4%	46.2%	30.8%
2006	9.1%	9.1%	9.1%	0.0%	72.7%

El 74.2% dels vins de Merlot es classificaven correctament en el seu grup de pertinença segons l'anyada, i pel 20% de les mostres no seleccionades per construir el model, però que es van emprar per estimar l'eficàcia del mateix, es classificaven correctament el 66.1% dels casos. Per cada una de les anyades, es classificaven correctament, el 70% dels vins de l'any 2002, 63.6% pel 2003, 76.5% pel 2004, 46.2% pel 2005 i 72.7% pel 2006. Aquest resultat es pot considerar correcte, si tenim en compte que per atzar la probabilitat d'encert era del 17.5% pels anys 2002 i 2003, 21% pel 2004, 19.9% pel 2005 i 24.1% pel 2006.

4.5.4. ANÀLISI DISCRIMINANT EN VINS NEGRES D'ULL DE LLEBRE SEGONS L'ANYADA. ANYADES 2002 al 2006

La base de dades es va construir amb 174 mostres de vins varietals d'Ull de Llebre, i les variables analítiques: CFT, IFC, AntT, Tanins, I.Gelatina, I.HCl, I.Etanol, I.Dmach, Flav, odiOH, A320 i les 3 absorbàncies: A420, A520 i A620. També les coordenades del espai CIELAB, a*, b* i L*, en total 17. Les altres variables analítiques no es van introduir en el programa perquè eren combinació lineal d'altres variables introduïdes. Per cada any el nombre de mostres va ser: 2002 (30), 2003 (37), 2004 (35), 2005 (36) i 2006 (36).

El resultat de la prova M de Box (p-valor de 0) va permetre comprovar la restricció de l'anàlisi discriminant de que les matrius de covariància han de ser iguals en els grups (taula 46).

Taula 46. Prova M de Box vins negres d'ULL DE LLEBRE factor anyada

M de Box		1067.621
F	Aprox.	3.214
	gl1	312
	gl2	270480.7
	p-valor (significació)	0.000

Es va aplicar l'anàlisi discriminant a aquesta bases de dades i amb les dues primeres funcions discriminants de les 4 obtingudes, ja s'explicava el 80% de la variància total observada. En concret la FD1 explicava un 46.9% i la FD2 un 33.1%. De totes les variables introduïdes, mitjançant la metodologia *stepwise* el model es va quedar amb 9 variables i les més discriminants van ser: Tanins, A520, Flav, I.Dmach i la coordenada a* de l'espai CIELAB.

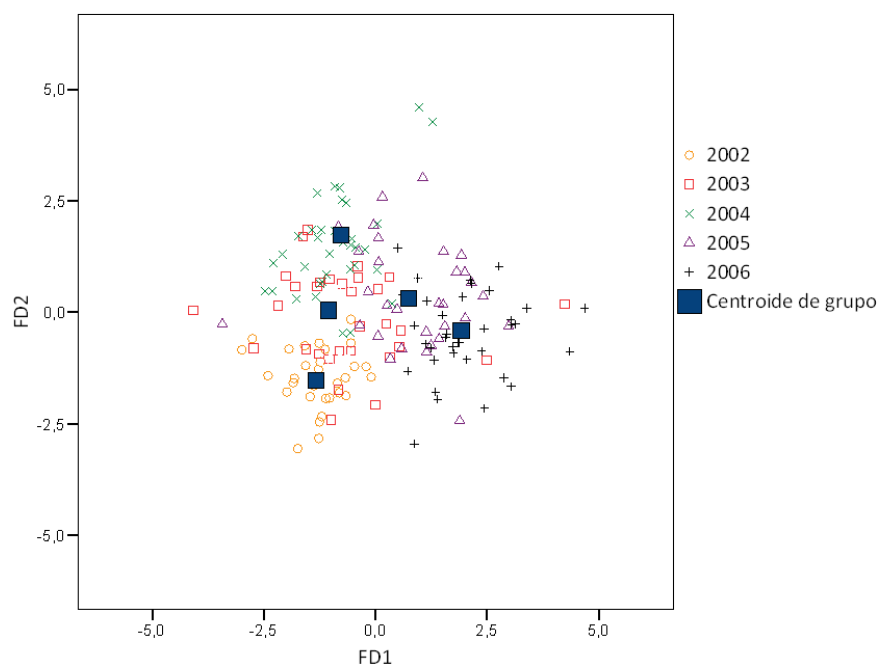
En la taula 47, es pot veure el % de variància total explicada per cada funció, la correlació canònica, l'autovalor i el valor de correlació de les variables analítiques. Per la FD1 les variables més correlacionades van ser A520 i a* en positiu i la concentració en flavonoides en negatiu. Per la FD2 la variable amb un coeficient més elevat i amb diferència respecte la resta va ser la concentració en tanins en negatiu.

En la figura 37 es presenta la distribució de les mostres de vins d'Ull de Llebre, segons l'anyada en el pla definit per les dues primeres funcions FD1 i FD2.

Taula 47. Anàlisi discriminant vins negres ULL DE LLEBRE, factor anyada. Valors de variància total, correlació canònica i autovalor i coeficients estandaritzats assignats a cada paràmetre.

	<i>FD1</i>	<i>FD2</i>
% variància total	46.9	33.1
Correlació canònica	0.786	0.730
Autovalor	1.621	1.143
Tanins	0.438	-1.231
A520	0.888	0.134
a*	0.614	0.253
AntT	0.137	0.449
I.HCl	-0.215	0.511
L*	0.413	0.407
I.Gelatina	0.470	0.310
I.Dmach	0.686	0.582
Flav	-0.825	0.231

Figura 37. Anàlisi discriminant vins negres ULL DE LLEBRE, factor ANYADA. Representació de les mostres en el pla definit per FD1 i FD2.



Si ens fixem en la posició dels centroides per cada any (taula 48) en el pla definit per les dues funcions (figura 37) i si dividim aquest en quatre quadrants (I a IV), els anys més diferenciats entre ells són el 2002 i 2006, situats en el III quadrant (valors de FD1 i FD2 negatius) i IV quadrant respectivament (valors de FD1 positius i FD2 negatiu). Els valors de FD1 separen clarament les mostres d'aquests dos anys, i per tant, els vins de l'any 2002 presentaven concentracions més elevades de compostos fenòlics, en concret de Flavonoides (Flav).

A nivell de climatologia, aquests dos anys es diferenciaven, com ja s'ha comentat, perquè l'any 2002 l'hivern va ser molt sec, 62.62 L/m², acumulats durant els mesos de gener a març, en front als 139.5 L/m² de l'any 2006, que van caure principalment al gener (132.0 L/m²). Aquest excés d'aigua de l'any 2006, va anar en detriment de la síntesi de polifenols.

La FD2 separava les anyades del 2002 i 2004. Els vins de l'any 2002 tenien valors negatius per aquesta funció i els del 2004 positius. Com en els apartats anteriors més concentració de tanins pels vins de l'any 2002 que pels de l'any 2004.

Com passava amb els vins de Merlot, els vins dels anys 2003 i 2005, queden més pròxims entre si i no tant diferenciats de la resta d'anyades. El percentatge de vins negres d'Ull de Llebre correctament classificats aplicant aquestes funcions discriminants va ser del 77.9%. En concret, per cada any es pot veure en la taula 49.

Taula 48. Coordenades dels centroides per cada funció discriminant, vins negres d'Ull de Llebre segons l'anyada.

Anyada	FD1	FD2
2002	-1.769	-1.406
2003	-0.726	-0.051
2004	-0.462	1.744
2005	0.655	0.124
2006	1.886	-0.665

Taula 49. Resultats de la classificació (en %) vins negres d' ULL DE LLEBRE factor ANYADA

	2002	2003	2004	2005	2006
2002	96.7%	3.3%	0.0%	0.0%	0.0%
2003	6.5%	71.0%	6.5%	6.5%	9.7%
2004	8.6%	5.7%	85.7%	0.0%	0.0%
2005	3.2%	9.7%	19.4%	51.6%	16.1%
2006	2.8%	2.8%	2.8%	8.3%	83.3%

En les campanyes estudiades, el percentatge de mostres de vins d'Ull de Llebre classificats en cada anyada va ser molt correcte, excepte per l'any 2005. El mateix passava pels vins varietals de Merlot i també per l'anàlisi discriminant de l'apartat (4.5) on es feia classificació dels vins negres segons l'anyada sense tenir en compte el factor varietal.

L'eficàcia d'aquesta classificació, es va comprovar fent servir la metodologia de validació creuada.

Els % de classificació van els que s'indiquen a la taula 50.

Taula 50. Resultats de la classificació (en %) vins negres Ull de Llebre factor ANYADA aplicant validació creuada.

	2002	2003	2004	2005	2006
<i>80% casos (classificats correctament 74.8%)</i>					
2002	92.0%	7.1%	0.0%	0.0%	0.0%
2003	4.5%	63.6%	18.2%	0.0%	4.5%
2004	0.0%	8.0%	92.0%	0.0%	0.0%
2005	3.8%	11.5%	15.4%	40.0%	26.9%
2006	3.3%	3.3%	3.3%	0.0%	80.0%
<i>20% casos (classificats correctament 75.0%)</i>					
2002	100%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
2003	0.0%	77.8%	0.0%	0.0%	22.2%
2004	10.0%	20.0%	70.0%	0.0%	0.0%
2005	0.0%	0.0%	20.0%	40.0%	40.0%
2006	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	100.0%

Els resultats de classificació en global són molt bons i també individualment per cada anyada, excepte per l'any 2005, en el qual els errors de classificació van ser molt elevats. Destacar que aquest any va ser atípic degut a la forta sequera des de la tardor anterior fins al moment de la verema, a més va ser un any d'escassa collita.

A diferència dels dos apartats anteriors, les variables de polifenols: concentració en flavonoides (Flav) i la component vermella (A520) participaven en la discriminació i a més la distribució de les mostres segons l'anyada en el pla definit per les dues primeres funcions va ser diferent als anteriors gràfics (figures 33 i 36) .

4.5.5. ANÀLISI DISCRIMINANT EN VINS NEGRES DE CABERNET SAUVIGNON SEGONS L'ANYADA. ANYADES DEL 2002 al 2006.

La base de dades per aquest grup es va construir a partir de 248 mostres de vins varietals de Cabernet Sauvignon de les anyades del 2002 al 2006. En concret, 39 per l'any 2002, 42 pel 2003, el 2004 se'n van analitzar 60, 53 al 2005 i finalment pel 2006, 54 vins. Es van fer servir per l'anàlisi discriminant les següents variables: CFT, AntT, Tanins, I.Gelatina, I.HCl, I.Etanol, IFC, I.Dmach, Flav, odiOH, A320 i les 3 absorbàncies: A420, A520 i A620 nm. També les coordenades del espai CIELAB, a*, b* i L*, en total 17 variables analítiques. Igual que ens els apartats anteriors no es van incloure les altres variables analítiques: IC, to, AntLI, No Flav i les coordenades de l'espai CIELAB per ser combinació lineal de les altres introduïdes en el programa estadístic.

La igualtat de les matrius de covariància entre els grups es va comprovar amb el valor de significació de 0 de la prova M de Box (taula 51).

Taula 51. Prova M de Box vins negres CABERNET SAUVIGNON factor anyada.

M de Box		463.964
F	Aprox.	2.935
	gl1	144
	gl2	59253.517
	p-valor (significació)	0.000

A l'aplicar l'anàlisi discriminant per anyades per els vins negres de Cabernet Sauvignon, es van obtenir quatre funcions discriminants. Les dues primeres FD1 i FD2, explicaven el 39.3% i 36.7% de la variància total, amb una correlació de $r=0.735$ per la FD1 i de $r=0.724$ per la FD2. De les 17 variables inicials, aplicant la metodologia *Stepwise*, es van reduir a 8 variables amb poder discriminant. A la taula 52 es pot veure el % de variància total explicada per les dues primeres funcions, la correlació canònica, el valor de Lambda Wilks i el valor de correlació de les variables analítiques per cada funció.

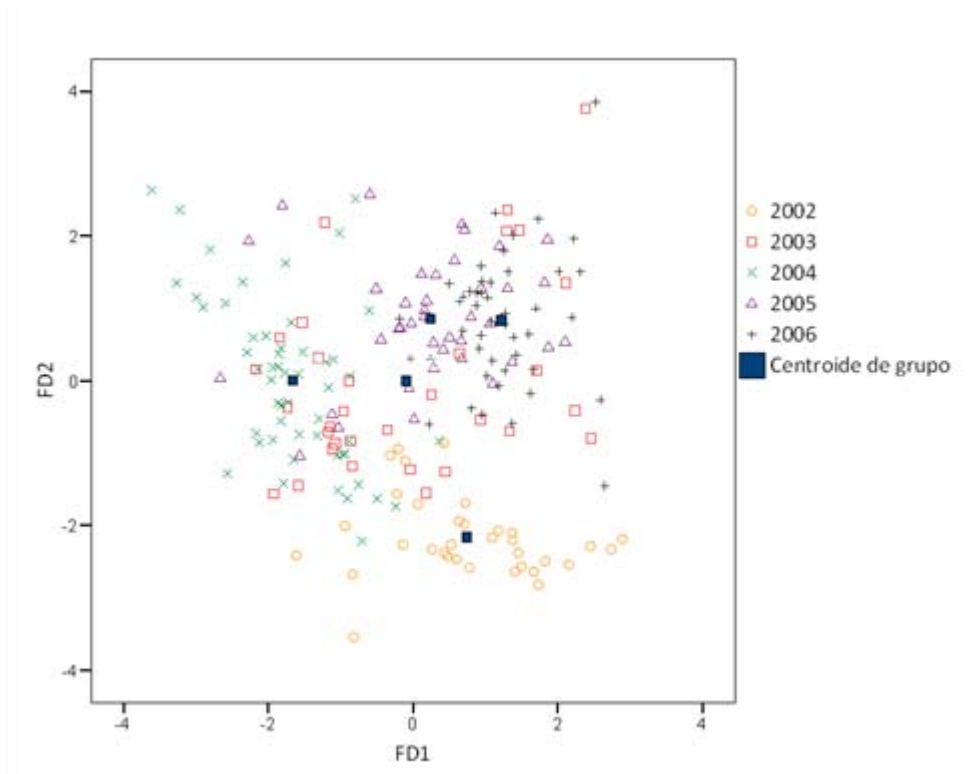
Taula 52. Anàlisi discriminant vins negres CABERNET SAUVIGNON, factor anyada. Valors de variància total, correlació canònica i autovalor per les FD i coeficients estandaritzats assignats a cada paràmetre.

	FD1	FD2
% variància total	39.3	36.7
Correlació canònica	0.735	0.724
Lambda Wilks	0.119	0.258
Tanins	1.232	0.213
A620	-0.015	0.693
a*	0.157	0.871
I.HCl	-0.387	0.135
IFC	0.195	-0.827
I.Dmach	-0.227	0.817
A320	-0.295	0.330
CFT	-0.389	0.541

La concentració en tanins va ser la variable que presentava un coeficient més elevat per la funció FD1 i en positiu. En canvi, les altres variables com I.Dmach i la coordenada a* de l'espai CIELAB, estaven correlacionades amb positiu a la funció FD2 i la variable IFC en negatiu per la mateixa funció.

A la figura 38 es presenta la distribució de les mostres de vins de Cabernet Sauvignon, segons l'anyada, en el pla definit per les funcions FD1 i FD2. A diferència dels altres apartats de l'anàlisi discriminant segons l'anyada, en el cas dels vins de Cabernet Sauvignon, la localització de les mostres de l'any 2002 en el pla definit per les dues primers funcions discriminants és totalment diferent. Igual que els vins de Merlot i Ull de Llebre, les anyades 2003 i 2005 no quedaven tan diferenciades, i en canvi l'anyada del 2002 quedava separada de la resta i en un pla oposat a la del 2004.

Figura 38. Anàlisi discriminant vins negres CABERNET SAUVIGNON, factor anyada. Representació de les mostres en el pla definit per FD1 i FD2.



Si ens fixem en la posició dels centroides (taula 53), la FD1 permetia diferenciar els vins negres de Cabernet Sauvignon del 2004 dels de l'any 2006, per presentar els de l'any 2006 valors de FD1 positius, amb més concentració de tanins.

La FD2 permetia diferenciar els vins del any 2002 dels vins dels anys 2005 i 2006. Els vins del 2005 i 2006 presentaven valors més elevats de l'índex de Dmach i en canvi, la concentració global de compostos fenòlics (IFC) era molt més elevada pels vins del 2002, com va passar en els vins de Merlot i Ull de Llebre. El percentatge de vins correctament classificats aplicant aquestes funcions discriminants va ser elevat, del 77.7%. En concret per cada any, es pot veure a la taula 54.

Taula 53. Coordenades dels centroides per cada funció discriminant, vins negres de Cs segons l'anyada.

Anyada	FD1	FD2
2002	0.743	-2.162
2003	-0.094	-0.004
2004	-1.663	0.005
2005	0.239	0.857
2006	1.220	0.832

Taula 54. Resultats de la classificació (en %) vins negres CABERNET SAUVIGNON factor ANYADA

	2002	2003	2004	2005	2006
2002	88.2%	5.9%	5.9%	0.0%	0.0%
2003	3.1%	62.5%	12.5%	6.3%	15.6%
2004	5.7%	5.7%	81.1%	1.9%	5.7%
2005	0.0%	14.6%	7.3%	68.3%	9.8%
2006	2.2%	6.5%	0.0%	6.5%	84.8%

Quan es va repetir l'anàlisi discriminant per les mateixes mostres, aplicant la validació creuada per avaluar l'eficàcia de les funcions discriminants, fent servir les mateixes variables, es van obtenir els següents resultats de classificació de les mostres de vins de Cabernet Sauvignon segons el grup de pertinença en funció de l'anyada, que es mostren a la taula 55. En general, els resultats de classificació en funció de l'anyada, segons el model basat en la composició fenòlica i color, van ser molt correctes, excepte pels anys 2003 i 2005

Taula 55. Resultats de la classificació (en %) vins negres CABERNET SAUVIGNON factor ANYADA aplicant la validació creuada.

	2002	2003	2004	2005	2006
<i>80% casos (classificats correctament 76.6%)</i>					
2002	93.3%	3.3%	3.3%	0.0%	0.0%
2003	4.2%	58.3%	16.7%	4.2%	16.7%
2004	6.4%	4.3%	85.1%	2.1%	2.1%
2005	0.0%	3.2%	12.9%	64.5%	19.4%
2006	5.1%	12.8%	0.0%	7.7%	74.4%
<i>20% casos (classificats correctament 52.8%)</i>					
2002	80.0%	20.0%	0.0%	0.0%	0.0%
2003	0.0%	37.5%	37.5%	0.0%	25.0%
2004	16.7%	0.0%	66.7%	0.0%	16.7%
2005	0.0%	40.0%	0.0%	30.0%	30.0%
2006	14.3%	0.0%	0.0%	14.3%	71.4%

En resum, es pot dir que l'anàlisi discriminant per anyades va donar resultats molt bons i també quan es va fer servir el model per mostres desconegudes (validació creuada). En el quadre següent (taula 56) es mostren els percentatges de classificació de les mostres en funció de l'anyada per a cada tipus de vi negre varietal i també per tots els vins en general sense tenir en compte el factor varietal.

Taula 56. Resum dels resultats de la classificació (en %) vins negres factor ANYADA

	2002	2003	2004	2005	2006
Vins Cs	88.2%	62.5%	81.2%	68.3%	84.8%
Vins Mt	87.8%	47.5%	93.2%	51.5%	86.4%
Vins Te	92.9%	63.6%	92.0%	42.3%	80.0%
Vins (Tots)	92.9%	56.3%	90.5%	61.5%	87.0%

Respecte aquest apartat de diferenciació segons l'anyada per a cada tipus de vi negre varietal, els anys 2002, 2004 i 2006 els % de classificació van ser correctes, independentment del factor varietal i per tant es podria parlar de tipicitat dels vins segons l'anyada en funció de la composició

fenòlica. Pels anys 2003 i 2005 els percentatges no van ser tan bons. Justament, aquests dos anys (2003 i 2005), es van caracteritzar per ser climatològicament els més atípics.

L'estiu de l'any 2003 va ser molt calorós, la mitjana de les temperatures mitjanes per els mesos d'estiu (juny a agost) va ser de 25.71 °C (la resta d'anys era de l'ordre dels 23 °C, taula 40) i l'hivern va ser relativament fred, amb abundants pluges que van continuar fins a la primavera. A partir del mes de juny van començar les fortes calors abans esmentades i un període de sequera que no es va trencar fins a finals d'agost (figura 34).

L'any 2005 es va caracteritzar per la forta sequera des de la tardor anterior fins al moment de la verema. L'hivern va ser molt fred i extremadament sec i amb cap pluja significativa per crear reserves hídriques en el sòl. De gener a setembre s'havien acumulat 144.6 L/m², en canvi els altres anys, pel mateix període, s'havien acumulat el 2002, 518.7 L/m², 385.4 L/m² al 2003, 440.8 L/m² al 2004 i 323.8 L/m² al 2006 (figura 35).

Amb aquests resultats de classificació de les mostres, es va comprovar que sense tenir en compte el factor varietal, s'obtenia un elevat percentatge de classificació de les mostres en funció de l'anyada, i per tant, l'efecte varietal per les mostres analitzades i les variables de polifenols utilitzades no emmascarava l'efecte exercit per l'anyada.

Les variables que més van discriminar els vins en funció de l'anyada, per cada tipus de vi varietal i també pel global de vins, tenint en compte els coeficients de cadascuna d'elles en les funcions discriminants, van ser:

Taula 57. Variables de polifenols amb més poder discriminant segons l'anyada.

Mt	Tanins	I.Dmach	I.HCl	A320	IFC	I.Etanol	I.Gelatina	CFT	AntT
Te	Tanins	I.Dmach	I.HCl	a*	A520	Flav	I.Gelatina	AntT	L*
CS	Tanins	I.Dmach	a*	I.HCl	IFC	CFT			
Tots	Tanins	I.Dmach	I.HCl	IFC	A420	a*			

Com ja s'ha comentat al fer servir la metodologia *stepwise*, permet incloure en el model únicament aquelles variables que realment són útils per a la classificació i a més permet avaluar la importància de cada variable en el model discriminant. Els paràmetres tanins, I.Dmach i I.HCl són bons marcadors de l'anyada, perquè en totes les línies estudiades han estat les variables més discriminants. És a dir, segons els resultats obtinguts en aquest estudi, les condicions climàtiques de l'anyada influeixen en la quantitat i en l'estructura química dels tanins.

Sembla doncs, que hi ha un fort efecte de l'anyada i de la climatologia en el contingut de polifenols final del vi. Cacho *et al.* (1992) també remarcaven aquest fort efecte, que en el seu estudi implicava diferents nivells finals d'antocians en verema, registrant entre un 50% i 100% de diferències en comparar dues anyades, en les varietats Garnatxa, Ull de Llebre i Monastrell. També Ryan *et al.* (2003) en el seu treball amb raïm trobaven una disminució dels continguts en antocians, en concret de delfinidina i petunidina, que associaven a les condicions climàtiques de l'any, en el sentit que els anys relativament frescos, els continguts eren superiors que en els anys més càlids.

Donat aquest efecte de l'anyada, en l'apartat següent d'aquest treball es va decidir provar de diferenciar cada tipus de vi negre en funció de la varietat, tractant cada anyada per separat, per esbrinar si l'efecte de l'anyada podria produir un emmascarament a l'hora d'agrupar les mostres segons la varietat. L'estudi de Arozarena *et al.* (2000) indicava que la diferenciació varietal era més complicada quan hi havia el factor anyada.

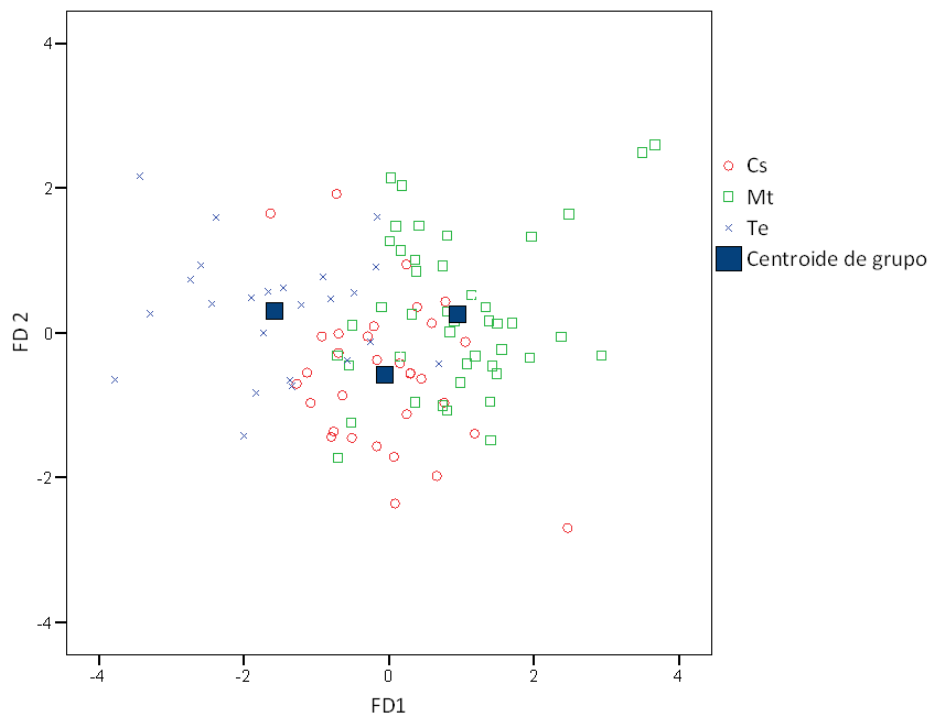
4.6 ANÀLISI DISCRIMINANT EN VINS NEGRES SEGONS LA VARIETAT PER DIFERENTS ANYADES.

Es va aplicar l'anàlisi discriminant per cada anyada per separat per estudiar l'efecte varietal i ometre així l'efecte anyada.

Per l'any 2002, la base de dades estava formada per un total de 121 mostres de vins, 52 de Merlot, 39 de Cabernet Sauvignon i 30 de Ull de Llebre i les 17 variables analítiques utilitzades en els apartats anteriors. Es va aplicar l'anàlisi discriminant a aquesta matriu (figura 39), la metodologia *stepwise* i es van obtenir dues funcions discriminants que explicaven el 72.4% i 27.6% de la variància total, respectivament, amb una $r = 0.525$ per la FD1 i $r = 0.356$ per la FD2.

Únicament dues variables analítiques van tenir capacitat de discriminar: A520 (pigments de color vermell) per la FD1 i l'índex de gelatina (I.Gelatina) per la FD2, ambdós en positiu. Amb aquestes dues funcions es van obtenir uns percentatges de classificació bons pel Merlot de 78.4% i 65% pel Ull de Llebre però en canvi cap mostra de Cabernet Sauvignon es va classificar en el seu grup de pertinença.

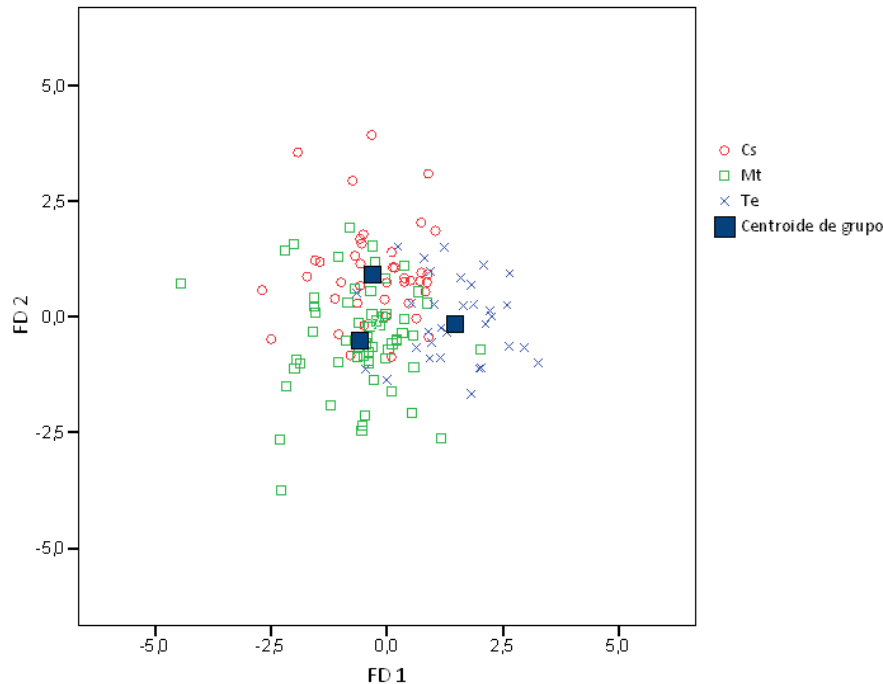
Figura 39. Anàlisi discriminant vins negres any 2002, factor VARIETAT. Representació de les mostres en el pla definit per FD1 i FD2.



Es va aplicar l'anàlisi discriminant als vins de l'any 2003 (figura 40), un total de 131 mostres de vi negre, distribuïdes segons l'origen varietal en 42 de Cs, 52 de Mt i 37 de Te. Fent servir les mateixes variables, i la metodologia *stepwise*, es van obtenir dues funcions discriminants, FD1 que explicava el 89.4% de la variància total i una $r=0.744$, i la FD2 amb una variància total de 10.6% i $r=0.358$. En total quatre variables presentaven poder discriminant.

Per la FD1 el valor de A520 en positiu i A320 en negatiu i per la FD2 les variables I.Gelatina i I.Dmach, ambdós en positiu. Amb la combinació lineal d'aquestes quatre variables en les funcions discriminants es van obtenir un 70.7% de mostres correctament classificades, amb % elevats per els vins de Merlot (82.9%) i de Ull de Llebre (85%) però dolents pel Cabernet Sauvignon, amb un error del 65% de classificació, com l'any 2002.

Figura 40. Anàlisi discriminant vins negres any 2003, factor VARIETAT. Representació de les mostres en el pla definit per FD1 i FD2.



Per les mostres del 2004 (figura 41), igualment es van obtenir dues funcions discriminants, la FD1 explicava el 68.8% de la variància total i $r=0.626$ i la FD2 el % restant i $r=0.476$. La base de dades estava formada per 157 mostres de vi negre, en concret 60 de Cs, 62 de Mt i 35 de Te. També, sols quatre variables configuraven les funcions discriminants: A420, tanins, a^* i A320 . Els percentatges de vins correctament classificats, van ser molt bons, en general per tots els vins, 71.9% pels vins de Cabernet Sauvignon , 76.1% pels vins de Merlot i 70.4% pels d'Ull de Llebre.

Es va aplicar el mateix procediment d'anàlisi estadística per les mostres de vi de l'any 2005 (figura 42), en total 148, 59 de Mt, 53 de CS i 36 de Te. La combinació de sis variables: A420, a^* , A320, AntT, Tanins i CFT configuraven les dues funcions discriminant, FD1 i FD2 que explicaven el 67.5% i 32.5% respectivament de la variància total i una correlació de $r= 0.736$ i $r= 0.602$ respectivament. Els % de classificació també van ser molt bons, com l'any 2004, el 79.5% de les mostres de vi es classificaven segons l'origen varietal i en concret pels vins de Cabernet Sauvignon el 69.6%, pels vins de Merlot el 80% i pels vins d'Ull de Llebre el 90%.

Figura 41. Anàlisi discriminant vins negres any 2004, factor VARIETAT. Representació de les mostres en el pla definit per FD1 i FD2.

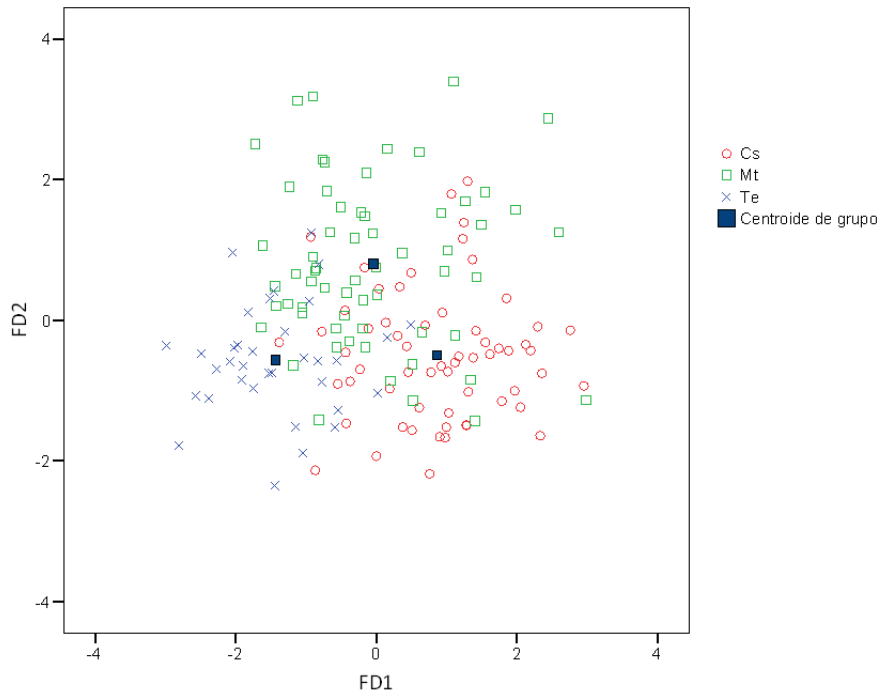
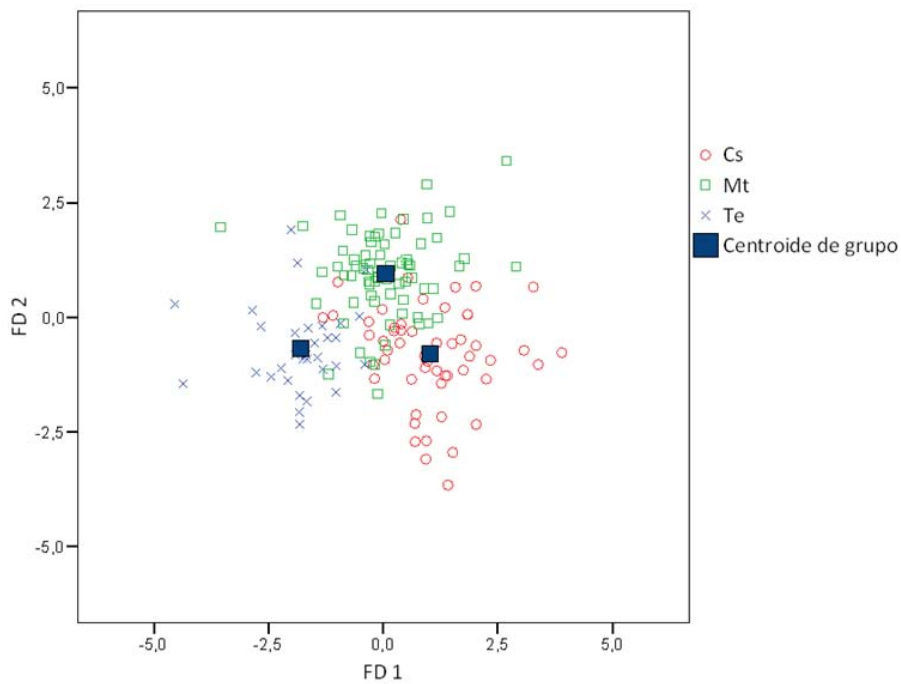
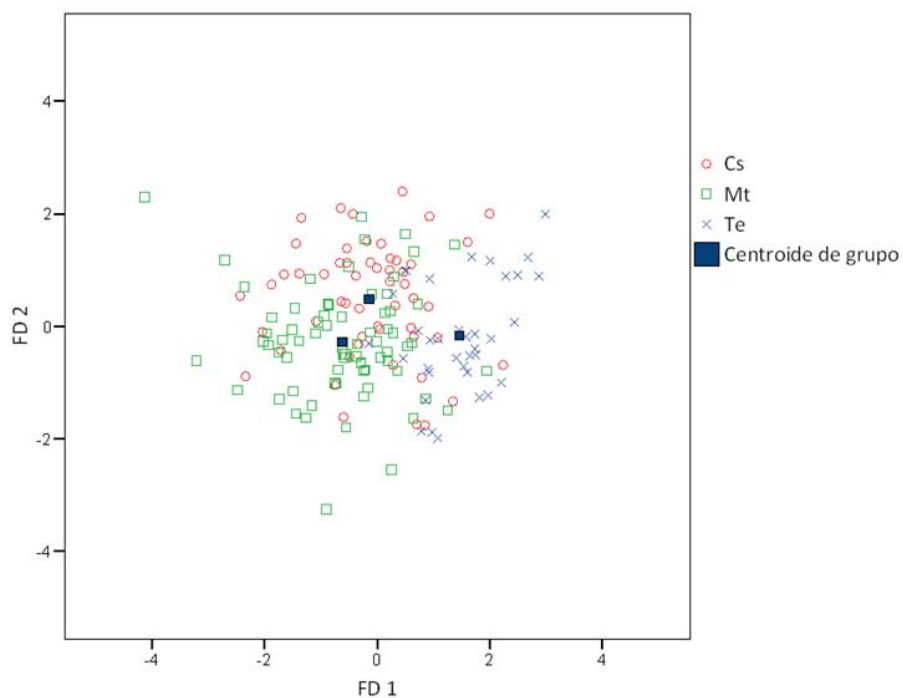


Figura 42. Anàlisi discriminant vins negres any 2005, factor VARIETAT. Representació de les mostres en el pla definit per FD1 i FD2.



Finalment per les mostres de vi de l'any 2006 (figura 43), quatre variables configuraven les dues funcions discriminants: A420, I.Gelatina, A520 i tanins. La FD1 explicava el 73.7% de la variància total i una $r=0.630$, i la FD2 explicava el 26.3% restant i una correlació de $r=0.436$. Mitjançant aquestes dues funcions, es van classificar correctament el 64.8% de les mostres. Pels vins de Cabernet Sauvignon el % va ser molt baix, del 48.6%, pels vins de Merlot del 66.7% i pels vins d'Ull de Llebre es van classificar correctament un 82.1% de les mostres.

Figura 43. Anàlisi discriminant vins negres any 2006, factor VARIETAT. Representació de les mostres en el pla definit per FD1 i FD2.



En resum, a la taula següent s'indica els % de classificació de les mostres de vins negres segons l'origen varietal per cada any d'elaboració. Com es pot veure els % tampoc milloren si es tracten els vins per separat, tenint en compte l'anyada. A més tampoc hi ha homogeneïtat de les variables que discriminen segons la varietat entre els diferents anys.

Taula 58. Resultats classificació (en %) per a vins negres segons l'anyada i varietat.

	Cs	Mt	Te
2002	0	78.4	65.0
2003	35.0	82.9	85.0
2004	71.9	76.1	70.4
2005	69.6	80.0	90.0
2006	48.6	66.7	82.1
Tots els anys	56.1%	78.8%	78.3%

4.7 APLICACIÓ DE L'ANÀLISI DISCRIMINANT: RESUM DE LA INTERACCIÓ VARIETAT I ANYADA.

A les següents taules es resumeixen els resultats d'aplicar l'anàlisi discriminant a les mostres de vins blancs (taula 59) i negres varietals de la DO Penedès (apartats 4.3 al 4.5) segons el factor varietat o anyada en funció de la concentració en compostos fenòlics i paràmetres de color.

Taula 59. Variables que intervenen en la discriminació pel factor varietat o anyada en vins blancs.

	<i>Varietat</i>	<i>Anyada</i>
No Flav		X
odiOH		X
IFC		X
A420	X	
A520	X	
CFT	X	X
A320	X	X
I.Dmach	X	X
%classificats correctament	61.1%	43.5%

Com es pot observar de la taula 59, tres variables tenen poder discriminant pel factor varietat i anyada: el contingut en compostos fenòlics totals (CFT), el contingut en hidroxicinamats (A320) i finalment el contingut en catequines (I.Dmach). Tres paràmetres que podrien servir com a indicadors de les condicions climàtiques de cada anyada, així com de la tipicitat varietal dels vins blancs.

Pels vins negres la influència dels compostos fenòlics i paràmetres de color a nivell fenotípic (varietat) o condicions climàtiques (anyada) es resumeix a la taula 60. Pels vins negres són més les variables de polifenols i color que incideixen en l'agrupament dels vins bé sigui a nivell de varietat o anyada. Destaquen 4 variables que tenen poder discriminant tan a nivell d'anyada com de varietat: el contingut en hidroxicinamats (A320), el contingut en polifenols totals (IFC i CFT) i la coordenada a^* de l'espai CIELAB (component vermella).

Taula 60 . Variables que intervenen en la discriminació pel factor varietat o anyada en vins negres.

	<i>Varietat</i>	<i>Anyada</i>
I.HCl		X
Tanins		X
A620		X
I.Dmach		X
A420	X	
A520	X	
a^*	X	X
L^*	X	
CFT	X	X
IFC	X	X
AntT	X	
Flav	X	
A320	X	X
I.Gelatina	x	
%classificats correctament	72.2%	78.9%

4.8 CORRELACIÓ ENTRE L'ANÀLISI SENSORIAL I LA COMPOSICIÓ FENÒLICA DELS VINS

En aquest apartat, es va estudiar la relació entre la composició fenòlica i l'anàlisi sensorial dels vins, i com es correlacionaven amb les diferents propietats organolèptiques. Com s'ha descrit ja en la metodologia, l'anàlisi organolèptica dels vins es va realitzar mitjançant un panell de tast format per un mínim de set tastadors experts seleccionats que formaven part del comitè de qualificació del Consell Regulador de la DO Penedès.

L'execució del tast, es divideix en tres fases consecutives: la fase visual, la olfactiva i finalment la gustativa. La fase visual constitueix el primer contacte amb el vi. Durant aquesta fase s'avalua la transparència, la brillantor i el color del vi.

La fase olfactiva és una part fonamental del tast, perquè permet apreciar les qualitats o defectes d'un vi, i a més està molt relacionada amb la fase gustativa. Els aromes es perceben a través de la via nasal directa i també la via retronasal. Cal tenir en compte, que en la descripció aromàtica d'un vi, intervenen una multitud de substàncies odorants. Els diferents aromes del vi es classifiquen en tres famílies: aromes primaris, secundaris i terciaris. Els primers són aquells propis de la varietat de raïm que s'ha fet servir durant l'elaboració. Els secundaris són aquells derivats o produïts durant el procés fermentatiu i per últim els terciaris són el resultat de l'envelliment o cria.

Finalment la fase gustativa, és el resultat de les sensacions gustatives (dolç, àcid, salat i amarg), de la sensació retronasal i finalment de les sensacions de contacte del vi amb la boca.

En el vi, l'anàlisi sensorial té molta importància en el marc del Consell Regulador d'una DO. El Comitè de Qualificació del Consell Regulador, tasta els vins i decideix si ha de ser qualificat o no dins una determinada DO, depenent sempre de la seva qualitat organolèptica. En aquest control per part del Consell Regulador, a més de la degustació, els vins també són sotmesos a anàlisis fisicoquímiques.

En aquest apartat es va estudiar si la composició fenòlica repercutia de forma directa en els vins i per tant, si generava diferències apreciables a nivell de tast. La relació entre l'avaluació sensorial i la composició química del vi és un punt d'interès per a l'enologia.

Diferents autors han estudiat la influència de la composició volàtil sobre les característiques organolèptiques (Escudero *et al.*, 2007; Saenz-Navajas *et al.*, 2010), d'altres també han examinat les relacions entre els compostos fenòlics i els seus atributs sensorials (Aranson i Ebeler, 2004; Boselli *et al.*, 2004; Preys, *et al.*, 2006; Cliff, *et al.*, 2007; Holt, *et al.*, 2008; Granato *et al.*, 2012; Kallithraka *et al.*, 2011; Chira *et al.*, 2011; Lorrain, *et al.* 2013; Cadot, *et al.*, 2012; Añon *et al.* 2014).

La composició fenòlica dels vins compren un grup heterogeni de substàncies químiques d'estructures moleculars diverses i que són transferides al vi durant el procés de vinificació i que finalment li confereixen les seves particulars característiques de qualitat i sensorials.

Per exemple, els flavanols contribueixen en gran mesura a les propietats sensorials com astringència, amargor i cos (Gawel *et al.*, 1998; Peleg *et al.*, 1999). Segons diferents estudis, aquestes característiques d'astringència i amargor, depenen de les característiques estructurals dels tanins. I per tant, augmenta la sensació d'astringència, a mesura que augmenta el grau de polimerització dels tanins (Peleg *et al.*, 1999).

L'estudi de la relació entre els paràmetres fisicoquímics de compostos fenòlics dels vins blancs varietals d'aquest treball i valor de la puntuació sensorial, es va realitzar mitjançant l'anàlisi de correlació canònica de Pearson. La base de dades que es va fer servir contenia un total de 581 mostres de vins blancs varietals i de 18 variable analítiques. La taula 61 presenta els valors de correlació entre la puntuació sensorial i concentració de polifenols per a vins blancs, tan a nivell de puntuació global com per a la puntuació a cada fase del tast (aspecte, olor i gust). Només s'indiquen aquelles variables analitzades que presentaven correlació per alguna de les fases del tast. Entre parèntesi s'indica el nivell de significació.

Taula 61. Correlacions Pearson entre paràmetres de color i polifenols i l'avaluació sensorial per a vins blancs.

	<i>Nota global</i>	<i>Aspecte</i>	<i>Olor</i>	<i>Gust</i>
A420		-0.188(0.01)		
A620	-0.101(0.05)	-0.136(0.01)		
A520	-0.109(0.05)	-0.225(0.01)		
IC	-0.117(0.05)	-0.188(0.05)		
L*	0.116(0.05)	0.229(0.01)		
To		0.100(0.05)		
CFT		-0.146(0.01)	0.115(0.01)	0.103(0.05)
b*		-0.191(0.01)		
I.Dmach				0.111(0.05)
C*		-0.189(0.01)		
odiOH		-0.120(0.01)		
Tanins				0.143(0.01)

Les variables que presentaven correlació amb la puntuació global estan relacionades amb paràmetres del color: IC, A520, A620 i L*.

Si ens fixem en la fase visual del tast (aspecte) les variables de color i les de l'espai CIELAB estan totes relacionades amb l'aspecte, tal i com es podia esperar, A420, A520, i A620, totes tres en sentit negatiu, es a dir, a més nota en la fase visual, menys proporció de groc, vermell o blau. La coordenada L* en positiu, és a dir vins més lluminosos són millor puntuats, i la b* en negatiu (més color groc) menys puntuació. La tonalitat està correlacionada positivament amb l'aspecte, i per tant a més proporció de groc que de vermell més puntuació en la fase visual.

També destaca la correlació entre el contingut en o-dihidroxifenols (odiOH) en sentit negatiu i l'aspecte. A més concentració d'aquests compostos, donat que condueixen a l'enfosquiment (oxidació) dels vins blancs, menys puntuació en la valoració del color dels vins. Majoritàriament l'àcid cafeïc i els seus ésters de catequina i epicatequina i l'àcid gàl·lic, són considerats com els compostos més susceptibles a patir una oxidació en el procés d'enfosquiment (Buxaderas *et al.*, 2010; Fernández-Zurbano *et al.*, 1995; Saucier i Waterhouse 1999).

Finalment també el contingut en compostos fenòlics (CFT) està inversament correlacionat amb la puntuació de la fase visual, en el sentit que a més concentració d'aquests compostos, menys puntuació.

Amb la fase olfactiva, la única variable correlacionada de totes les de polifenols, és el contingut en compostos fenòlics totals (CFT), en sentit positiu: a més concentració, més puntuació en la fase olfactiva. Aquests resultats de la fase olfactiva, estan d'acord amb els trobats a la literatura per autors com Aronson i Ebeler (2004), en el seu estudi amb solucions model, demostraven interaccions entre els compostos fenòlics i la percepció de la intensitat de certs aromes.

En referència a la fase gustativa, les úniques variables de polifenols correlacionades són CFT, I.Dmach i la concentració en tanins. Totes tres correlacionades en sentit positiu amb la puntuació dels vins a nivell gustatiu. Les tres variables es relacionen amb conceptes d'estructura en boca dels vins. Aquests resultats demostren el pes dels els compostos fenòlics en la qualitat del vi, donat que contribueixen a les característiques de color i gust dels vins.

La influència de la composició fenòlica en l'anàlisi sensorial dels vins, ha estat extensament estudiada, però la majoria de treballs es concentren en vins negres. De l'estudi de correlació en vins blancs (taula 61), sembla que si que existeix relació entre el contingut de compostos fenòlics i la percepció sensorial dels vins, és a dir, amb la percepció de la qualitat, apreciada pel Comitè de Qualificació de la DO Penedès.

Per als vins negres, l'estudi de correlació es va fer a partir de la base de dades global, amb un total de 717 mostres. Els resultats de l'estudi de correlació es mostren a la taula 60. En tots els casos, el nivell de significació va ser del 0.01 excepte pel índex de gelatina que va ser del 0.05.

Taula 62. Correlacions de Pearson entre els paràmetres de color i polifenols i l'avaluació sensorial per a vins negres.

	<i>Nota global</i>	<i>Aspecte</i>	<i>Olor</i>	<i>Gust</i>
A420	0.310	0.398	0.290	
A620	0.224	0.424	0.215	
A520	0.258	0.382	0.238	
IC	0.279	0.406	0.250	
L*	-0.295	-0.453	-0.281	
To		-0.124		
CFT	0.266	0.327	0.259	
AntT	0.309	0.216	0.297	
AntLl	0.262		0.247	
Tanins	0.193	0.129	0.225	
I.Gelatina		0.104(0.05)		
I.HCl	-0.153	0.166	-0.111	-0.174
I.Etanol		0.143		
IFC	0.290	0.304	0.304	
I.dmach	0.148	0.190	0.170	
b*	-0.284	-0.460	-0.271	
a*	-0.290	-0.425	-0.275	
C*	-0.254	-0.398	-0.236	
odiOH	0.228	0.234	0.248	
A320	0.216	0.283	0.179	
No Flav	0.183		0.136	
Flav	0.250	0.299	0.271	
S*		0.610		

Segons els resultats obtinguts, a nivell de puntuació global, presenten correlació totes les variables excepte: to, I.Gelatina, S* i I.Etanol. Les variables analítiques més correlacionades amb la puntuació global van ser: AntT, IFC i A420 en positiu, i en sentit oposat L*, totalment lògic donat que a més valors de L* indica més lluminositat i per tant en vins negres menys intensitat de color.

Les referències bibliogràfiques també corroboren aquests resultats de correlació. En l'article de Cadot *et al.* (2012), la concentració en flavonoides, particularment antocians i tanins, tenien un rol molt important en l'astringència i el color dels vins. També la concentració en hidroxicinamats (A320) incidia en la sensació d'astringència i amargor. En el mateix article els autors trobaven relacions entre descriptors aromàtics de fruites negres i el color, i entre fruites vermelles i la concentració total de compostos fenòlics. També els descriptors visuals que feien servir es correlacionaven positivament amb els valors de 420, 520 i 620 nm, i negativament amb la coordenada L*, resultats que són totalment coincidents amb els d'aquesta tesi. Al final del seu estudi raonaven que la composició fenòlica dels vins contribuïa a la puntuació organolèptica.

També, destaquen els treballs de Mercurio *et al.* (2010) en els quals analitzaven 1643 vins d' Austràlia de diferents campanyes, 2005 al 2007, i avaluaven el pes de les diferents variables de compostos fenòlics en l'anàlisi sensorial. En el seu treball observaven també que els vins millor puntuats presentaven concentracions de compostos fenòlics i tanins més elevades.

Si ens fixem en les variables que es correlacionen amb la puntuació de la fase visual (taula 62), totes presenten correlació excepte la concentració en compostos no flavonoides (No Flav) i la mesura d'antocians lliures (AntLI). Preys *et al.* (2006) a partir de 30 vins comercials de França i 29 d'Alemanya, de diferents anyades, els caracteritzaven a nivell de composició fenòlica i organolèpticament. En els seus treballs afirmaven que el contingut en pigments vermells (és a dir, antocians), no estava linealment relacionat amb la percepció del color. Això explicaria la no correlació trobada entre la variable antocians lliures (antLI) i la fase visual d'aquesta tesi.

La variable més correlacionada amb la fase visual en positiu, és el paràmetre S* de l'espai CIELAB, que expressa la saturació del color, i la més correlacionada però en negatiu també és una coordenada de l'espai CIELAB, la b*. La correlació positiva de variables analítiques com la composició en tanins i els respectius índex: I.Gelatina, I.HCl i I.Etanol, es pot relacionar amb les reaccions químiques que es donen entre tanins i antocians, bé sigui per reaccions a través de l'acetaldehid o bé de forma directa, ja que les associacions entre aquestes molècules donen lloc a l'estabilització del color dels vins (Vidal *et al.*, 2004).

A nivell de la fase olfactiva la variable més correlacionada és IFC en positiu. En negatiu, la coordenada L* de l'espai CIELAB. No es pot establir un motiu clar per aquestes correlacions, tot i que Somers (1971) en els seus estudis trobava que la intensitat d'aroma d'un vi i la seva qualitat, estava correlacionada amb la intensitat de color.

L'estudi de Lorrain *et al.*, (2013) demostrava la correlació que existeix entre l'aroma dels vins i els compostos fenòlics, especialment antocians i tanins. En concret, els seus resultats, evidencien que una concentració elevada de catequines (monòmers dels tanins) altera la percepció dels ésters: etilbutirat, etilisobutirat i etiloctanoat. Tot i que afirmen que les interaccions aroma-polifenol són complexes i es necessiten més estudis per entendre i predir millor la percepció de l'aroma dels vins.

Dufour i Sauvaitre (2000) en el seu article estudiaven també les interaccions entre el contingut en antocians i l'aroma dels vins, i raonaven que a nivells més elevats d'antocians més influència. Añon *et al.* (2014) demostraven la contribució dels compostos fenòlics (antocians i tanins) a la nota de cata. En el seu treball trobava correlació lineal entre el contingut en antocians i 14 compostos volàtils diferents.

Finalment per la fase gustativa, únicament hi ha incidència d'una variable, l'índex de HCl (I.HCl) i en negatiu. Curiosament la mesura de l'astringència i de la concentració en tanins, no es correlacionen amb la puntuació de la fase gustativa. Aquests resultats sorprenen però estan d'acord amb els trobat per Holt *et al.*, (2008). En el seu treball no trobaven relació entre la concentració de tanins dels vins i la sensació d'astringència, i també destacaven que més que la concentració en tanins, calia tenir en compte la composició dels tanins en quan a dímers, polímers etc.

També Rinaldi *et al.* (2012) en el seu estudi demostraven que l'activitat sensorial dels tanins no és fàcil de predir, perquè està influenciada per altres aspectes com són l'estructura química dels tanins, la quantitat i equilibri amb altres compostos. Aquests resultats explicarien que l'única variable correlacionada amb la fase gustativa, era l'índex HCl que mesura el grau de polimerització d'aquets tanins, més que no pas la seva concentració.

Aquests resultats també els sostenen altres autors com Vidal *et al.*, (2004) i Kallitharaka *et al.* (2011). En aquest últim article, els seus autors determinaven que en la percepció d'astringència dels tanins, s'havia de tenir en compte si eren monòmers o oligòmers i a més, tenir en present que els oligòmers tenen més hidrofobicitat i per tant augmenten la sensació d'astringència.

Clift *et al.*, (2007) en els seus estudis amb una matriu de 173 vins comercials de 7 anyades, 4 varietats i 13 localitzacions diferents, aplicant l'anàlisi PCA, determinaven que de totes les variables analitzades: tanins, antocians, color, flavonol, hidroxicinamats, tonalitat, a*,b* i L*, les que més altament correlacionaven amb la sensació d'astringència eren: els flavonols i els hidroxicinamats.

Els resultats de correlació de les taules 61 i 62 demostren la importància dels compostos fenòlics en la nota de tast. La relació entre els compostos fenòlics i les seves propietats sensorials pot utilitzar-se per els cellers elaboradors com a guia per a l'obtenció de productes de qualitat.

Els compostos fenòlics presenten correlació amb la nota global, amb la puntuació de la fase visual i també amb la de la fase olfactiva dels vins. A nivell de la fase gustativa únicament està influenciada per l'estructura dels tanins. Per a vins blancs, els vins de major puntuació es correlacionen negativament amb els paràmetres de color i per a vins negres amb major puntuació es correlacionen positivament amb un contingut major de compostos fenòlics i de paràmetres de color.

5. CONCLUSIONS

- I. La quantificació dels compostos fenòlics en vins blancs i negres monovarietals de la DO Penedès ha permès obtenir una informació àmplia i detallada de la diversitat fenòlica segons l'origen varietal, i alhora, donat el gran nombre de mostres analitzades, crear una important base de dades.
- II. La simplicitat de la metodologia emprada permet que siguin tècniques a disposició dels cellers i Consells Reguladors, per avaluar i definir la qualitat dels seus vins en funció de la composició fenòlica i paràmetres de color.
- III. Els resultats de la classificació mitjançant l'anàlisi discriminant, remarquen la importància del factor genètic (varietat) i de l'anyada per explicar el contingut en compostos fenòlics presents en els vins, en especial en vins negres.
- IV. Per a vins blancs varietals de la DO Penedès de Chardonnay i Xarel.lo de les anyades 2002 al 2006, els resultats d'aplicar l'anàlisi discriminant demostren que es poden agrupar segons l'origen varietal. Els resultats de mostres de vi correctament classificades ha estat del 66% pels vins de Chardonnay i del 78.3% pels de Xarel.lo, en funció de paràmetres com l'absorbància a 420 nm, 520 nm, el contingut en hidroxicinamats (A320) i el contingut en catequines (I.Dmach). Per a vins blancs de Parellada, Sauvignon blanc i Macabeu no s'ha aconseguit un model que discrimini bé entre aquestes mostres segons la varietat.
- V. Per a vins blancs varietals, la composició en polifenols i color, no ha permès una diferenciació de les mostres de vi segons l'anyada.
- VI. Per a vins negres varietals de Merlot, Ull de Llebre i Cabernet Sauvignon de la DO Penedès i de les anyades 2002 al 2006, a partir de paràmetres quantitius de polifenols com el contingut en compostos fenòlics totals (IFC), en compostos flavonoides i antocians totals, i els paràmetres de color: absorbàncies a 420 nm, 520 nm i la coordenada a* de l'espai CIELAB, s'han classificat correctament el 71.1% de les mostres de vi segons la varietat, aplicant l'anàlisi discriminant.
- VII. L'agrupació dels vins negres varietals en funció de l'anyada ha donat elevats percentatges de classificació de les mostres. En concret, el 79.2% dels vins han estat correctament classificats en funció de paràmetres com la concentració en tanins i el grau de polimerització d'aquests (I.HCl), i també de variables de color com l'absorbància a 420 nm i la coordenada a* de l'espai CIELAB.
- VIII. Per cada tipus de vi negre varietal, l'agrupació segons l'anyada, ha donat resultats de classificació del 74.2% per les mostres de vins varietals de Merlot, del 74.8% pels d'Ull de Llebre i del 76.6% pels de Cabernet Sauvignon en funció de les següents variables

analítiques: concentració en tanins, l'índex de Dmach, l'índex de HCl, compostos fenòlics totals (IFC) i a*.

- IX. Per cada anyada en concret, s'ha estudiat la classificació de les mostres de vins negres en funció de l'origen varietal. L'anàlisi discriminant ha permès per l'any 2002 la correcta classificació del 61.4% dels vins, pel 2003 del 70.7%, pel 2004 del 73.3%, pel 2005 del 79.5% i pel 2006 del 64.8%. Les diferències observades en el perfil fenòlic dels vins negres segons les anyades, s'ha pogut relacionar amb diferències climàtiques entre anyades.
- X. Els resultats demostren que la conjunció de l'espectrofotometria com a tècnica d'anàlisi de compostos fenòlics i color en vins i la quimiometria (anàlisi discriminant) com a eina de tractament de les dades generades, resolen la necessitat per part dels Consells Reguladors de disposar d'una eina per avaluar la tipicitat i garantir la qualitat i traçabilitat dels seus vins.
- XI. Tres paràmetres podrien servir com a indicadors de les condicions climàtiques de cada anyada, així com de la tipicitat varietal. Pels vins blancs: el contingut en compostos fenòlics totals (CFT), el contingut en hidroxicinamats (A320) i finalment el contingut en catequines (I.Dmach). Pels vins negres en destaquen 4 : el contingut en hidroxicinamats (A320), el contingut en polifenols totals (IFC i CFT) i la coordenada a* de l'espai CIELAB (component vermella).
- XII. Els resultats de correlació entre la puntuació de l'anàlisi organolèptica per part del comitè de qualificació i les variables de polifenols i color, demostren la importància d'aquests compostos en l'apreciació sensorial dels vins i, per tant, la seva relació pot ser utilitzada pels cellers com a guia per a l'obtenció de vins de qualitat.

6. BIBLIOGRAFIA

Abril, M., Negueruela, A.I., Pérez, C., Juan, T., Estopañán, G. (2005). Preliminary study of resveratrol content in Aragón red and rosé wines. *Food Chem.* 92, 729-736.

Alañón, M.E., Schumacher, R., Castro-Vázquez, L. Díaz-Morato, M.C., Hermosín-Gutiérrez, I., Pérez-Coello, M.S. (2013). Enological potential of chestnut Wood for aging tempranillo wines. Part II: Phenolic compounds and chromatic characteristics. *Food Res. Int.* 51, 536-543.

Alquézar, Ll. et al. (1990). El conreu de la vinya a Catalunya. Edit. Generalitat. Servei d'Extensió Agrària III. Caixa d'Estalvis de Catalunya. Servei Agrari 1. Viticultura. 128 p.

Álvarez, M., Moreno, I.M., Jos, A., Cameán, A.M., Gustavo González, A. (2007). Differentiation of 'two Andalusian DO 'fino' wines according to their metal content from ICP-OES by using supervised pattern recognition methods. *Microchem. J.* 87, 72-76.

Anastasiadi, M., Pratsinis, H., Kletsas, D., Skaltsounis, A.-L., Haroutounian, S.A. (2012). Grape stem extracts: Polyphenolic content and assessment of their in vitro antioxidant properties. *LWT-Food Sci. Tech.* 48, 316-322.

Añon, A. López, J.F., Hernando, D., Orriols, J., Revilla, E., Losada, M.M. (2014). Effect of five enological practices and of the general phenolic composition on fermentation-related aroma compounds in Mencia Young red wines. *Food Chem.* 148, 268-275.

Aranson, J., Ebeler, S.E. (2004). Effect of polyphenol compounds on the headspace volatility of flavors. *Am. J. Enol.* 55:1, 13-21.

Arozarena, I., Casp, A., Marín, R., Navarro, M. (2000). Multivariate differentiation of Spanish red wines according to region and variety. *J. Sci. Food Agric.* 80: 1909-1917.

Austin, M.B., Noel, J.P. (2003). The calchone synthetase superfamily of type III polyketide synthases. *Nat. Prod. Rep.* 20, 79-110.

Bakker, J., Bridle, P., Timerlake, F. (1986). Tristimulus measurements (CIELAB 76) of port wine colour. *Vitis*, 25, 67-78.

Bergqvist, J., Dokoozlian, N., Ebisuda, N. (2001). Sunlight exposure and temperature effects on berry growth and composition of Cabernet Sauvignon and Grenache in the Central San Joaquin Valley of California. *Am. J. Enol. Vitic.* 52, 1-7.

Berli, F., D'Angelo, J., Cavagnaro, B., Bottini, R., Wuilloud, R., & Silva, M.F. (2008). Phenolic composition in grape (*Vitis vinifera* L. cv. Malbec) ripened with different solar UV-B radiation levels by capillary zone electrophoresis. *J. Agric. Food Chem.* 56, 2892-2898.

Berra, B.; Caruso, D.; Cortesi, N.; Fedeli, E.; Rasetti MF.; Galli, G. (1995). Antioxidant Properties of minor polar components of olive oil on the oxidative processes of Cholesterol in human LDL. *Riv. It. Sost. Grasse*, 72, 285–291

Bertuccioli, M., Clementi, S., Giuliotti, G. Montedoro, G. (1989). Chemometric investigation of red wine "quality" using instrumental and sensory data. *J. Food Sci.* 1, 23-34

Boselli, E., Boulton, R.B., Thorngate, J.H., Frega, N.G. (2004). Chemical and Sensory Characterization of DOC Red Wines from Marche (Italy) Related to Vintage and Grape Cultivars. *J. Agric. Food. Chem.* 52, 3843-3854.

Boudet, A.M. (2007). Evolution of current status of research in phenolic compounds. *Phytochemistry*, 68, 2722-2735

Bourzeix, M., Weyland, D., Heredia, N. (1986). Etude des catéchines et des procyanidols de la grappe de raisin, du vin et d'autres derives de la vingne. *Bull. OIV.* 59, 1171-1254.

Bravo L. (1998). Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. *Rev. Nutr. Rev.* 56 (11), 317-333.

Butler, LG. (1992). Protein polyphenols interaction: nutritional aspects. *En Proceedings of grape polyphenol.* Vol 16, part II, 11-18.

Buxaderas, S., Lopez-Tamames, E., (2010). Managing the quality of sparkling wines, in: Reynolds, A.G. (Ed.), *Managing Wine Quality Volume 2: Oenology and Wine Quality.* Woodhead. pp553-589.

C.I.E. (1986). Colorimetrie, 2nd. Ed. Publication C.I.E. N°15, 2. Viena: Central Bureau of the Comisión International de l'Eclairage.

Cacho J; Fernandez P; Ferreira V; Castells JE. (1992). "Evolution of five anthocyanidin-3-glucosides in the skin of the Tempranillo, Moristel, and Garnacha grape varieties and influence of climatological variables". *Am. J Enol. Vitic.* 43 244-248

Cadot, Y., Caillé, S., Samson, A., Barbeau, G., Cheynier, V. (2012). Sensory representation of typicality of Cabernet franc wines related to phenolic composition: impact of ripening stage and maceration time. *Anal. Chim. Acta*, 732, 91-99.

Câmara, J.S., Alves, M.A., Marques, J.C. (2006). Multivariate analysis for the classification and differentiation of Madeira wines according to main grape varieties. *Talanta* 68, 1512-1521.

Castillo-Muñoz, N., Gómez-Alonso, S., García-Romero, E., & Hermosín-Gutiérrez, I. (2007). Flavonol profiles of *Vitis vinifera* red grapes and their single-cultivar wines. *J. Agric. Food Chem.* 55, 992-1002.

Castino, M. (1979). Sulla, valorizzazione de polifenole totali nei vini rossi. *Riv. Vitic. Enol.* 32, 404-413.

Cetó, X., Céspedes, F., Del Valle, M. (2012). Bioelectronic Tongue for the quantification of total polyphenol content in wine. *Talanta*, 99, 544-551

Cetó, X., Gutiérrez, J.M., Gutiérrez, M., Céspedes, F., Capdevila, J., Mínguez, S., Jiménez-Jorquera, C., Del Valle, M. (2012). Determination of total polyphenol index in wines employing a voltammetric electronic tongue. *Anal. Chim. Acta.* 732, 172-179.

Cheyrier, V., Moutounet, M., Sarni-Manchado, P. (2000). Los compuestos fenólicos. In: Mundi-Prensa (Ed.), *Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos*, Madrid (España), pp. 114-136.

Cheyrier, V., Rigaud, J. (1986). Identification et dosage de flavonols du raisin. *Bull. Liason Gr. Polyph.* 13, 442.

Chira, K., Pacella, N., Jourdes, M., Teissedre, P.L. (2011). Chemical and sensory evaluation of Bordeaux wines (Cabernet-Sauvignon and Merlot) and correlation with wine age. *Food Chem.* 126, 1971-1977.

Chira, K., Schmauch, G., Saucier, C., Fabre, S., Teissedre, P.-L. (2009). Grape variety effect on proanthocyanidin composition and sensory perception of skin and seed tannin extracts from Bordeaux wine grapes (*Cabernet Sauvignon* and *Merlot*) for two consecutive vintages (2006 and 2007). *J. Agric. Food Chem.* 57, 545-553.

Cliff, M.A., King, M.C., Schlosser, J. (2007). Anthocyanin, phenolic composition, colour measurement and sensory analysis of BC commercial red wines. *Food Res. Int.* 40, 92-100.

Coetzee, P.P., Steffens, F.E., Eiselen, R.J., Augustyn, O.P., Balcaen, L., Vanhaecke, F. (2005). Multi-element analysis of South African wines by ICP-MS and their classification according to geographical origin. *J. Agric. Food Chem.* 53, 5060-5066.

Da Costa, C.T., Horton, D., Margolis, S.A. (2000). Analysis of anthocyanins in foods by liquid chromatography, liquid chromatography-mass spectrometry and capillary electrophoresis. *J. Chromatogr.* 881, 403-410.

Darias-Martín, J., Martín-Luis, B., Carrillo-López, M., Lamuela-Raventós, R., Díaz-Romero, C., Boulton, R. (2002). Effect of caffeic acid on the color of red wine. *J. Agric. Food Chem.* 50, 2062-2067.

De Beer, D., Harbeston, J.F., Kilmartin, P.A., Roginsky, V., Barsukova, T., Adams, D.O., Waterhouse, A.L. (2004). Phenolics: a comparison of Diverse Analytical Methods. *Am. J. Enol. Vitic.* 55:4.389-400.

De la Presa-Owens, C., Lamuela-Raventós, R. M^a., Buxaderas, S., De la Torre-Boronat, M^a.C. (1995). Characterization of Macabeo, Xarel.lo and Paredada White Wines from the Penedès Region. II. *Am. J. Enol. Vitic.* 46:4, 529-541.

De Villiers, A., Majek, P., Lynen, F., Crouch, A., Lauer, H., Sandra, P. (2005). Classification of South African red and white wines according to grape variety based on the non-coloured phenolic content. *Eur. Food Res. Technol.* 221, 520-528.

Del Llaudy, M.C., Canals, R., Canals, J.M., Zamora, F. (2008) Influence of ripening stage and maceration length on the contribution of grape skins, seeds and stems to phenolic composition and astringency in wine-simulated macerations. *Eur. Food Res. Technol.* 226.

Delcambre, A., Saucier, C. (2012). Identification of new flava-3-olmonoglycosides by UHPLC-ESI-Q-TOF in grapes and wine. *J. Mass. Spectrom.* 47, 727-736.

Delgado, R., Martín, P., del Álamo, M., & González, M.R. (2004). Changes in the phenolic composition of grape berries during ripening in relation to vineyard nitrogen and potassium fertilization rates. *J. Sci. Food Agric.* 84, 623-630.

Denominació d'Origen Penedès. <http://www.dopenedes.cat>

Di Paola-Naranjo, R., Baroni, M.V., Podio, N.S., Rubinstein, H.R., Fabani, M.P., Badini, R. G., Inga, M., Osters, H.A., Cagnoni, M., Gallegos, E., Gautier, E., Peral-Garcia, P., Hoogewerff, J., Wunderlin, D.A. (2011). Fingerprints for Main Varieties of Argentinean Wines: Terroir Differentiation by Inorganic, Organic, and Stable Isotopic Analyses Coupled to Chemometrics. *J. Agric. Food. Chem.* 59, 7854-7865.

Di Stefano, R., Cravero, M.C., Gentilini, M. (1989). Metodi per lo studio dei polifenoli dei vini. *L'Enotecnico*, (5), 83-89.

Dikanoic-Lucan, Z., Palic, A. (1991). Redox potential of wines from Croatian market. *Eur. Food Res. Technol.* 195, 133-136

Dimitric-Markovic, J., Petranovic, N.A., & Baranac, J.M. (2000). A spectrophotometric study of the copigmentation of malvin with caffeic and ferulic acids. *J. Agric. Food Chem.* 48, 5530-5536.

Douglas, D., Cliff, M.A., Reynolds, A.G. (2001). Canadian *terroir*: characterization of *Riesling* wines from the Niagara Peninsula. *Food Res. Int.* 34, 559-563.

Dufour, C., Sauvaitre, I. (2000). Interaction between Anthocyanins and Aroma Substances in a Model System. Effect on the Flavor of Grape-Derived Beverages. *J. Agric. Food Chem.* 48, 1784-1788.

Escudero, A., Campo, E., Farina, L., Cacho, J. & Ferreira, V. (2007). Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines. *J. Agric. Food Chem.* 55, 4501-4510.

Fabani, M.P., Arrúa, R.C., Vázquez, F., Dáz, M.P., Baroni, M.V., Wunderlin, D.A. (2010). Evaluation of elemental profile coupled to chemometrics to assess the geographical origin of Argentinean wines. *Food Chem.* 119, 372-379.

Fanzone, M., Zamora, F., Jofré, V., Assof, M., Gómez-Cordovés, C., Peña-Neira, A. (2011). Phenolic characterization of red wines from different grape varieties cultivated in Mendoza province (Argentina). *J. Sci. Food Agric.* 92,704-718.

Fernández-Marín, M.I. Guerrero, R.F., Garcia-Parrilla, M.C., Puertas, B., Ramírez, P., Cantos-Villar, E. (2013). Terroir and variety: Two key factors for obtaining stilbene-enriched grapes. *J. Food Comp. Anal.* 1-31.

Fernandez-Zurbano, P., Ferreira, V., Pena, C., Escudero, A., Serrano, F., Cacho, J. (1995). Prediction of Oxidative Browning in White Wines as a Function of Their Chemical Composition. *J. Agric. Food Chem.* 43, 2813-2817.

Ferrer-Gallego R., Hernández, J.M., Rivas-Gonzalo, J., Escribano-Bailón, M.T. (2012). Influence of climatic conditions on the phenolic composition of *Vitis vinifera* L. cv. Graciano. *Anal. Chim. Acta*, 732, 73-77.

Ferrer-Gallego, R., Hernandez-Hierro, J.M., Rivas-Gonzalo, J.C., Escribano-Bailon, M.T. (2011). Determination of phenolic compounds of grape skins during ripening by NIR spectroscopy. *LWT Food Sci. Technol.* 44, 847-853.

Figueiredo-Gonzalez, M., Martínez –Carballo, E., Cancho-Grande, B., Santiago, J.L., Martínez, M.C. (2011). Pattern recognition of three *Vitis vinifera* L. red grapes varieties based on anthocyanins and flavonol profiles, with correlations between their biosynthesis pathways. *Food Chem.* 130, 9-12

- Flamini, R.** (2003). Mass spectrometry in grape and wine chemistry. Part I: Polyphenols. *Mass Spectrom. Rev.* 22, 218-250.
- Flanzy, M. Aubert, S.** (1969). Evaluation of phenolic compounds in white wines. A comparative study of some wines from *vitis vinifera* and from interspecific direct-producer híbrids. *Ann. Technol. Agric.* 18, 27-44.
- Flanzy, M. Aubert, S. Marinov, M.** (1969). Nouvelle techniques de dosage des tannins leucoanthocyanins. Applications. *Ann. Technol. Agric.* 18, 327-338.
- Forina, M., Armarino, D., Castino, M., Ubigli, M.** (1986). Multivariate data analysis as a discriminating method of the origin of wines. *Vitis*, 25, 189-201.
- Fragoso, S., Aceña, L., Guasch, J., Busto, O., Mestres, M.** (2011). Application of FT-MIR Spectroscopy for Fast Control of Red Grape Phenolic Ripening. *J. Agric. Food Chem.* 59(6) 2175-2183.
- Frank, I.E, Kowalsky, B.R.** (1984). Predictions of Wine Quality and Geographic Origin from Chemical Measurements by Partial Least Square regression modeling. *Anal. Chim. Acta.* 162, 241-251.
- Galgano, F., Caruso, M., Perreti, G., Favati, F.** (2011). Authentication of Italian red wines on the basis of the polyphenols and biogenic amines. *Eur. Food Res. Technol.* 232:889-897
- García Torroso, C., Cela Torrijos, R., Perez Bustamante, J.A.** (1985). Alimentación, equipos y tecnología. 99 Sep.-Oct.
- García-Marino, M., Hernández-Hierro, J.M., Santos-Buelga, C., Rivas-Gonzalo, J., Escribano-Bailón, M.T.** (2011). Multivariate analysis of the polyphenol composition of Tempranillo and Graciano red wines. *Talanta*, 85, 2060-2066.
- Gawel, R.** (1998). Red wine astringency: a review. *Aust. J. Grape Wine Res.* 4, 74-95.
- Giaccio, M., Del Signore, A.** (2004). Multivariate classification of Montepulciano d'Abruzzo wine samples according to vintage year. *J. Sci. Food. Agric.* 84, 164-172.
- Gicliotti, A.** (1973). La determinazione del composti polifenolici nei vini bianchi. *Riv. Vitic. Enol.* 26, 183-193.
- Glories, Y.** (1984). La couleur des vins rouges. IIème partie. Mesure, origine et interpretation. *Connaiss. Vigne Vin*, 18, 253-262.

Goldberg, D.M., Soleas, G.J. (1999). Analysis of antioxidant wine polyphenols by High Performance Liquid Chromatography. *Anal. Chem.* 29, 122-137.

Goldner, M.C., Zamora, M.C. (2007). Sensory characterization of *Vitis Vinifera* CV. *Malbec* wines from seven viticulture regions of Argentina. *J. Sens. Stud.* 22, 520-532.

González-Neves, G., Franco, J., Barreiro, L., Gil, G., Moutounet, M., Carbonneau, A. (2007). Varietal differentiation of Tannat, Cabernet Sauvignon and Merlot grapes and wines according to their anthocyanic composition. *Eur. Food Res. Technol.* 225, 111-117.

González-Neves, G., Gil, G., Favre, G., Ferrer, M. (2012). Influence of grape composition and winemaking on the anthocyanin composition of red wines of *Tannat*. *Int. J. Food Sci. Technol.* 47, 900-909.

González-Neves, G.; Gómez-Cordovés, C.; Barreiro, L. (2001). Anthocyanic composition of young red wines of Merlot, Cabernet-Sauvignon and Tannat from Uruguay. *J. Wine Res.* 12 (2): 125-133.

González-San José, M.L., Díez, C. (1992). Relationship between anthocyanins and sugar during the ripening of grape berries. *Food Chem.*, 43, 193-197.

González-San José, M.L., Santa-María, G., Díez, C. (1990). Anthocyanins as parameters for differentiating wines by grape variety, wine-growing region and wine-making methods. *J. Food Comp. Anal.* 3, 54-66.

González, A., Llorens, A., Cervera, M.L., Armenta, S., De la Guardia, M., (2009). Elemental fingerprint of wines from the protected designation of origin Valencia. *Food Chem.* 112, 26-34.

Granato, D., Chizuko Uchida Katayama, F., Alves deCastro, I. (2012). Characterization of red wines from South America based on sensory properties and antioxidant activity. *J. Sci. Food Agric.* 92, 526-533.

Granato, D., Uchida Katayama, F.C., Alves de Castro, I. (2011). Phenolic Composition of South American Red Wines Classified According To Their Antioxidant Activity, Retail Price, and Sensory Quality. *Food Chem.* 129,366-373.

Gremaud, G., Quaille, S., Piantini, U., Pfammatter, E., Corvi, C. (2004). Characterization of Swiss vineyards using isotopic data in combination with trace elements and classical parameters. *Eur. Food Res. Technol.* 219, 97-104.

Gutierrez R. (1994). Técnicas de Análisis de datos Multivariante. Tratamiento computacional. Universidad de Granada.

Harbertson J.F, Spayd, S. (2006). Measuring Phenolics in the Winery. *Am. J. Enol. Vitic.* 57:3. 280-288.

Harbone, J.B., Dey, P.M. (1989). Methods in Plant Biochemistry. London: Academic Press.

Haselgrove, L., Botting, D., van Heeswijck R., Hoj, P.B., Dry, P.R., Ford, C. y Iland, P.G. (2000). Canopy microclimate and berry composition: the effect of bunch exposure on the phenolic composition of *Vitis vinifera* L. cv. Shiraz grape berries. *Aust. J. of Grape Wine Res.* 6, 141-149.

Hérberg, K., Csomós, E., Simon-Sarkadi, L. (2003). H NMR-Based Metabonomics for the Classification of Greek Wines According to Variety, Region, and Vintage. Comparison with HPLC Data. *J. Agric. Food Chem.* 51, 8055-8060.

Herrick, I.W., Nagel, C.W. (1985). The caffeoyl tartrate content of white Riesling wines from California, Washington and Alsace. *Am. J. Enol. Vitic.* 36. 95-97

Hidalgo Togores, J. (2003). Tratado de Enología. Vol. I. Ed. Mundi-prensa. Madrid

Hidalgo, L. (1980). La viticulture dans les pays semi-arides. *Bull. OIV*, 598, 945-971.

Hmamouchi, M., Es-Safi, E., Lahrichi, M., Fruchier, A., Essassi, E.M. (1996). Flavones and flavonols in leaves of some Moroccan *Vitis vinifera* cultivars. *J. Agric. Food Chem.* 47, 186-193.

Holt, H.E., Francis, I.L., Field, J., Herderich, M.J., Iland, P.G. (2008). Relationships between wine phenolic composition and wine sensory properties for Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera* L.) *Aust. J. Grape Wine Res.* 14, 162-172

Hufnagel, J.C., Hofmann, T. (2008). Orosensory-directed identification of astringent mouthfeel and bitter-tasting compounds in red wine. *J. Agric. Food Chem.* 56, 1379-1386.

Ignat, I., Volf, I., Popa, V.I. (2011). A critical review of methods for characterization of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *Food Chem.* 126, 1821-1835.

INCAVI. <http://incavi.gencat.cat>

Jackson, D.I., Lombard, P.B. (1993). Environmental and management practices affecting grape composition and wine quality: A review. *Am. J. Enol. Vitic.* 44, 409-430.

Jaitz, L., Siegl, K., Eder, R., Rak, G., Abranko, L., Koellensperger, G., Hann, S. (2010). LC-MS/MS analysis of phenols for classification of red wine according to geographic origin, grape variety and vintage. *Food Chem.* 122, 366-372.

Kallithraka, S., Arvanitoñyannis, I.S., Kefalas, P., El-Zajouli, A. (2001). Instrumental and sensory analysis of Greek wines; implementation of principal component analysis (PCA) for classification according to geographical origin. *Food Chem.* 73, 501-514

Kallithraka, S., Kim, D., Tsakiris, A., Paraskevopoulos, I., Soleas, G. (2011). Sensory assessment and chemical measurement of astringency of Greek wines: correlations with analytical polyphenolic composition. *Food Chem.* 126, 1953-1958.

Keller, M. (2003). Grapevine anatomy and physiology. Washington State University Edtions, United State. 282 pp.

Keller, M., Hrzadina, G. (1998). Interaction of nitrogen availability during bloom and light intensity during veraison. II. Efects of anthocyanins and phenolic development during grape ripening. *Am. J. Enol. Vitic.*, 49(3), 341-349.

Kennedy, J.A., Hayasaka, Y., Vidal, S., Waters, E.J., Jones, G.P.(2001) Composition of Grape Skin Proanthocyanidins at Different Stages of Berry Development. *J Agric. Food Chem.* 49, 5348-5355.

Kilmartin, P.A., Zou, H., Waterhouse, A.L. (2001). A Cyclic Voltammetry Method Suitable for Characterizing Antioxidant Properties of Wine and Wine Phenolics. *J. Agric. Food Chem.* 49, 1957-1965.

Kliewer, W.M. (1977). Influence of temperature, solar radiation and nitrogen on coloration and composition of Emperor grapes. *Am. J. Enol. Vitic.* 28, 96-103.

Kramling, T.E., Singleton, V.L. (1969). An estimate of the nonflavonoid phenols in wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 20, 86-92.

Lamuela-Raventos, R;M; Waterhouse, AL. (1999). Resveratrol and pieced in wine. Oxidants and antioxidants, pt A, 299, 184-190

Li, H., Wang, X.Y., Li, P.H. Wang, H. (2009). Polyphenolic compounds and antioxidant properties of selected China Wines. *Food Chem.* 112, 454-460.

Llei d'ordenació vitivinícola 15/2002 de 27 de juny de 2002. DOGC 3673.

Lopez-Velez, M., Martinez-Martinez, F., Dell Valle-Ribes, C. (2003). The study of phenolic compounds as natural antioxidants in wine. *Critical Reviews in Food Sci. Nutr.* 43, 233-244.

Lorrain, B., Chira, K., Teissedre, P.L. (2011). Phenolic composition of Merlot and Cabernet-Sauvignon grapes from Bordeaux vineyard for the 2009-vintage: Comparison to 2006, 2007 and 2008 vintages. *Food Chem.* 126, 1991-1999.

Lorrain, B., Tempere, S., Iturmendi, N., Moine, V., Revel, G., Teissedre, P.L. (2013). Influence of phenolic compounds on the sensorial perception and volatility of red wine esters in model solution: An insight at the molecular level. *Food Chem.* 140, 76-82.

MAGRAMA (2014). <http://www.magrama.gob.es>

Mahler, S., Edwards, P.A., Chisholm, M.G. (1988). HPLC identification of phenols in Vidal Blanc wine using electrochemical detection. *J. Agric. Food. Chem.* 36, 946-951.

Makris, D.P., Boskou, G., Andrikopoulos, N.K., Kefalas, P. (2008). Characterization of certain major polyphenolic antioxidants in grape (*Vitis vinifera* cv. Roditis) stems by liquid chromatography-mass spectrometry. *Eur. Food Res. Tech.* 226, 1075-1079.

Makris, D.P., Kallithraka, S., Mamalos, A. (2006). Differentiation of young red wines based on cultivar and geographical origin with application of chemometrics of principal polyphenolic constituents. *Talanta* 70, 1143-1152.

Mareca, I. (1981) Origen, composición y evolución del vino. Ed. Alambra. Madrid.

Martin, A.E., Watling R.J. Lee, G.S. (2012). The multi-element determination and regional discrimination of Australian wines. *Food Chem.* 133, 1081-1089.

Masquelier, J., Vitte, G., Ortega, M. (1959). Dosage colorimétrique des leucoanthocyanes dans vins rouges. *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 98, 145-148.

Mateus, N., Marques, S., Gonçalves, A., Machado, J., De Freitas, V. (2001). Proanthocyanidin composition of red *Vitis vinifera* varieties from the Douro Valley during ripening: influence of cultivation altitude. *Am. J. Enol. Vitic.* 52, 115-121.

Mattivi, F., Guzzon, R., Vrhovsek, U., Stefanini, M., & Velasco, R. (2006). Metabolite profiling of grape: flavonols and anthocyanins. *J. Agric. Food Chem.* 54, 7692-7702.

- Mazza G, Miniati E.** (1993). Grapes. In: Anthocyanins in fruits, vegetables and grains C.R.C. Press, Boca Raton, Ann Arbor, London Tokyo 149-199)
- McDonald, M.S., Hughes, M., Burns, J., Lean, M., Mathews, D., Crozier, A.** (1998). Survey of the Free and Conjugated Myricetin and Quercetin Content of Red Wines of Different Geographical Origins. *J. Agric. Food Chem.* 46, 368-375.
- Mercurio, M.D., Damberg, R.G., Cozzolino, D., Herderich, M., Smith, P.A.** (2010). Relationship between Red Wine Grades and Phenolics. 1. Tannin and Total Phenolics Concentrations. *J. Agric. Food Chem.* 58, 12313-12319.
- Merken, H.M; Beecher, G.R.** (2000). Measurement of Food Flavonoids by High-Performance Liquid Chromatography: A review. *J. Agric. Food. Chem.* 48, 577-599.
- Minnaar, P.P., Booyse, M.** (2011). Differentiation among young and market-ready *Cabernet Sauvignon*, *Pinotage* and *Shiraz* wines: Application of canonical discriminant analysis using flavonoid and non-flavonoid compositional data. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* 32, 251-261.
- Minussi, R.C., Rossi, M., Bologna, L., Cordi, L., Rotilio, D. Pastore, G.M.** (2003). Phenolic compounds and total antioxidant potential of commercial wines. *Food Chem.* 82, 409-416.
- Mira de Orduña, R.** (2010). Climate change associated effects on grape and wine quality and production. (2010). *Food Res. Int.* 43, 1844-1855.
- Mitjavila, S., Schiavon, M., Derache, R.** (1971). Teneur en tannins des boissons et dosage colorimétrique de la fraction polyphénoliques astringente. *Ann. Technol. Agric.*, 20, 335-346.
- Monagas, M., Bartolomé, B., Gómez-Cordovés, C.** (2005). Updated knowledge about the presence of phenolic compounds in wine. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 45, 85-118.
- Montedoro, G., Fantozzi, P.** (1974). Dosage des tannins dans les moûts et les vins à l'aide de la méthylcellulose et evaluation d'autres fractions phénoliques. *Lebens. Wiss. Technol.*, 7, 155-161.
- Mulet, A., Berna, A., Forcén, M.** (1992). Differentiation and grouping characteristics of varietal grape musts and wines from majorcan origin. *Am. J. Enol. Vitic.* 43, 221-226.
- Nagel, C.W., Glories, W.** (1991). Use of a modified dimethylaminocinnamaldehyde reagent for analysis of flavanols. *Am. J. Enol. Vitic.* 42, 364-366.

Nagel, C.W., Wulf, L.W. (1979). Changes in the anthocyanins, flavonoids and hydroxycinnamic acid esters during fermentation and aging of Merlot and Cabernet Sauvignon. *Am. J. Enol. Vitic*, 30, 111-116.

Niketic-Aleksic, G.K., Hrazdina, G. (1972). Quantitative analysis of the anthocyanin content in grape juices and wines. *Lebens. Wiss. Technol.*, 5, 163-165.

Núñez, V., Gómez-Cordovés, C., Bartolomé, B., Hong, Y-J. Mitchell, A.E. (2006). Non-galloylated and galloylated proanthocyanidin oligomers in grape seeds from *Vitis vinifera* L. cv. Graciano, Tempraillo and Cabernet Sauvignon. *J. Sci. Food Agric.* 86, 915-921.

Núñez, V., Monagas, M., Gómez-Cordovés, M.C., Bartolomé, B. (2004). *Vitis vinifera* L. cv. Graciano grapes characterized by its anthocyanin profile. *Postharvest Biol. Technol.* 31, 69-79.

Observatori de la Vinya i el Vi i el Cava. (2011) Informe 2.

Ong, B.Y., Nagel, C.W. (1978). High-pressure liquid chromatographic analysis of hydroxycinnamic acid-tartaric acid esters and their glucose esters in *Vitis vinifera*. *J. Chromatogr.* 157, 345-355.

Ordre ARP/62/2006, de 16 de febrer de 2006 per la qual s'aprova el Reglament de la Denominació D'Origen Penedès. DOGC 4585.

Ortega-Regules, A., Romero-Cascales, I., Ros Garcia, J.M.; Bautista-Ortin, A.B., Lopez-Roca, J.M., Fernandez-Fernandez, J.I., Gomez-Plaza, E. (2008) Anthocyanins and tannins in four grape varieties (*Vitis vinifera* L.). Evolution of their content and extractability. *J. Int. Sci. Vigne Vin.* 42, 147-156

Otteneder, H., Marx, R., & Zimmer, M. (2004). Analysis of the anthocyanin composition of Cabernet Sauvignon and Portugieser wines provides an objective assessment of the grape varieties. *Aust. J. Grape Wine Res.* 10, 3-7.

Paixao, N., Perestrelo, R., Marques, J.C. Camara, J.S. (2007). Relationship between antioxidant capacity and total phenolic content of red, rose and white wines. *Food Chem.* 105, 204-214.

Paneque, P., Álvarez-Sotomayor, M.T., Gómez, I.A. (2009). Metal contents in "oloroso" sherry wines and their classification according to provenance. *Food Chem.* 117, 302-305.

Peleg, H., Gacon, K., Schlich, P., Noble, A.C. (1999). Bitterness and astringency of flavan-3-olmonomers, dimers and trimers. *J. Sci. Food Agric.* 79, 1123-1128.

Peña-Neira, A., Hernández, T., García-Vallejo, C., Estrella, I., Suarez, J.A. (2000). A survey of phenolic compounds in Spanish wines of different geographical origin. *Eur. Food Res. Technol.* 210, 445-448.

Pérez-Magariño, S., González-San José, M.L. (2001). Differentiation parameters of Ribera del Duero wines from other Spanish denominations of origin. *Food Sci. Tech. Int.* 7, 237-244.

Pérez-Magariño, S., Ortega-Heras, M., González-San José, M.L. (2002). Multivariate classification of rosé wines from different Spanish protected designations of origin. *Anal. Chim. Acta* 458, 187-190.

Peynaud, E. (1987). *El Gusto del vino*. Ed. Mundi-Prensa, 239 p.

Pirie, A.J.G. (1977). Phenolics accumulation in red wine grapes (*Vitis vinifera* L.). PhD Thesis. University of Sydney, Sydney, Australia.

Pompei, C., Peri, C. (1971). Determination of catechins in wines. *Vitis*. 9, 312-316.

Pompei, C., Peri, C., Montedoro, G. (1971). Le dosage des leucoanthocyanes dans les vins blancs. *Ann. Technol. Agric.* 20, 21-34.

Porgali, E., Büyüktuncel, E. (2012). Determination of phenolic composition and antioxidant capacity of native red wines by high performance liquid chromatography and spectrophotometric methods. *Food Res. Int.* 45, 145-154.

Porter, L. J., Hritsch, L.N., & Chan, B.G. (1986). The conversion of procyanidins and prodelphinidins to cyanidin and delphinidin. *Phytochemistry*, 25, 223-230.

Preys, S., Mazerolles, G., Courcoux, P., Samson, A., Fischer, U., Hanafi, M., Bertrand, D., Cheynier, V. (2006). Relationship between polyphenolic composition and some sensory properties in red wines using multiway analyses. *Anal. Chim. Acta.* 563, 126-136.

Price, S.F., Breen, P.J., Valladao, M., Watson, B.T. (1995). Cluster sun exposure and quercetin in grapes and wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 46, 187-194.

Rankine, B., Fornachon J., Boelim, E., Celliar, K. (1971). Influence of grape variety, climate and soil on grape composition and quality of table wines. *Vitis*, 10, 31-50.

Rastija, V., Srećnik, G., Medic-Saric, M. (2009). Polyphenol composition of Croatian wines with different geographical origins. *Food Chem.* 115, 54-60.

Rebelein, H. (1965). Beitrag zur bestimmung des catechingehalte. *Dt. Lebensm. Tundschr.* 61, 182-183.

Reglamento (CE) nº 479/2008 del Consejo, de 29 de abril de 2008, por el que se establece la organización común del mercado vitivinícola. 6 de junio de 2008, DOUE nº148.

Reglamento (CE) nº 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). DOUE nº154

Reglamento (CE) nº 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. DOUE nº217.

Reglamento (UE) nº 1308/2013 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 17 de diciembre de 2013, por el que se crea la organización común de mercados de los productos agrarios y por el que se derogan los Reglamentos (CEE) nº 922/72, (CEE) nº 234/79, (CE) nº 1037/2001 y (CE) nº 1234/2007. DOUE nº347

Revilla, E. (1998). El análisis físico-químico de las materias fenólicas. Jornada tècnica "Las Materias fenólicas del vino". Centre Formació Permanent del INCAVI.

Revilla, E., Alonso, E., Bourzeix, M., Kovac, V. (1995). Clasificación de variedades de uva de vinificación. Ensayo en base a su contenido en compuestos polifenólicos flavonoideios. *Vitvinicultura*, 6 (9-10), 54.

Revilla, E., Bourzeix, M., Heredia, N. (1990). Analysis of catechins and proanthocyanindins in grape seeds by HPLC with photodiode array detection. *Chromatographia*, 31, 465-468.

Rezaei, J.H., Reynolds, A.G. (2010). Characterization of Niagara Peninsula *Cabernet Franc* wines by sensory analysis. *Am. J. Enol. Vitic.* 61, 1-14.

Ribéreau-Gayon, J. (1963). Les acides phénols de *Vitis vinifera*. C. R. Académie des Sciences 256, 4108-4111.

Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. Dubourdieu, D. (2003). Compuestos fenólicos en tratado de enología vol.2. Química del vino. Estabilización y tratamientos. Buenos Aires.

Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., Dubourdieu. (1999). Phenolic Compounds. "Handook of enology, vol 2 The chemistry of wine, stabilization and treatments". John Wiley and sons, Ltd. Chichester, pp129-186.

Ribéreau-Gayon, P., Sartore, F. (1970). Le dosage des composes phénoliques totaux dans les vins rouges. *Chim. Anal.* 52, 627-631.

Ribéreau-Gayon, P., Stonestreet, E. (1966). Dosage des tanins du vin rouge et determination de leur structure. *Chim. Anal.* 48 (4), 188-196.

Rinaldi, A., Gambuti, A., Moio, L. (2012). Precipitation of salivary proteins after the interaction with wine: the effect of Ethanol, pH, fructose and Manoproteins. *J. Food Sci.* 77, 485-490.

Rivas-Gonzalo, J.C., Gutiérrez, Y., Polanco, A.M., Hebrero, E., Vicente, J.L., Galindo, P., Santos-Buelga, C. (1993). Biplot analysis applied to enological parameters in the geographical classification of young red wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 44, 302-308.

Robards K., Prenzler P.D., Tucke, G., Swatsitang P. Glover W. (1999). Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. *Food Chem.* 66, 401-436.

Rockenbach, I.L., Rodrigues, E., Gonzaga, L.V., Caliari, V., Genovese, M.L., de Souza Schmidt Gonçalves, A.E., Fett, R. (2011). Phenolic compounds content and antioxidant activity in pomace from selected red grapes (*Vitis Vinifera* L. And *vitis labrusca* L.) widely produced in Brazil. *Food Chem.* 127, 174-179.

Rodríguez-Delgado, M.A., González-Hernández, G., Conde-González, J.E., Pérez-Trujillo, J.P. (2002). Principal component analysis of the polyphenol content in young red wines. *Food Chem.* 78, 523-532.

Rodríguez-Delgado, M.A., González-Hernández, G., Conde-González, J.E., Pérez-Trujillo, J.P. (2002). Principal component analysis of the polyphenol content in young red wines. *Food Chem.* 78, 523-532.

Ryan D., Robards K. and Lavee S. (1999). Determination of phenolic compounds in olives by reversed-phase chromatography and mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 832: 87-96.

Ryan, JM; Revilla, E. (2003). "Anthocyanin composition of cabernet sauvignon and tempranillo grapes at different stages of ripening", *J. Agric. Food Chem.* 51, 3372-3378.

Sáenz-Navajas, M. Tao, Y., Dizy, M., Ferreira, V., Fernández-Zurbano, P. (2010). Relationship between Nonvolatile Composition and Sensory Properties of Premium Spanish Red Wines and Their Correlation to Quality Perception. *J. Agric. Food Chem.* 58, 12407-12416

Sánchez Arribas, A., Martínez-Fernández, M., Moreno, M., Bermejo, E., Zapardiel, A., Chicharro, M. (2013). Analysis of total polyphenols in wines by FIA with highly stable amperometric detection using carbon nanotube-modified electrodes. *Food Chem.* 136, 1183-1192.

Sánchez, A., Martínez-Fernández, M., Chicharro, M. (2012). The role of electroanalytical techniques in analysis of polyphenols in wine. *Trends in Anal. Chem.* 34, 78-96.

Santos-Buelga, C., De Freitas, V. (2009). Influence of phenolics on wine organoleptic properties. En *Wine Chemistry and Biochemistry*; M.V. Moreno-Arribas, M. C. Polo (Eds.), Springer: New York, USA, pp. 529-560.

Saucier, C.T., Waterhouse, A.L. (1999). Synergetic Activity of Catechin and Other Antioxidants. *J. Agric. Food Chem.* 47, 4491-4494.

Schmutzer, G., Avram, V., Coman, V., David, L., Moldovan, Z. (2012). Determination of Phenolic Compounds from Wine Samples by GC/MS System. *Rev. Chim.* 63, 9, 855-858.

Serrano-Lourido, D., Saurina, J., Hernández-Cassou, S., Checa, A. (2012). Classification and characterisation for Spanish red wines according to their appellation of origin based on chromatographic profiles and chemometric data analysis. *Food Chem.* 135, 1425-1431.

Seruga, M., Novak, I., Jakobek, L. (2011). Determination of polyphenols content and antioxidant activity of some red wines by differential pulse voltammetry, HPLC and spectrophotometric methods. *Food Chem.* 124, 1208-1216.

Shahidi, F., Naczk, M. (2004). Phenolics in food and nutraceuticals: Sources, application and health effects, Boca Raton, Florida, United States.

Silva, C.L., Pereira, J., Wouter, V.G., Giro, C., Camara, J.S. (2011). A fast method using a new hydrophilic-lipophilic balanced sorbent in combinations with ultra-high performance liquid chromatography for quantification of significant bioactive metabolites in wines. *Talanta*, 86, 82-90.

Singleton, V. L. (1988). Wine phenols. En *Modern Methods of Plant Analysis. Volume 6. Wine Analysis*, ed. Por H.H. Linskens y J.F. Jakson. Springer-Verlag, Berlin, pp 173-218.

Singleton, V.L., Rossi, J.A. (1965) Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolibdic-Phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vitic.* 16, 144-158.

Sivertsen, H, K., Holen, B., Nicolaysen, F., Crisvik, E. (1999). Classification of French red wines according to their geographical origin by the use of multivariate analyses. *J. Sci. Food Agric.* 79, 107-115.

Slinkard, K., Singleton, V.L. (1977). Total phenol analysis: automation and comparison with manual methods. *Am. J. Enol. Vitic.* 28, 49-55.

Somers TC. (1971). Polymeric nature of wine pigments, *Phytochemistry* 10 (9) 2175-2186.

Somers, T.C. Ziemelis, G. (1985). Spectral evaluation of total phenolic components in *Vitis vinifera*: grapes and wines. *J. Sci. Food Agric.* 36, 1275-1284.

Somers, T.C., Evans, M.E. (1977). Spectral evaluation of young red wines: anthocyanin equilibria, total phenolics, free and molecular SO₂, "chemical age". *J. Sci. Food Agric.* 28, 279-287.

Somers, T.C., Vérette, E., Pocock, K.F. (1987). Hydroxycinnamate esters of *Vitis vinifera*: Changes during white vinification, and effects of exogenous enzymatic hydrolysis. *J. Sci. Food Agric.* 40, 67-78.

Soto Vázquez, E., Río Segade, S., Cortés Dieguez, 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. Tech.* 46, 542-548.

Soto, E., Río, S., Cortés, S. (2011). Classification for 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.H., Bouloumpasi, E., Tsarchopoulos, C., Biliaderis, C.G. (2003). Primary amino acid profiles of Greek white wines and their use in classification according to variety, origin and vintage. *Food Chem.* 80, 261-273.

Souquet, J.M., Labarbe, B., Le Guernevé, C., Cheynier, V., Moutounet, M. (2000). Phenolic composition of grape stems. *J. Agric. Food Chem.* 48, 1076-1080.

Souquet, JM., Cheynier, V., Sarni-Manchado, P., Moutounet, M. (1996). Les composés phénoliques du raisin". *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 99-107.

Spayd, S.E., Tarara, J.M., Mee, D.L. y Ferguson, J.C. (2002). Separation of sunlight and temperature effects on the composition of *Vitis vinifera* cv. Merlot berries. *Am. J. Enol. Vitic.* 53, 171-782.

- Su, T., Singleton, V.L.** (1969). Identification of three flavan-3-ols from grapes. *Phytochemistry*, 8,1553-1558.
- Tarara, J., Lee, J., Spayd, S.E. y Scagel, C.F.** (2008) Berry temperature and solar radiation alter acylation proportion, and concentration of anthocyanins in Merlot grapes. *Am. J. Enol. Vitic.* 59, 235-247.
- Terrier, N., Poncet-Legrand, C., & Cheynier, V.** (2009). Flavanols, Flavonols and Dihydroflavonols. En *Wine Chemistry and Biochemistry*; M.V. Moreno-Arribas, & M. C. Polo (Eds.), Springer: New York, USA, pp. 463-496.
- Thiel, G., Geisler, G., Blechschmidt, I., Danzer, K.** (2004). Determination of trace elements in wines and classification according to their provenance. *Anal. Bioanal. Chem.* 378, 1630-1636.
- Thorngate, J.H.** (2006). Methods for Analyzing Phenolics in Research. *Am. J. Enol. Vitic.* 57:3. 269-279.
- Torres, L.** (2007). Tesis doctoral, Estudi i caracterització de metabòlits secundaris: compostos fenòlics i alcaloids.
- Vidal, S. Francis, L., Noble, A., Kwiatkowski, M., Cheynier, V., Waters, E.** (2004). Taste and mouth-feel properties of different types of tannin-like polyphenolic compounds and anthocyanins in wine. *Anal. Chim. Acta* 513, 57-65.
- Vilanova, M., Zamuz, S., Vilariño, F., Sieiro, C.** (2007). Effect of *terroir* on the volatiles of *Vitis vinifera* cv. *Albariño*. *J. Sci. Food Agric.* 87, 1252-1256.
- Vivas, N., Glories, Y., Lagune, L., Saucier, C., Augustin, M.** (1994). Estimation du degree de polymerization des procyanidines du raisin et du vin par la méthode au p-dimethylaminocinamladehyde. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 28, 319-336.
- Winkel, B.S.J.** (2004). Metabolic channeling in plants. *Annual Review of Plant Biology*, 55, 85-107.
- Winkel-Shirley, B.** (2001). Flavonoid biosynthesis. A colorful model for genetics, biochemistry , cell biology, and biotechnology. *Plant Physiology* 126, 485-493.
- Wulf, L.W., Nagel, C.W.** (1980). Identification and changes of flavonoids in Merlot and Cabernet Sauvignon wines. *J. Food Sci.* 45, 479-484.
- Zamora i Marin, (2003).** Elaboración y crianza del vino tinto: aspectos científicos y prácticos, Mundi-prensa, Barcelona. pp 225

Zoecklein, B.W., Fugelsang, K.C., Gumo, B.H., Nury, F.S, (1995). Wine analysis and production. Chapman and Hall. New York, p 452-455.

