UNIVERSIDAD DE SANTIAGO **FACULTAD DE FARMACIA**

Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología

Area de Nutrición y Bromatología

ESTUDIO DE VINOS GALLEGOS CON DENOMINACION DE ORIGEN

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

CARMEN MARIA GARCIA JARES

1989

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO FACULTAD DE FARMACIA

Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología

Area de Nutrición y Bromatología

ESTUDIO DE VINOS GALLEGOS CON DENOMINACION DE ORIGEN

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

CARMEN MARIA GARCIA JARES

1989

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO FACULTAD DE FARMACIA

Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología

Area de Nutrición y Bromatología

ESTUDIO DE VINOS GALLEGOS CON DENOMINACION DE ORIGEN

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Memoria presentada por **Carmen María García Jares** en la Facultad de Farmacia de la Universidad de Santiago de Compostela, para optar al Grado de Doctor.

Santiago de Compostela, Abril de Mil novecientos ochenta y nueve.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

La lectura de esta memoria tuvo lugar el día 18 de Mayo de 1989, en la Facultad de Farmacia de Santiago de Compostela, ante el Tribunal constituído por los Profesores:

Presidente: Dra. Da. Mª del Carmen Martínez Para

Vocales:

Dra. Dña. Julia López Hernández

Dr. D. Rafael Vila Aguilar

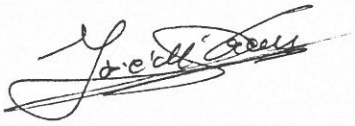
Dr. D. José Mª Calleja Suárez

Secretario: Dr. D. José Mª Creus Vidal

Ha recibido la calificación de **"APTO CUM LAUDE".**

Esta Tesis Doctoral fué realizada en el Area de Nutrición y Bromatología del Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, en la Facultad de Farmacia de la Universidad de Santiago de Compostela.

Fueron directores el Dr. D. Jesús Simal Lozano, Catedrático de Análisis Químico, Bromatología y Toxicología y la Dra. Da. Mª Asunción Lage Yusty, Catedrática del Area de Nutrición y Bromatología de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Santiago de Compostela.



Fdo. Dr. D. J.Mª Creus Vidal

Secretario

USC UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

JESUS SIMAL LOZANO, DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA, NUTRICION Y BROMATOLOGIA DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA:

AUTORIZA a Dª. Carmen Mª García Jares a presentar el trabajo titulado ESTUDIO DE VINOS GALLEGOS CON DENOMINACION DE ORIGEN, realizado bajo la dirección del Dr. Jesús Simal Lozano y la Dra. Mª Asunción Lage Yusty, en los laboratorios de Bromatología de la Facultad de Farmacia de Santiago de Compostela.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Fdo.: Dr. D. Jesús Simal Lozano

Santiago de Compostela, Abril de Mil novecientos ochenta y nueve.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

JESUS SIMAL LOZANO, CATEDRATICO DE ANALISIS QUIMICO APLICADO, BROMATOLOGIA Y TOXICOLOGIA, Y MARIA ASUNCION LAGE YUSTY, CATEDRATICA DE NUTRICION Y BROMATOLOGIA

CERTIFICAN: Que la Tesis titulada ESTUDIO DE VINOS GALLEGOS CON DENOMINACION DE ORIGEN, presentada por la Licenciada en Farmacia Da. Carmen Mª García Jares para optar al Grado de Doctor, ha sido realizada bajo nuestra dirección en los Laboratorios de Bromatología de la Facultad de Farmacia de Santiago de Compostela.

Y para que conste, se expide la presente en Santiago de Compostela, Abril de Mil novecientos ochenta y nueve.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Fdo.: Prof.Dr.Jesús Simal Lozano

Fdo.: Prof.Dra.Mª Asunción Lage Yusty

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a los directores de este trabajo, Prof. Dr. D. Jesús Simal Lozano y Prof. Dra. Dª Mª Asunción Lage Yusty, por su constante orientación y apoyo.

A la Prof. Dra. Dª Julia López Hernández, de este Departamento, por su ayuda en la determinación de ácidos orgánicos mediante cromatografía líquida de alta eficacia.

A los Profesores Dr. D. José Mª Creus Vidal, Dr. D. Perfecto Paseiro Losada, Dr. D. José Francisco Huidobro Canales, Dr. D. Alberto Cepeda Sáez, Dra. Mª Lourdes Vázquez Oderiz, y demás compañeros del Departamento por su ayuda y cordial ambiente de trabajo en todo momento.

A Dª Elena Sánchez Souto, D. Abel Lamas Sánchez, D. José Luis Simón Cameselle, y al Prof. Dr. D. Juan Carlos García Monteagudo por su colaboración y paciencia en la aplicación de los distintos programas informáticos.

A D. Julián Benítez Villanueva, D. Luis Estévez Estévez y D. Horacio Fernández Presa, y en especial, a D. Xosé Posada, así como a todos los que, de una forma u otra, nos facilitaron desinteresadamente las muestras e información necesarias para este trabajo.

A D. Ramón García Jares, por su contribución e interés en la elaboración de los gráficos y figuras.

Deseo asimismo agradecer a la Diputación Provincial de La Coruña por la concesión de la Beca de Investigación durante el curso 1988-89.

Y, por último, a todos aquellos que, de una forma u otra, han contribuído durante este tiempo, no sólo a la realización de este trabajo, sino a mi formación científica en general.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

INDICE GENERAL

Página

INDICE DE FIGURAS.....XIX
INDICE DE TABLAS.....XXVIII
ABREVIATURAS Y SIMBOLOS.....XXXIV

1. INTRODUCCION.....1

1.1. El vino: definición, perspectiva histórica y situación actual.....3
1.2.Historia del vino en Galicia.....6
1.3. Comarcas vitivinícolas gallegas.....8
1.3.1. Denominación de Origen Rías Baixas.....9
1.3.2. Denominación de Origen Ribeiro.....12
1.3.3. Denominación de Origen Valdeorras.....17
1.3.4. Otras comarcas.....18
1.4. Producción.....23
1.5. Composición.....23
1.6. Consideraciones sobre los parámetros estudiados.....30
1.6.1. pH.....30
1.6.2. Extracto seco total.....33
1.6.3. Cenizas.....35
1.6.4. Alcalinidad de las cenizas.....37
1.6.5. Acidos orgánicos.....38
1.6.5.1. Acido tartárico.....39
1.6.5.2. Acido málico.....42
1.6.5.3. Acido cítrico.....44
1.6.5.4. Acido láctico.....46
1.6.5.5. Acido acético.....47
1.6.5.6. Acido succínico.....49
1.6.5.7. Otros ácidos orgánicos.....51

1.6.6. Elementos minerales: Aniones y cationes..54
1.6.6.1. Aniones minerales.....55.
1.6.6.1.1. Fosfatos.....55
1.6.6.1.2. Cloruros.....56
1.6.6.1.3. Sulfatos.....57
1.6.6.2. Cationes.....59
1.6.6.2.1. Sodio.....59
1.6.6.2.2. Potasio.....60
1.6.6.2.3. Calcio.....62
1.6.6.2.4. Magnesio.....64
1.6.6.2.5. Hierro.....65
1.6.6.2.6. Manganeso.....67
1.6.6.3. Miliequivalentes catiónicos totales.....69
1.6.7. Componentes volátiles mayoritarios.....69
1.6.7.1. Acetaldehído.....70
1.6.7.2. Metanol.....71
1.6.7.3. Etanol.....73
1.6.7.4. Alcoholes superiores.....75
1.6.7.5. 2-Feniletanol.....78
1.6.7.6. 2,3-Butanodiol.....78
1.6.7.7. Glicerina.....80
1.6.7.8. Esteres.....82
1.6.7.8.1. Acetato de etilo.....83
1.6.7.8.2. Lactato de etilo.....85

2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.....87

2.1. pH.....88
2.2. Extracto seco total.....88
2.3. Cenizas.....90
2.4. Alcalinidad de las cenizas.....91
2.5. Acidos orgánicos.....91

2.5.1. Acido tartárico.....91
2.5.2. Acido málico.....92
2.5.3. Acido cítrico.....94
2.5.4. Acido láctico.....95
2.5.5. Acido acético.....96
2.5.6. Acido succínico.....98
2.5.7. Determinación simultánea de ácidos orgánicos.....99
2.6. Componentes minerales.....104
2.6.1. Aniones minerales.....104
2.6.1.1 Fosfatos.....104
2.6.1.2. Cloruros.....106
2.6.2. Cationes.....107
2.6.2.1. Sodio y Potasio.....107
2.6.2.2. Calcio y Magnesio.....110
2.6.2.3. Hierro y Manganeso.....113
2.6.3. Miliequivalentes catiónicos totales.....116
2.7. Componentes volátiles mayoritarios.....117
2.7.1. Acetaldehído.....117
2.7.2. Metanol.....118
2.7.3. Etanol.....118
2.7.4. Alcoholes superiores.....120
2.7.5. 2-Feniletanol.....121
2.7.6. 2,3-Butanodiol.....122
2.7.7. Glicerina.....123
2.7.8. Esteres.....124
2.7.9. Determinación gas-cromatográfica de los componentes volátiles mayoritarios..125
2.8. Análisis discriminante.....127

3. PARTE EXPERIMENTAL.....130

3.1. Determinación del pH.....131

3.1.1. Fundamento.....131
3.1.2. Material y aparatos.....131
3.1.3. Procedimiento.....131
3.2. Determinación del extracto seco total.....132
3.2.1. Fundamento.....132
3.2.2. Material y aparatos.....132
3.2.3. Procedimiento.....132
3.2.4. Cálculos.....133
3.2.5. Precisión.....133
3.3. Determinación de cenizas.....133
3.3.1. Fundamento.....133
3.3.2. Material y aparatos.....135
3.3.3. Procedimiento.....135
3.3.4. Cálculos.....135
3.3.5. Precisión.....136
3.4. Determinación de la alcalinidad de las cenizas.....136
3.4.1. Fundamento.....136
3.4.2. Material y aparatos.....136
3.4.3. Reactivos.....138
3.4.4. Procedimiento.....138
3.4.5. Cálculos.....139
3.4.6. Precisión.....139
3.5. Determinación de ácidos orgánicos mediante cromatografía líquida de alta eficacia (CLAE).....139
3.5.1. Fundamento.....139
3.5.2. Material y aparatos.....141
3.5.3. Reactivos.....141
3.5.4. Preparación de los patrones de ácidos orgánicos.....142
3.5.5. Estudio de la recuperación de ácidos orgánicos.....142

3.5.6. Preparación de la muestra.....143
3.5.7. Condiciones de trabajo.....143
3.5.8. Procedimiento.....145
3.5.9. Precisión.....145
3.6. Determinación de fosfatos.....145
3.6.1. Fundamento.....145
3.6.2. Material y aparatos.....147
3.6.3. Reactivos.....147
3.6.4. Procedimiento.....148
3.6.4.1. Recta de calibrado.....148
3.6.4.2. Determinación.....149
3.6.5. Cálculos.....149
3.6.6. Precisión.....149
3.7. Determinación de cloruros.....151
3.7.1. Fundamento.....151
3.7.2. Material y aparatos.....151
3.7.3. Reactivos.....151
3.7.4. Condiciones de trabajo.....152
3.7.5. Procedimiento.....152
3.7.6. Cálculos.....153
3.7.7. Precisión.....153
3.8. Determinación de sodio.....153
3.8.1. Fundamento.....153
3.8.2. Material y aparatos.....155
3.8.3. Reactivos.....155
3.8.4. Procedimiento.....155
3.8.4.1. Recta de calibrado.....155
3.8.4.2. Determinación.....156
3.8.5. Cálculos.....156
3.8.6. Precisión.....157
3.9. Determinación de potasio.....157
3.9.1. Fundamento.....157
3.9.2. Material y aparatos.....157

3.9.3. Reactivos.....157
3.9.4.Procedimiento.....159
3.9.4.1. Recta de calibrado.....159
3.9.4.2. Determinación.....160
3.9.5. Cálculos.....160
3.9.6. Precisión.....160
3.10. Determinación de calcio.....160
3.10.1. Fundamento.....160
3.10.2. Material y aparatos.....162
3.10.3. Reactivos.....162
3.10.4. Preparación de la muestra.....162
3.10.5. Procedimiento.....163
3.10.6. Cálculos.....163
3.10.7. Precisión.....164
3.11. Determinación de magnesio.....164
3.11.1. Fundamento.....164
3.11.2. Material y aparatos.....164
3.11.3. Reactivos.....166
3.11.4. Preparación de la muestra.....166
3.11.5. Procedimiento.....166
3.11.6. Cálculos.....167
3.11.7. Precisión.....167
3.12. Determinación de hierro total.....167
3.12.1. Fundamento.....169
3.12.2. Material y aparatos.....169
3.12.3. Reactivos.....169
3.12.4. Procedimiento.....170
3.12.4.1. Recta de calibrado.....170
3.12.4.2. Condiciones de trabajo.....171
3.12.4.3. Determinación.....171
3.12.5. Cálculos.....172
3.12.6. Precisión.....172
3.13. Determinación de manganeso.....172

3.13.1. Fundamento.....172
3.13.2. Material y aparatos.....174
3.13.3. Reactivos.....174
3.13.4. Procedimiento.....175
3.13.4.1. Recta de calibrado.....175
3.13.4.2. Condiciones de trabajo.....175
3.13.4.3. Preparación de la muestra.....176
3.13.4.4. Determinación.....176
3.13.5. Cálculos.....177
3.13.6. Precisión.....177
3.14. Determinación de miliequivalentes catiónicos totales.....177
3.14.1. Fundamento.....177
3.14.2. Material y aparatos.....177
3.14.3. Reactivos.....179
3.14.4. Procedimiento.....179
3.14.5. Cálculos.....179
3.14.6. Precisión.....180
3.15. Determinación gas-cromatográfica de los componentes volátiles.....180
3.15.1. Fundamento.....180
3.15.2. Material y aparatos.....180
3.15.3. Reactivos.....182
3.15.4. Condiciones de trabajo.....183
3.15.4.1. Análisis de acetaldehído, metanol, etanol, alcoholes superiores, 2-feniletanol, 2,3-butanodiol y ésteres.....183
3.15.4.2. Análisis de la glicerina.....184
3.15.5. Cálculo del factor de respuesta.....184
3.15.6. Procedimiento.....185

3.15.6.1. Análisis de acetaldehído, metanol, etanol, alcoholes superiores, 2-feniletanol, 2,3-butanodiol y ésteres.....185
3.15.6.2. Análisis de la glicerina.....186
3.15.7. Cálculos.....186
3.15.8. Precisión.....186
3.15.8.1. Análisis de acetaldehído, metanol, etanol, alcoholes superiores, 2-feniletanol, 2,3-butanodiol y ésteres.....186
3.15.8.2. Análisis de la glicerina.....188
3.16. Análisis discriminante.....188
3.16.1. Fundamento.....188
3.16.2. Procedimiento.....188

4. RESULTADOS Y DISCUSION.....190

4.1. Muestras.....191
4.2. Resultados del análisis físico-químico.....198
4.3. Discusión de los resultados del análisis físico-químico.....245
4.4. Análisis Discriminante.....285
4.5. Discusión de los resultados del análisis discriminante.....314

5. CONCLUSIONES.....323

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....328

INDICE DE FIGURAS

Página

1. Provincia de Pontevedra. Zonas acogidas a la DO Rías Baixas: Salnés, Condado y Rosal.....10

2. Provincia de Orense. DO Ribeiro, DO Valdeorras y Comarca de Monterrei-Verín.....15

3. Provincia de Lugo. Principales comarcas vitivinícolas.....21

4. Provincia de La Coruña. Principales comarcas vitivinícolas.....22

5. Superficie dedicada a los cultivos más importantes en Galicia en 1984 (en miles de Ha).....25

6. Cultivos con más de 10.000 toneladas de producción en 1984 (en miles de Tm).....26

7. Productos agrícolas más importantes en 1984 (en millones de pesetas).....27

8. Cromatograma de un patrón de ácidos orgánicos....207

9. Cromatograma de la muestra 13 perteneciente a la DO Rías Baixas, subzona Salnés.....208

10. Cromatograma de la muestra 20 perteneciente a la DO Rías Baixas, subzona Condado.....209

11. Cromatograma de la muestra 25 perteneciente a la DO Rías Baixas, subzona Rosal.....210

12. Cromatograma de la muestra 45 perteneciente a la DO Ribeiro.....211

13. Cromatograma de la muestra 47 perteneciente a la DO Valdeorras.....212

14. Espectro directo UV/VIS y segunda derivada de un patrón de hierro.....220

15. Espectro directo UV/VIS y segunda derivada de un patrón de manganeso.....221

16. Cromatograma de un patrón artificial de vino obtenido con columna rellena de Carbopack C recubierto de Carbowax 1500 al 0.2%.....224

17. Cromatograma de un patrón de lactato de etilo en agua obtenido con columna rellena de Carbopack C recubierto de Carbowax 1500 al 0.2%.....225

18. Cromatograma de la muestra 11 perteneciente a la DO Rías Baixas, subzona Salnés, obtenido con columna rellena de Carbopack C recubierto de Carbowax 1500 al 0.2%.....226

19. Cromatograma de la muestra 22 perteneciente a la DO Rías Baixas, subzona Condado, obtenido con columna rellena de Carbopack C recubierto de Carbowax 1500 al 0.2%.....227

20. Cromatograma de la muestra 25 perteneciente a la DO Rías Baixas, subzona Rosal, obtenido con columna rellena de Carbopack C recubierto de Carbowax 1500 al 0.2%.....228

21. Cromatograma de la muestra 41 perteneciente a la DO Ribeiro, obtenido con columna rellena de Carbopack C recubierto de Carbowax 1500 al 0.2%.....229

22. Cromatograma de la muestra 49 perteneciente a la DO Valdeorras, obtenido con columna rellena de Carbopack C recubierto de Carbowax 1500 al 0.2%.....230

23. Cromatograma de un patrón de ácido acético en agua obtenido con columna rellena de Carbopack C recubierto de Carbowax 1500 al 0.2%....231

24. Cromatograma de un patrón de 2-feniletanol en etanol al 10% obtenido con columna rellena de Carbopack C recubierto de Carbowax 1500 al 0.2%.....234

25. Espectro infrarrojo de una solución patrón de 2-feniletanol en éter etílico y de un extracto etéreo de vino.....235

26. Cromatograma de un patrón artificial de vino obtenido con columna rellena de Porapak Q....239

27. Cromatograma de la muestra 15 perteneciente a la DO Rías Baixas, subzona Salnés, obtenido con columna rellena de Porapak Q.....240

28. Cromatograma de la muestra 18 perteneciente a la DO Rías Baixas, subzona Condado, obtenido con columna rellena de Porapak Q.....241

29. Cromatograma de la muestra 25 perteneciente a la DO Rías Baixas, subzona Rosal, obtenido con columna rellena de Porapak Q.....242

30. Cromatograma de la muestra 33 perteneciente a la DO Ribeiro, obtenido con columna rellena de Porapak Q.....243

31. Cromatograma de la muestra 47 perteneciente a la DO Valdeorras, obtenido con columna rellena de Porapak Q.....244

32. Distribución del valor de pH en los grupos de vinos estudiados.....246

33. Distribución del contenido en extracto seco (g/l) en los grupos de vinos estudiados.....247

34. Distribución del contenido en cenizas (g/l) en los grupos de vinos estudiados.....248

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

35. Distribución del valor de la alcalinidad de las cenizas (meq/l) en los grupos de vinos estudiados.....250

36. Distribución del contenido en ácido tartárico (meq/l) en los grupos de vinos estudiados.....251

37. Distribución del contenido en ácido málico (meq/l) en los grupos de vinos estudiados.....252

38. Distribución del contenido en ácido cítrico (meq/l) en los grupos de vinos estudiados.....253

39. Distribución del contenido en ácido láctico (meq/l) en los grupos de vinos estudiados.....255

40. Distribución del contenido en ácido acético (meq/l) en los grupos de vinos estudiados.....256

41. Distribución del contenido en ácido succínico (meq/l) en los grupos de vinos estudiados....257

42. Distribución del contenido total en ácidos orgánicos (meq/l) en los grupos de vinos estudiados.....258

43. Distribución del contenido en fosfatos (meq/l) en los grupos de vinos estudiados.....260

44. Distribución del contenido en cloruros (meq/l) en los grupos de vinos estudiados.....262

45. Distribución de los miliequivalentes aniónicos por litro (meq/l) en en los grupos de vinos estudiados.....263

46. Distribución del contenido en sodio (meq/l) en los grupos de vinos estudiados.....264

47. Distribución del contenido en potasio (meq/l) en los grupos de vinos estudiados.....265

48. Distribución del contenido en calcio (meq/l) en los grupos de vinos estudiados.....266

49. Distribución del contenido en magnesio (meq/l) en los grupos de vinos estudiados.....268

50. Distribución del contenido en hierro (meq/l) en los grupos de vinos estudiados.....269

51. Distribución del contenido en manganeso (meq/l) en los grupos de vinos estudiados.....270

52. Distribución de los miliequivalentes catiónicos totales por litro (meq/l) en los grupos de vinos estudiados.....271

53. Distribución del contenido en acetaldehído (mg/l) en los grupos de vinos estudiados.....272

54. Distribución del contenido en metanol (mg/l) en los grupos de vinos estudiados.....273

55. Distribución del contenido en etanol (% V/V) en los grupos de vinos estudiados.....275

56. Distribución del contenido en propanol (mg/l) en los grupos de vinos estudiados.....276

57. Distribución del contenido en isobutanol (mg/l) en los grupos de vinos estudiados.....277

58. Distribución del contenido en alcohol amílico activo (mg/l) en los grupos de vinos estudiados.....278

59. Distribución del contenido en alcohol isoamílico (mg/l) en los grupos de vinos estudiados.....280

60. Distribución del contenido en 2-fenil-etanol (mg/l) en los grupos de vinos estudiados.....281

61. Distribución del contenido en glicerina (g/l) en los grupos de vinos estudiados.....282

62. Distribución del contenido en acetato de etilo (mg/l) en los grupos de vinos estudiados.....283

63. Distribución del contenido en lactato de etilo (mg/l) en los grupos de vinos estudiados.....284

64. Representación de las variables canónicas (DO Rías Baixas, Ribeiro y Valdeorras) con F=4. A= Rías Baixas, B= Ribeiro, C= Valdeorras.....289

65. Representación de las variables canónicas (DO Rías Baixas y Ribeiro) F=4. A= Rías Baixas, B= Ribeiro.....294

66. Representación de las variables canónicas (Salnés, Condado, Rosal, DO Ribeiro y DO Valdeorras) F=4. A= Salnés, B=Condado, C= Rosal, D= Ribeiro, E= Valdeorras.....297

67. Representación de las variables canónicas (Salnés, Condado y Rosal) F=4. s= Salnés, c= Condado, r= Rosal.....301

68. Representación de las variables canónicas (DO Rías Baixas, Ribeiro y Valdeorras) con F=0.001. A= Rías Baixas, B= Ribeiro, C= Valdeorras.....306

69. Representación de las variables canónicas (DO Rías Baixas y Ribeiro) F=0.001. A= Rías Baixas, B= Ribeiro.....311

70. Representación de las variables canónicas (Salnés, Condado, Rosal, DO Ribeiro y DO Valdeorras) F=0.001. A= Salnés, B=Condado, C= Rosal, D= Ribeiro, E= Valdeorras.....314

71. Representación de las variables canónicas (Salnés, Condado y Rosal) F=0.001. s= Salnés, c= Condado, r= Rosal.....320

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

INDICE DE TABLAS

Página

1. Características de los vinos acogidos a la DO Rías Baixas.....13

2. Características de los vinos acogidos a la DO Ribeiro.....16

3. Características de los vinos acogidos a la DO Valdeorras.....19

4. Producciones agrícolas gallegas más importantes (en miles de toneladas).....24

5. Productos agrícolas gallegos más importantes (en miles de pesetas).....28

6. Clasificación de los ácidos orgánicos más importantes del vino.....40

7. Algunas características de los ácidos orgánicos del vino.....40

8. Estudio de la precisión en la determinación de extracto seco total.....134

9. Estudio de la precisión en la determinación de cenizas.....137

10. Estudio de la precisión en la determinación de la alcalinidad de las cenizas.....140

11. Porcentajes de recuperación de los ácidos orgánicos.....144

12. Estudio de la precisión en la determinación de ácidos orgánicos.....146

13. Estudio de la precisión en la determinación de fosfatos.....150

14. Estudio de la precisión en la determinación de cloruros.....154

15. Estudio de la precisión en la determinación de sodio.....158

16. Estudio de la precisión en la determinación de potasio.....161

17. Estudio de la precisión en la determinación de calcio.....165

18. Estudio de la precisión en la determinación de magnesio.....168

19. Estudio de la precisión en la determinación de hierro.....173

20. Estudio de la precisión en la determinación de manganeso.....178

21. Estudio de la precisión en la determinación de miliequivalentes catiónicos totales.....181

22. Estudio de la precisión en la determinación de acetaldehído, metanol, etanol, propanol, isobutanol, alcohol amílico activo, alcohol isoamílico, 2-feniletanol, acetato de etilo y lactato de etilo.....187

23. Estudio de la precisión en la determinación de glicerina.....189

24. Resultados del análisis de los vinos gallegos con DO estudiados.....199

25. Identificación de los picos de los principales ácidos orgánicos del vino obtenidos mediante CLAE.....213

26. Identificación de los principales picos obtenidos mediante cromatografía de gases con columna rellena de Carbopack C recubierta con Carbowax 1500.....232

27. Identificación de los picos obtenidos mediante cromatografía de gases con columna rellena de Porapak Q.....232

28. Funciones de clasificación (DO Rías Baixas, Ribeiro y Valdeorras) con F=4.....287

29. Variables seleccionadas según su capacidad discriminante (DO Rías Baixas, Ribeiro y Valdeorras) con F=4.....287

30. Clasificación de las muestras en grupos (DO Rías Baixas, Ribeiro y Valdeorras) con F=4.....288

31. Funciones de clasificación (DO Rías Baixas y Ribeiro) con F=4.....291

32. Variables seleccionadas según su capacidad discriminante (DO Rías Baixas y Ribeiro) con F=4.....292

33. Clasificación de las muestras en grupos (DO Rías Baixas y Ribeiro) con F=4.....293

34. Funciones de clasificación (Salnés, Condado, Rosal, DO Ribeiro y DO Valdeorras) con F=4.....295

35. Variables seleccionadas según su capacidad discriminante (Salnés, Condado, Rosal, DO Ribeiro y DO Valdeorras) con F=4.....295

36. Clasificación de las muestras en grupos (Salnés, Condado, Rosal, DO Ribeiro y DO Valdeorras) con F=4.....296

37. Funciones de clasificación (Salnés, Condado y Rosal) con F=4.....299

38. Variables seleccionadas según su capacidad discriminante (Salnés, Condado y Rosal) con F=4.....299

39. Clasificación de las muestras en grupos (Salnés, Condado y Rosal) con F=4.....300

40. Funciones de clasificación (DO Rías Baixas, Ribeiro y Valdeorras) con F=0.001.....303

41. Variables seleccionadas según su capacidad discriminante (DO Rías Baixas, Ribeiro y Valdeorras) con F=0.001.....304

42. Clasificación de las muestras en grupos (DO Rías Baixas, Ribeiro y Valdeorras) con F=0.001.....305

43. Funciones de clasificación (DO Rías Baixas y Ribeiro) con F=0.001.....308

44. Variables seleccionadas según su capacidad discriminante (DO Rías Baixas y Ribeiro) con F=0.001.....309

45. Clasificación de las muestras en grupos (DO Rías Baixas y Ribeiro) con F=0.001.....310

46. Funciones de clasificación (Salnés, Condado, Rosal, DO Ribeiro y DO Valdeorras) con F=0.001.....312

47. Variables seleccionadas según su capacidad discriminante (Salnés, Condado, Rosal, DO Ribeiro y DO Valdeorras) con F=0.001.....313

48. Clasificación de las muestras en grupos (Salnés, Condado, Rosal, DO Ribeiro y DO Valdeorras) con F=0.001.....315

49. Funciones de clasificación (Salnés, Condado y Rosal) con F=0.001.....317

50. Variables seleccionadas según su capacidad discriminante (Salnés, Condado y Rosal) con F=0.001.....318

51. Clasificación de las muestras en grupos (Salnés, Condado y Rosal) con F=0.001.....319

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

aC: antes de Cristo
AAS: espectrofotometría de absorción atómica
ác: ácido
Acet.Etilo: acetato de etilo
acetald: acetaldehído
Acetetil: acetato de etilo
Alcalcen: alcalinidad de las cenizas
AOAC: Association of Official Analytical Chemists
BOE: Boletín Oficial del Estado
CE-10: Comunidad de los diez
CE-12: Comunidad de los 12
CEE: Comunidad Económica Europea
cl: centilitros
CLAE: cromatografía líquida de alta eficacia
cm^{-1}: inversa del centímetro
cm: centímetro
Con: Condado
Cv%: coeficiente de variación por 100
dC: después de Cristo
DO: Denominación de Origen
Dx: distancia x en la segunda derivada del espectro
Dy: distancia y en la segunda derivada del espectro
EDTA: ácido etiléndiaminotetracético
F: capacidad o fuerza discriminante
Fenilet: 2-feniletanol
FES: espectrofotometría de emisión de llama
FID: detector de captura de electrones
Fig.: Figura
FR: factor de respuesta
g/l: gramos por litro

g: gramos
GC: cromatografía de gases
glicerin: glicerina
Ha: hectárea
Hl: hectolitro
IR: infrarrojo
isoamil: alcohol isoamílico
l: litro
Lact.Etilo: lactato de etilo
Lactetil: lactato de etilo
manganes: manganeso
meq/l: miliequivalentes por litro
meq: miliequivalentes
mg/l: miligramos por litro
mg: miligramos
Milieq.An: miliequivalentes aniónicos totales
Milieq.Cat: miliequivalentes catiónicos totales
Milqan: miliequivalentes aniónicos totales
Milqcat: miliequivalentes catiónicos totales
min: minuto
ml: mililitros
mm/min: milímetros por minuto
mm: milímetros
mV: milivoltios
N: normalidad
n: número de casos
nm: nanómetros
n^{o}: número
^{o}C: grados centígrados
OIV: Office International de la Vigne et du Vin
P/P: peso en peso
P/V: peso en volumen

pH: potencial de hidrogeniones
psig: libras por pulgada cuadrada
Ref.: referencia
Riasbaix: DO Rías Baixas
Rib: DO Ribeiro
Ros: Rosal
si: estándar interno
Sal: Salnés
SEO: Sociedad Española del Oxígeno
S_{n-1}: desviación estándar
succinic: ácido succínico
tartaric: ácido tartárico
Tm: tonelada métrica
Tot.Ac.Org: ácidos orgánicos totales
Totacorg: ácidos orgánicos totales
UV: ultravioleta
V/V: volumen en volumen
V: volumen
Val: DO Valdeorras
VIS: visible
X: media aritmética
α: alfa
λ: longitud de onda
μl: microlitro
μm: micrómetro
%: porcentaje
2-Fenilet: 2-feniletanol
2^a: segunda

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

1. Introducción

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

1.1. EL VINO: DEFINICION, PERSPECTIVA HISTORICA Y SITUACION ACTUAL

El Estatuto de la Viña, del Vino y de los Alcoholes (BOE, 1970 y 1972) define el vino como la bebida resultante de la fermentación alcohólica completa o parcial de la uva fresca o del mosto. Su graduación alcohólica natural no será inferior a 9 grados, excepto en los vinos enverados, chacolís y vinos dulces naturales. Las características de grado, así como otros parámetros, pueden ser objeto de regulaciones especiales en las diferentes Denominaciones de Origen.

El cultivo de la especie Vitis vinifera, única variedad de vid que actualmente se admite como productora de vino, se remonta a la Edad del Bronce (3000-1500 años aC) en las zonas más orientales del Mediterráneo, islas del mar Egeo y Egipto, quedando constancia de este hecho a través de los recipientes vinarios de esa época encontrados en ellas. En la Edad del Hierro (1500-1000 años aC) aparece ya en otras regiones europeas, como Italia, que hoy son tradicionalmente vitícolas.

La vid, planta que tarda varios años en desarrollarse, ha forzado al hombre a establecerse definitivamente en un lugar, es decir, ha sido pieza clave en la historia de los pueblos mediterráneos, y agente de desarrollo de la cultura de los mismos.

Se sabe, asimismo, que por el 1500 aC, los fenicios comerciaban ya con vino de Grecia, Italia y España, y que este comercio del vino, mejorado posteriormente por los

griegos, era una actividad económica fundamental en la cuenca mediterránea.

Sin embargo, es la expansión del Imperio Romano la que supone la mayor extensión del cultivo de la vid que, de esta forma, avanza desde las regiones colindantes con el Mediterráneo hacia el interior. En el caso de España parece que actuaron, además, otros factores, como las diversas migraciones entre los pueblos ibéricos. Es, pues, a partir del siglo I dC cuando la vid puede considerarse implantada en toda la Península, incluyendo las zonas más alejadas como Galicia.

Una actividad tan floreciente necesitaba algún tipo de reglamentación, tal como ocurre hoy en día, y en este sentido se promulgaron la Ley Romana de las XII tablas en el 450 aC, el Edicto de Domiciano en el 92 aC, las Reformas de Diocleciano, la Ley de Rotaris (643 dC) y, posteriormente, las disposiciones en tiempos de Carlomagno, que relanzó el cultivo.

Los períodos de esplendor y de depresión en el desarrollo de la vid y del vino han estado ligados a los momentos y circunstancias históricos. Así, la caída del Imperio Romano y las contínuas invasiones bárbaras implicaron una importante recesión en el cultivo. Carlomagno, en los comienzos del siglo IX, supone un nuevo impulso para la actividad agrícola, gracias a la tranquilidad que proporcionó la formación del Sacro Imperio Romano Germánico, y el fin del peligro que constituían los bárbaros.

Durante la Edad Media, la vid queda fundamentalmente bajo la tutela de las órdenes religiosas que ampararon su cultivo y conservaron las técnicas de elaboración. Estas órdenes, especialmente benedictinos y cistercienses, contribuyeron con su expansión y asentamiento, en especial a lo largo de las rutas de las grandes peregrinaciones, como el Camino de Santiago, a la implantación de variedades de vid en países distintos a los de origen.

En los siglos siguientes, se vive en Europa, en general, un clima de resurgimiento de la cultura y de las artes, redundando en beneficio de la vid y del vino. Son también los siglos de las grandes aventuras marítimas. Con el descubrimiento de América, la vid llega al nuevo mundo y se comprueba su gran capacidad de adaptación a los diferentes climas y suelos. Lo mismo puede decirse de las demás expediciones y viajes de colonización, que permitieron a la vid alcanzar países como Africa del Sur y Australia, algunos de los cuales son hoy importantes productores de vino (Niederbacher, 1983).

El siglo XIX, aunque supuso un gran avance en el conocimiento de los procesos enológicos, Pasteur es un claro ejemplo, será recordado en el mundo de la vitivinicultura como el siglo de las plagas, de las cuales la más importante fue la de la filoxera, insecto procedente de América que arrasó los viñedos europeos a finales del siglo, cambiando radicalmente la manera de entender la viticultura.

Ya en nuestro siglo, uno e los mayores problemas a los que se enfrenta el vino en el mundo es la regulación del mercado. Las innumerables y constantes normas a que es sometido no han conseguido terminar con los excedentes que, año tras año, se acumulan, especialmente en Europa, donde Italia, Francia y España, por este orden, son los máximos productores mundiales.

La tendencia actual se orienta hacia la obtención de vinos típicos, de máxima calidad y alto precio, los VQPRD (protegidos por una Denominación de Origen), en detrimento de los vinos de pasto.

1.2. HISTORIA DEL VINO EN GALICIA

Posada (1979 y 1982) recoge gran cantidad de referencias históricas sobre la presencia y antiguedad del vino en Galicia.

Según Estrabón, los pueblos que habitaban entre el Duero y el Mar del Norte eran fundamentalmente ganaderos y bebían "zythos", una especie de cerveza, mientras que el vino, de producción escasa y laboriosa, era reservado para los grandes acontecimientos familiares.

El descubrimiento de algún ánfora, o la presencia de símbolos, como hojas o racimos de vid en tumbas y esculturas de las primeras épocas de la colonización romana no son indicios serios de producción de vino en Galicia en esa época.

Es a partir del siglo I dC cuando Galicia aparece incluída en los mapas sobre disposición del viñedo, pudiendo concluir, por tanto, que la implantación del cultivo debió tener lugar en los primeros tiempos de la época imperial romana, entre los siglos I a III dC

La polémica se centra en la hipótesis de si los vinos gallegos fueron o no consumidos en Roma por los emperadores, tal y como se ha considerado tradicionalmente, y que hoy en día apenas se sostiene, si se analiza con cierto rigor.

Algunos autores, como Alvaro Cunqueiro, creen que el origen del vino en Galicia data de la Edad Media, con el asentamiento de las grandes órdenes religiosas y los monasterios. Aunque existe una cierta laguna de información entre la época romana y la Edad Media, parece probable que hubiese alguna tradición de cultivo previa.

Son, sin embargo, los monasterios los que van a impulsar a su alrededor el desarrollo y expansión del viñedo en la Alta Edad Media.

Por razones económicas, religiosas y políticas, a partir del siglo XVII comienza el declive de los vinos gallegos, abandonándose el cultivo de las selectas variedades autóctonas, que se sustituyen por otras de inferior calidad, y se descuida la elaboración.

Esta etapa de crisis alcanza el máximo en el siglo XIX, con la aparición de plagas, como el Oidium y el Mil-

dium, que obligan a costosos tratamientos que no rentabilizan el cultivo del viñedo.

Es, sin embargo, la propagación de la filoxera, a partir de 1892, la que va a determinar el hundimiento definitivo de la producción de vino en Galicia. La solución, mediante injerto de las cepas de vinífera sobre pies americanos, mucho más resistentes al insecto, no fue adoptada, de esta forma, en extensas áreas de Galicia, sino que se comenzaron a cultivar los híbridos como productores directos de uva para vinificación, problema que persiste hoy en día.

Posteriormente se introducen variedades mediteráneas, como la blanca Palomino o Jerez, y la tinta Alicante Bouschet, de mala adaptación a las condicines de clima y suelos gallegos, siendo también, junto con los híbridos, las más abundantes en la actualidad (Hernáez, 1983).

Desde hace unos pocos años, la toma de conciencia progresiva por los implicados en el sector vitivinícola gallego está dando lugar a una recuperación del mismo, con la replantación de variedades autóctonas de calidad y la introducción de tecnología adecuada en la elaboración, de cara a obtener vinos selectos, sin perder las características típicas de la zona de producción.

1.3. COMARCAS VITIVINICOLAS GALLEGAS

En Galicia existen actualmente tres zonas acogidas a Denominación de Origen y, por ello mismo, bien defini-

das. Son Rías Baixas, Ribeiro y Valdeorras, la primera en la provincia de Pontevedra, y las otras dos en la de Orense.

Además existe producción importante de vino en otras zonas, distribuídas en todas las provincias gallegas, a las que haremos breve referencia.

1.3.1. DENOMINACION DE ORIGEN RIAS BAIXAS

El Reglamento de esta DO, así como su Consejo Regulador, fueron aprobados mediante Orden Ministerial de 28 de julio de 1988 (BOE, 1988 a).

La zona de producción de los vinos protegidos está constituída por los lugares y municipios que componen las tres subzonas siguientes (Fig. 1):

- Val do Salnés: municipios de Cambados, Meaño, Sanxenxo, Ribadumia, Meis, Vilanova de Arousa y Portas; así como las parroquias de Agudelo, Perdecanai y Valiñas del municipio de Barro; las parroquias de Godos, Saiar, Arcos da Condesa y Caldas del municipio de Caldas de Reis; y las parroquias de Cornazo, Rubiáns y Solobira del municipio de Villagarcía de Arousa. El Val do Salnés se encuentra situado en la margen izquierda de la Ría de Arousa.

- Condado do Tea: municipios de Salvaterra de Miño, As Neves, Arbo y Crecente; así como la parroquia de Valeixe del municipio de A Cañiza. Esta zona se sitúa en la confluencia del río Tea con el Miño.

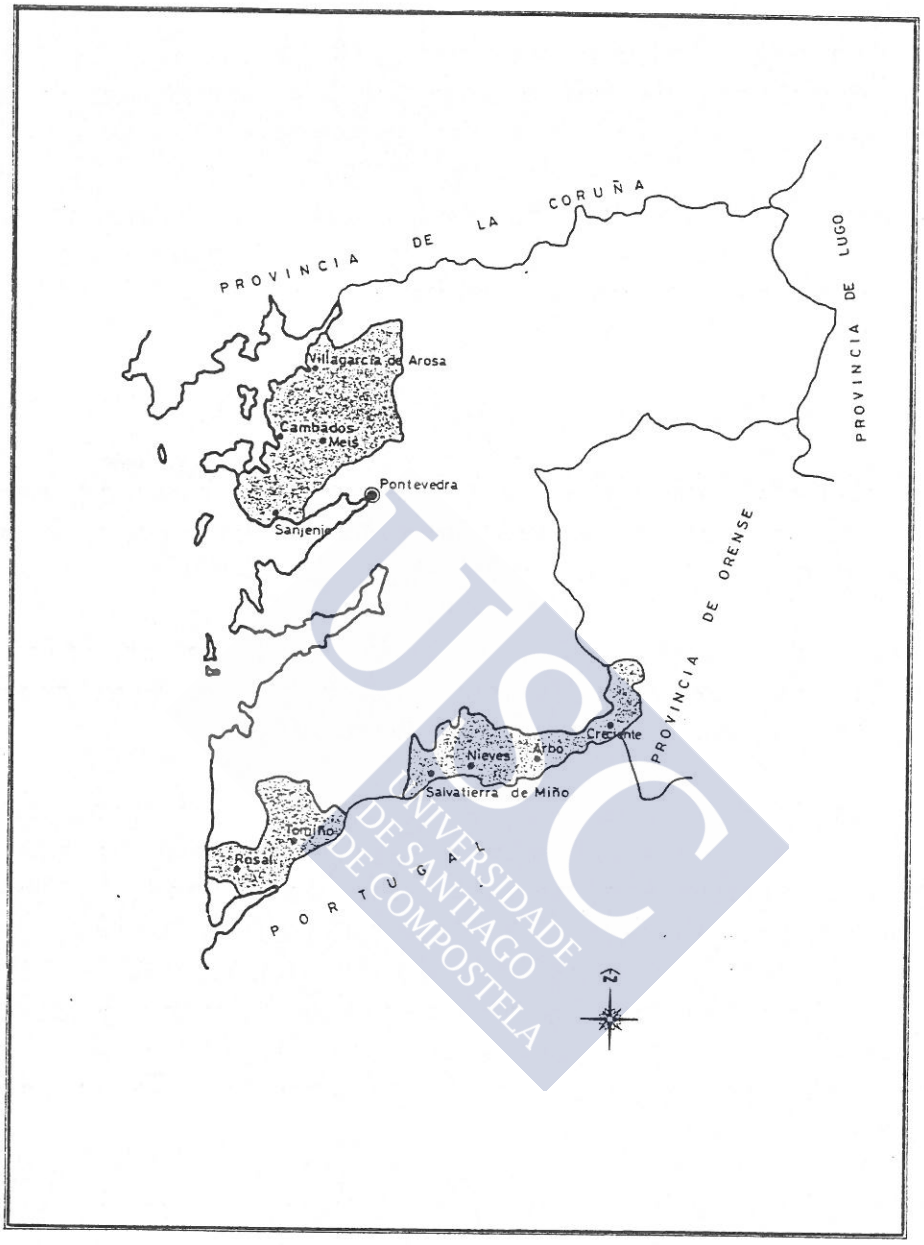


Fig.1. Provincia de Pontevedra. Zonas acogidas a la DO Rías Baixas: Salnés, Condado y Rosal.

- O Rosal: municipios de O Rosal y Tomiño; así como la parroquia de Pesegueiro del municipio de Tui. La subzona de O Rosal se encuentra en el valle que forma el Miño en su desembocadura.

La superficie total de viñedo es de cerca de 5000 Ha, considerando las tres subzonas.

La climatología se caracteriza por ser fundamentalmente atlántica, con alta pluviometría, temperaturas suaves, alta humedad relativa y sin demasiados problemas de heladas. El número de horas de sol se sitúa en torno a las 2500-3000.

Los suelos son de origen granítico o esquistoso, con buen drenaje, materia orgánica variable, pH ligeramente ácido (5-6), escasez de fósforo y potasio, suficiente de magnesio, y hierro y alumnio en niveles por debajo de toxicidad. La escasez de cal se palia, en muchas ocasiones, abonando con conchas de moluscos procedentes de las industrias conserveras (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, 1983 d).

En cuanto a las variedades de uva, son preferentes:

- blancas: Albariño, Loureira blanca o Marqués, Treixadura, Caíño blanco y Torrontés.

- tintas: Caíño tinto, Sousón, Mencía, Espadeiro, Loureira tinta y Brancellao.

El vino monovarietal de Albariño deberá elaborarse con un 100% de esta variedad.

Los vinos plurivarietales de cada una de las subzonas establecidas se elaborarán de la siguiente forma:

- Val do Salnés: con un mínimo del 70% de Albariño, siendo el resto cualquiera de las citadas anteriormente.

- Condado do Tea: a partir de Albariño y Treixadura, con un mínimo del 70% entre ambas. El resto se complementará con cualquiera de las variedades citadas.

- O Rosal: con Albariño y Loureira en un 70 % como mínimo entre ambas, siendo el resto igual que en los casos anteriores.

Las características que han de poseer los vinos acogidos a esta DO se encuentran en la tabla 1.

DENOMINACION DE ORIGEN RIBEIRO

Su Reglamento fue aprobado por Orden Ministerial de 2 de febrero de 1976 (BOE, 1976).

La zona de producción la constituyen los terrenos ubicados en los términos municipales de Arnoia, Beade, Carballeda de Avia, Castrelo de Miño, Cenlle, Cortegada, Leiro, Punxín y Ribadavia, y las parroquias de Banga, Cabanelas y Varón, de Carballino; las parroquias de Pazos, Albarellos, Laxas, Comeixa y Molde, de Bobo-

Tabla 1. Características de los vinos acogidos a la DO Rías Baixas

TIPO	Grado alcohólico adquirido (mínimo)	Anhídrido sulfuroso total(mg/l) (máximo)	Acidez volátil real(g/l en ácido acético) (máximo)
Vino blanco monovarietal de Albariño	11.3	140	0.65
Otros vinos blancos	10.0	190	0.80
Vinos tintos	9.5	150	0.80

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

rás; los lugares de Santa Cruz de Arrabaldo y Untes, de Orense y Toén, y los lugares de Puga, Iglesia de Puga, Olivar, Pea, Celeiro, Alongos y Touza, de San Amaro (Fig. 2).

El viñedo situado en estos terrenos totaliza unas 3000 Ha, representando el 24% del viñedo provincial, y se extiende por el fondo de los valles que forman los ríos Miño, Avia y Arnoia, y por las laderas bajas de los interfluvios que forman estos valles. Una parte ocupa zonas más altas, dispuesto en pequeños bancales.

El clima es templado, de transición entre el oceánico y el continental, con abundante pluviometría, y unas 1750 horas de sol al año.

En cuanto a las características edáficas, son bastante parecidas a las descritas para la provincia de Pontevedra (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, 1983 c).

Las variedades de uva autorizadas son:

- blancas: Treixadura, Palomino, Torrontés, Godello, Macabeo, Albilla, Loureira y Albariño. Preferente: Treixadura.

- tintas: Caíño, Garnacha, Ferrón, Sousón, Mencía, Tempranilla y Brancellao. Preferente: Caíño.

Los vinos no se someten a crianza, y sus características se definen en la tabla 2.

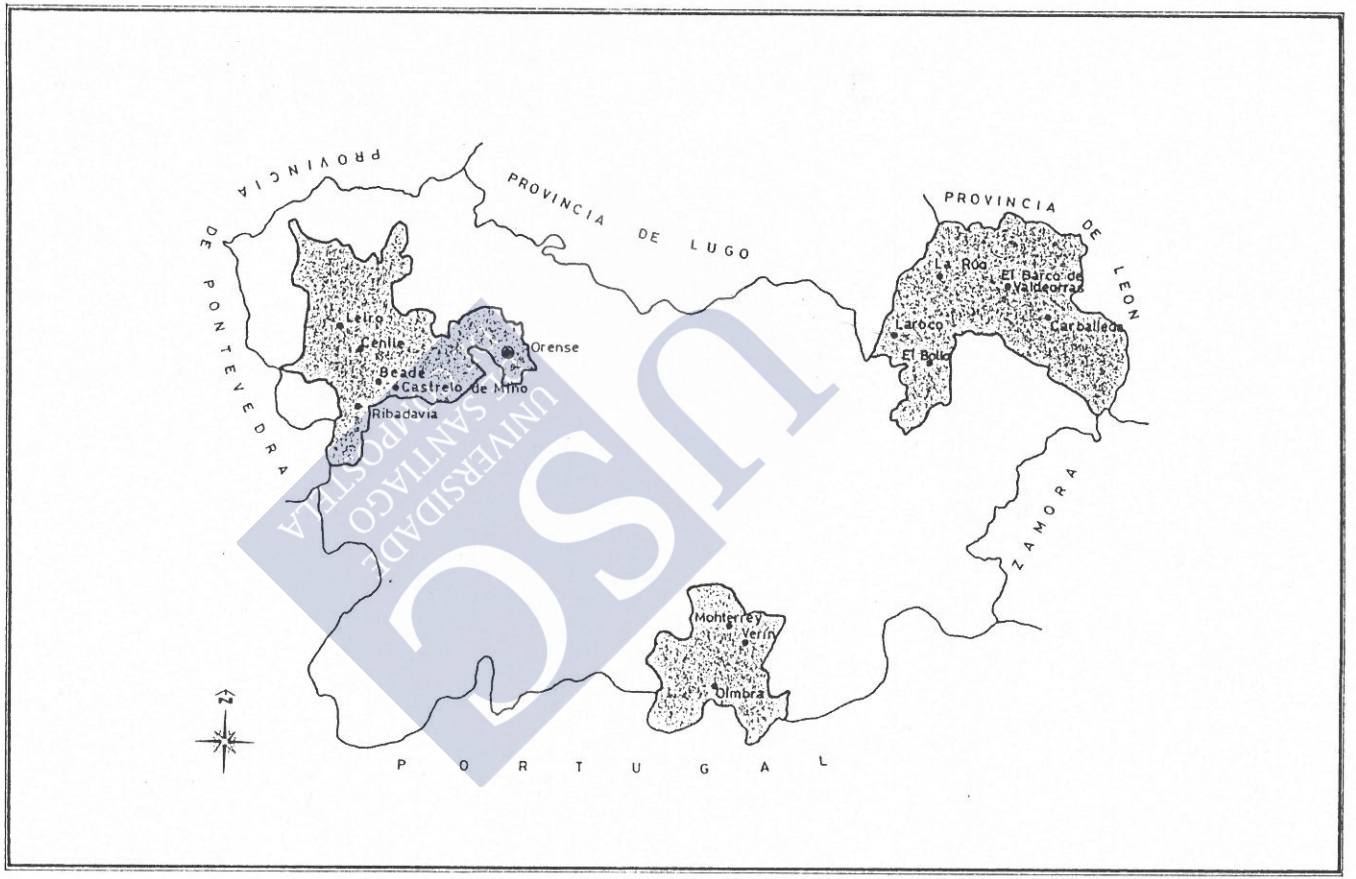


Fig.2. Provincia de Orense. DO Ribeiro, DO Valdeorras y Comarca de Monterrei-Verín.

Tabla 2. Características de los vinos acogidos a la DO Ribeiro

TIPO	Graduación alcohólica	Acidez total (g/l expresada en tartárico)	Color
Blanco	De 9 a 13	De 4 a 9	Pálido
Enverado	De 8 a 9	De 5 a 10	Tinto
Tinto	De 9 a 12	De 5 a 10	Tinto

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

1.3.3. DENOMINACION DE ORIGEN VALDEORRAS

El Reglamento de la DO fue aprobado mediante Orden Ministerial de 24 de febrero de 1977 (BOE, 1977).

La zona de producción, situada en el extremo nororiental de la provincia de Orense, la constituyen los terrenos ubicados en los términos municipales de O Barco de Valdeorras, O Bolo, Carballeda de Valdeorras, Laroco, Petín, A Rúa, Rubiana y Villamartín de Valdeorras (Fig.2).

Estos municipios totalizan una superficie de cerca de 3000 Ha, que representa el 23% del total provincial.

La comarca queda situada dentro del Valle del Sil, territorio de transición entre Galicia y la Depresión Leonesa del Bierzo, que se organiza alrededor del río Sil y sus afluentes, el Jares y el Bibey.

El viñedo se cultiva tanto en el fondo de los valles, como en las laderas, hasta los 500 m de altitud, disponiéndose, en estos casos, en estrechas terrazas de difícil laboreo.

El clima es de influencia atlántica con rasgos de continentalidad, precipitaciones algo menos elevadas que en el Ribeiro, y características de mayor insolación y temperatura (INDO, 1984).

Los suelos son de tipo pizarroso, existiendo también granitos y esquistos. Esto, unido a una mayor propor-

ción de caliza, hace que los terrenos sean óptimos para el cultivo del viñedo de calidad (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, 1983 c).

Las variedades de uva autorizadas son:

- blancas: Godello, Palomino y Dona Blanca o Moza Fresca. Preferente: Godello.

- tintas: Mencía, Alicante, Gran Negro, María Ordoña y Merenzao. Preferente: Mencía.

Las características de los vinos protegidos por la DO se reflejan en la tabla 3.

Esta es la única zona gallega donde los vinos pueden ser sometidos a crianza, que será de dos años naturales, con un mínimo de doce meses en barrica de roble para los tintos y de seis meses para los blancos.

1.3.4. OTRAS COMARCAS

El cultivo del viñedo, destinado siempre a la producción de vino, se extiende no sólo por las zonas con DO ya estudiadas, sino también por otras que, aunque no protegidas todavía, tienen también importancia en la producción de vinos gallegos. Entre ellas cabe considerar:

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Tabla 3. Características de los vinos acogidos a la DO Valdeorras

TIPO	Graduación alcohólica (mínima)
Blanco	9
Tinto	9
Clarete	9

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Valle de Monterrei y Verín

Situado en el sector central del sur de la provincia de Orense (Fig. 2), con un total de unas 2000 Ha, da lugar a los vinos de mayor graduación de Galicia, siendo también, en general, algo menos frescos y afrutados. Los blancos se elaboran con Godello, Dona Blanca y Palomino, y los tintos con Alicante, Garnacha y Mencía.

Chantada, Quiroga y Monforte

Estas comarcas se sitúan en la parte meridional de la provincia de Lugo (Fig. 3), y constituyen la mayor parte del viñedo lucense, totalizando aproximadamente 2500 Ha Los cultivos, en las márgenes de los ríos Sil y afluentes, están resguardados y las uvas maduran de forma especial. Entre las variedades blancas destacan la Godello, Palomino y Treixadura, y entre las tintas, Alicante, Garnacha y Mencía.

Betanzos

Se enclava en el tercio norte de la provincia de La Coruña, próxima al sector en que la costa coruñesa forma el Golfo Artabro, entre las rías de Ares y Betanzos (Fig. 4). De muy escasa extensión, los vinos están marcados por un fuerte tipismo, siendo muy ácidos y pobres en alcohol. Los tintos, elaborados con mezcla de variedades, entre ellas la Mencía, son los más interesantes.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

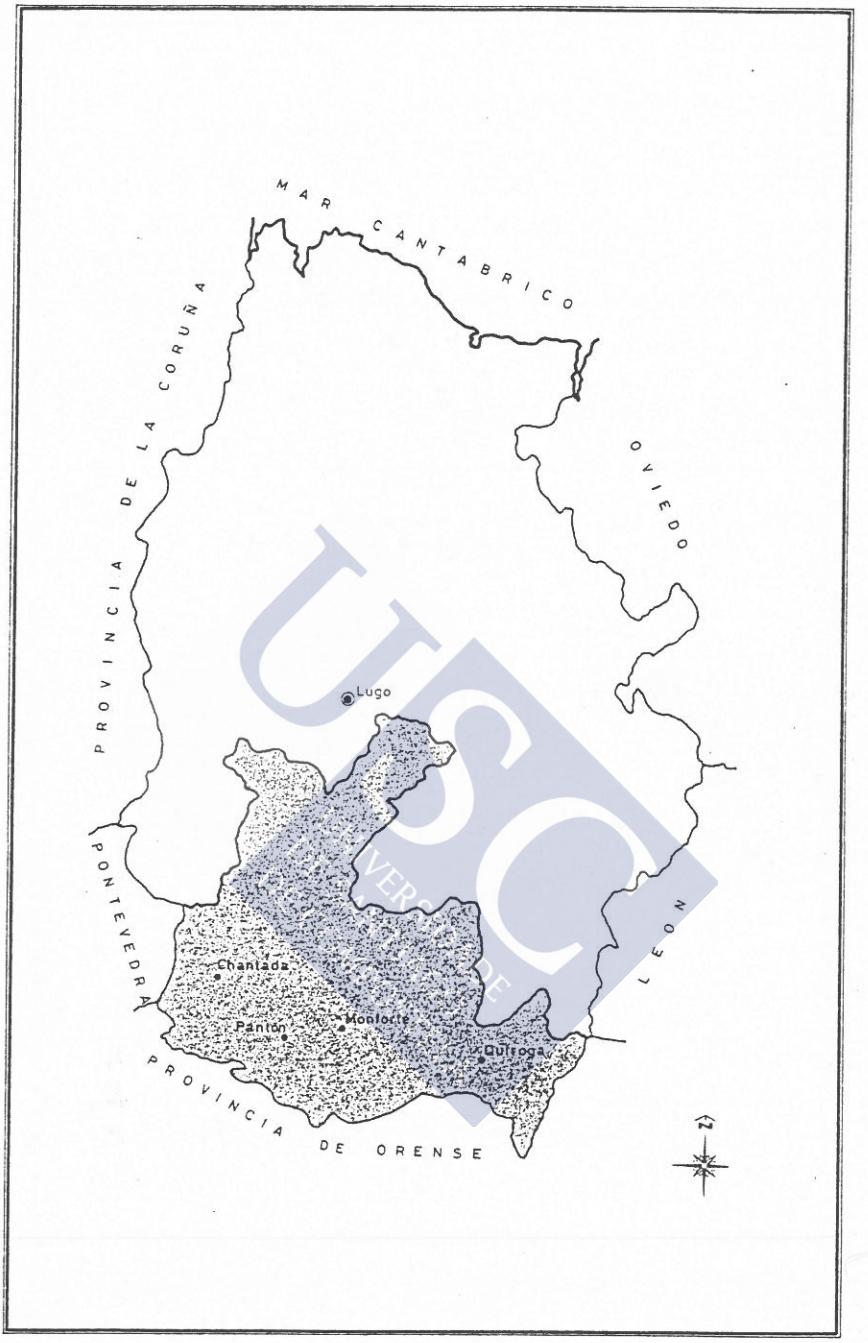


Fig.3. Provincia de Lugo. Principales comarcas vitivinícolas.

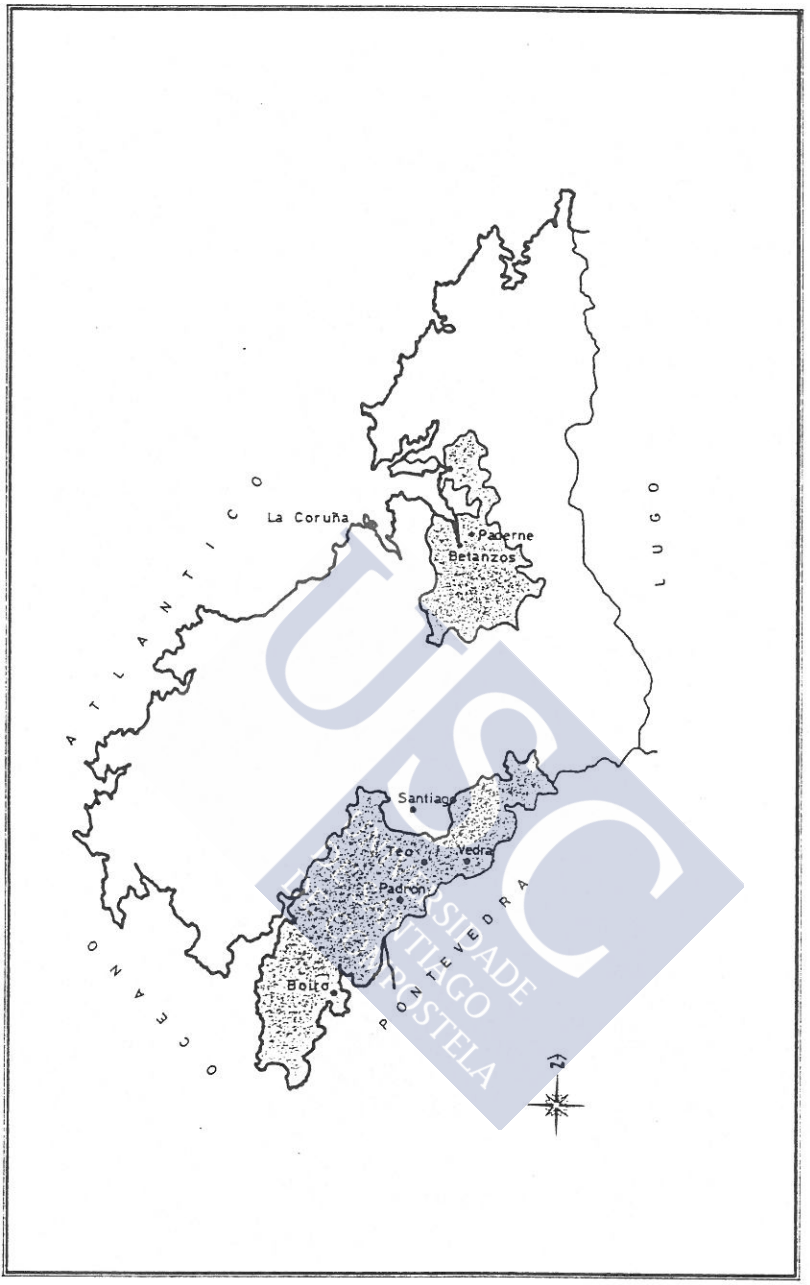


Fig.4. Provincia de La Coruña. Principales comarcas vitivinícolas.

Ribera del Ulla

Situada en el borde meridional de la provincia de La Coruña, bordea la ribera norte del río Ulla, y se extiende por los valles de sus afluentes, el Sar y el Sarela (Fig. 4). Predominan en casi un 90% los híbridos productores directos, con escasas plantaciones de Albariño y otras variedades de vinífera. Los vinos a que dan lugar son muy ácidos, de sabor particular, del gusto de los consumidores locales.

1.4. PRODUCCION

Galicia produce el 3.7% del total de vino español, según datos de los años 1981, 1982 y 1983, participando con el 0.3% dentro del total de la Comunidad Económica Europea (Tabla 4).

Destaca la gran superficie dedicada al viñedo (Fig. 5), lo que supone una elevada producción, comparativamente con otros cultivos (Fig. 6), siendo la uva para transformación el tercer producto en cuanto a importancia económica (Fig. 7 y tabla 5).

1.5. COMPOSICION

El componente que se encuentra en mayor proporción en el vino es el agua, de un 85 a un 90% aproximadamente. La consideración de su importancia (Larrea, 1983), supuso la puesta a punto en nuestro laboratorio de un

Tabla 4

PRODUCCIONES AGRICOLAS MAS IMPORTANTES
(Media de los años 1981, 1982 y 1983. Miles de toneladas)

Productos agrícolas	CE-10	CE-12	ESPAÑA		GALICIA		
	Miles Tm.	Miles Tm.	Miles Tm.	% de CE-10	Miles Tm.	% de España	% de CE-10
1. Cereales	136.710	152.957	14.991	11,0	556	3,7	0,4
2. Azúcar	13.337	14.358	1.021	7,7	—	—	—
3. Semillas oleaginosas	4.256	5.035	760	17,9	—	—	—
4. Aceite de oliva	954	1.475	470	49,3	—	—	—
5. Algodón	165	350	185	112,1	—	—	—
6. Tabaco	328	370	41	12,8	—	—	—
7. Patatas	32.398	38.813	5.445	16,8	1.482	27,2	4,6
8. Legumbres frescas	29.324	39.910	8.939	30,5	229	2,6	0,8
9. Frutas frescas	21.170	28.360	6.635	31,3	73	1,1	0,3
10. Vino (miles de Hl.)	160.081	209.619	39.445	24,6	1.453	3,7	0,9

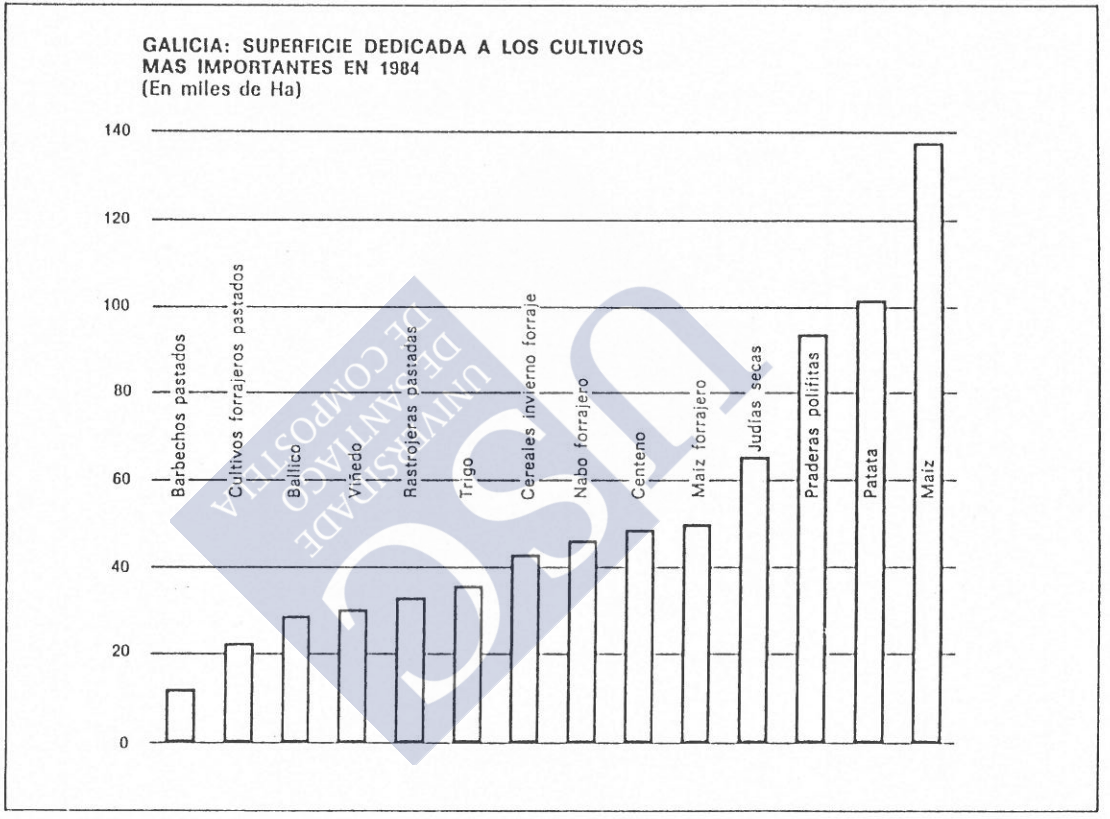


Fig.5. Superficie dedicada a los cultivos más importantes en Galicia en 1984 (en miles de Ha).

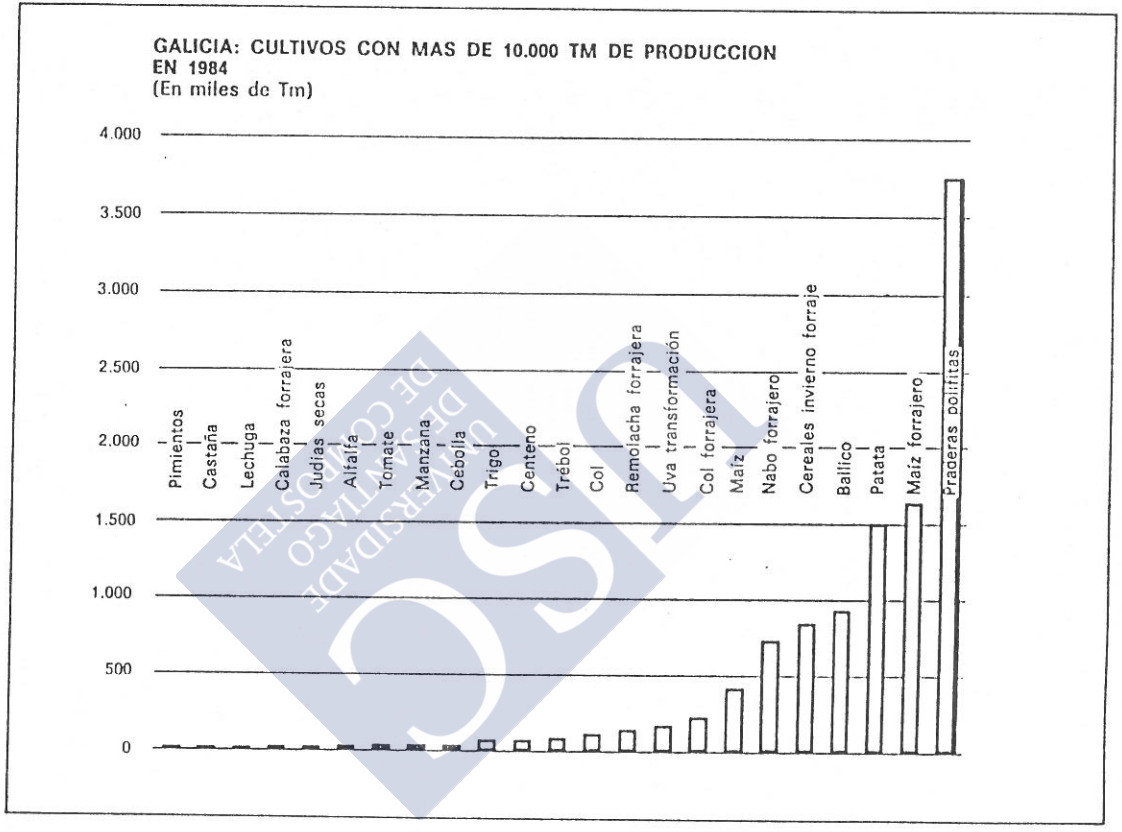


Fig.6. Cultivos con más de 10.000 toneladas de producción en 1984 (en miles de Tm).

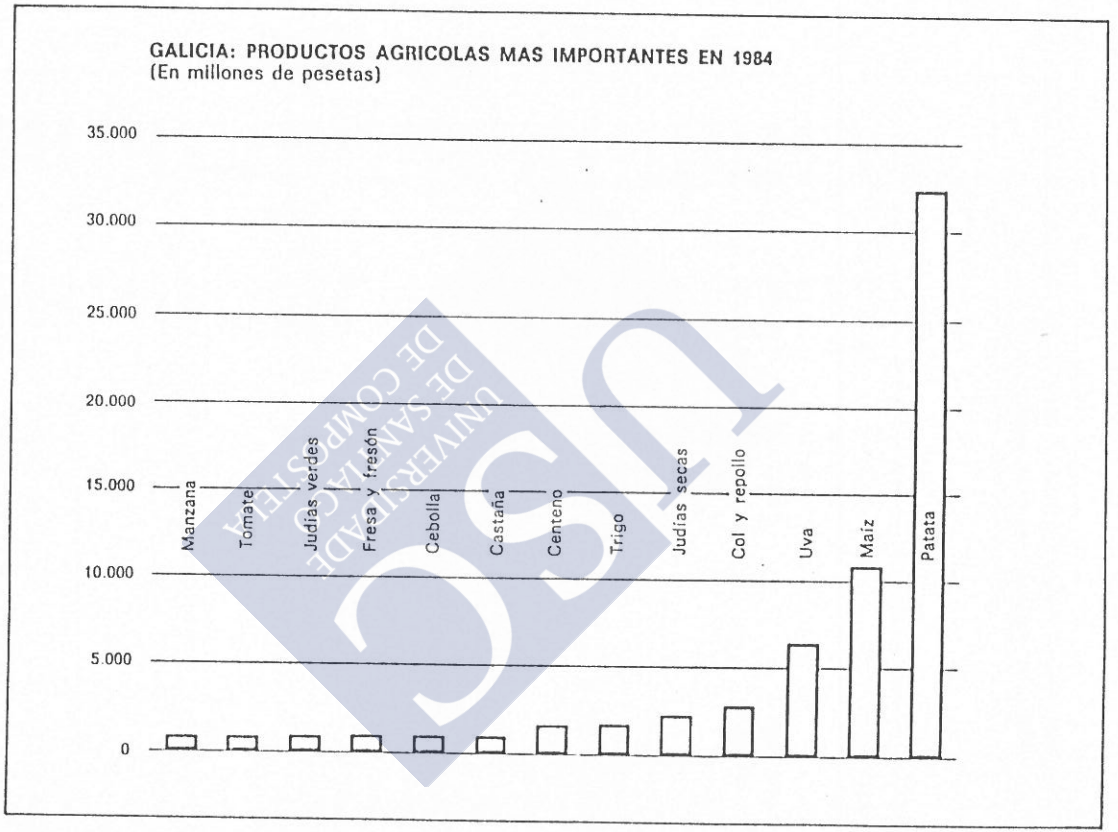


Fig.7. Productos agrícolas más importantes en 1984 (en millones de pesetas)

Tabla 5

GALICIA: PRODUCTOS AGRICOLAS MAS IMPORTANTES

Productos	Producción (en miles de pesetas)		
	1982	1983	1984
1. Patata	25.898.995	20.909.175	32.328.128
2. Maíz	8.550.087	9.573.859	10.812.196
3. Uva	4.642.735	6.093.438	6.375.563
4. Col y repollo	2.027.190	1.968.975	2.787.288
5. Judías secas	2.746.850	2.483.855	2.232.903
6. Trigo	970.122	1.241.284	1.635.900
7. Centeno	749.582	1.249.180	1.587.784
8. Castaña	650.000	944.450	948.800
9. Cebolla	418.144	662.586	924.447
10. Fresa y fresón	986.425	669.990	906.178
11. Judías verdes	796.698	839.020	882.284
12. Tomate	687.549	490.869	807.184
13. Manzana	775.192	829.111	794.488
14. Pimientos	347.772	498.477	490.784
15. Hongos comestibles	325.500	350.840	411.740
16. Cereza y guinda	471.399	340.042	410.573
17. Guisantes verdes	295.841	257.205	367.296
18. Lechuga	260.267	262.268	350.661
19. Nuez	273.110	251.828	321.468
20. Ajo	487.024	326.192	271.501
21. Coliflor	187.244	191.360	223.012
22. Pera	281.633	137.879	181.655
23. Melocotón	149.367	107.500	151.763
24. Berza	164.495	141.805	129.895
25. Limón	81.520	205.800	111.666
26. Ciruela	80.159	64.224	94.377
27. Higo	70.873	58.716	90.000
28. Zanahoria	55.229	62.939	55.699
29. Kiwi	22.669	30.615	45.280
30. Naranja dulce	39.837	61.178	45.028

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

método para su determinación (Lage y col., 1988), no existiendo antecedentes de otros métodos para su valoración directa en el vino.

El siguiente componente en importancia y contenido es el etanol, de un 9 a un 15% en volumen, salvo casos excepcionales.
Existen además otros alcoholes, como el metanol, procedente de las pectinas, los alcoholes superiores, o los polialcoholes, como la glicerina.

Otros componentes volátiles, como el acetaldehído, ésteres, terpenos, lactonas, etc., forman parte del aroma del vino, conociéndose más de 400 de estos compuestos, la mayoría en cantidades bajísimas.

También se encuentran en el vino sustancias de carácter ácido, que se estudiarán con más detalle en el epígrafe siguiente.

Los componentes minerales del vino proceden en su mayor parte del suelo, absorbidos por la planta, aunque puede variar su contenido del mosto al vino, según se verá más adelante.

Los restos de azúcares que permanecen sin fermentar se conocen como azúcares residuales y, si su contenido rebasa ciertos límites legislados, permite denominar a los vinos como abocados, semisecos, semidulces y dulces (BOE, 1972).

Los compuestos polifenólicos son los que otorgan color y astringencia al vino. Se encuentran fundamentalmente

en las partes sólidas del racimo y, según el tipo y la cantidad que pase al mosto, permite obtener vinos blancos, tintos o rosados.

En cuanto a aminoácidos y vitaminas, el vino se enriquece de los primeros debido a las levaduras. No existen, sin embargo, proteínas ya que precipitan por acción de los taninos.
La vitamina C desaparece de forma natural, aumentando las vitaminas del grupo B, también de origen microbiano (Baigorri y col., 1983).

1.6. CONSIDERACIONES SOBRE LOS PARAMETROS ESTUDIADOS

1.6.1. pH

El vino es la bebida fermentada natural más ácida. La acidez real de un vino viene determinada por la concentración de iones hidrógeno, que se mide en unidades de pH. El valor de este parámetro en los vinos se encuentra, normalmente, entre 3.00 y 3.50.

Según Amerine y Ough (1980), no existe relación aparente directa o predecible entre el pH y la acidez total valorable. Existe, sin embargo, una relación empírica entre el pH y el cociente entre bitartrato potásico y ácido tartárico total. Esto indica que el pH depende en gran medida del grado de neutralización del ácido tartárico.

La influencia del pH en las propiedades del vino es de enorme importancia. Conviene destacar las siguientes (Mareca, 1983):

- Desarrollo de los microorganismos: Las levaduras enotécnicamente más interesantes se desarrollan mejor a pH bajo, mientras que las bacterias lácticas y acéticas resisten mejor altas tasas de etanol que un pH en torno a 3.00. En caso de interesar la fermentación maloláctica, se debe de buscar un equilibrio ya que este proceso sólo tiene lugar a pH por encima de 3.00. Al mismo tiempo, los antisépticos como el anhídrido sulfuroso y el ácido sórbico son más eficaces sin disociar y, por tanto, a pH bajo.

- Actividad de las enzimas y pardeamiento por el oxígeno del aire: Disminuyen cuanto más bajo es el pH del vino.

- Color: Tanto en blancos como en tintos es más intenso a menor valor de pH. También se favorece la extracción de las materias colorantes del hollejo en la vinificación en tinto.

- Susceptibilidad a las quiebras y precipitaciones: Con pH bajo se favorece la clarificación y la estabilidad del vino frente a las precipitaciones tartáricas, quiebras férricas y proteica.

- Percepciones organolépticas: Además del color, se ven afectados el olor y el sabor. A pH bajo se aprecia mejor el ácido acético, mientras que el ácido succínico manifiesta más su carácter a pH alto. Dependiendo del

tipo de vino, interesa encontrar el pH más adecuado. En el caso de los vinos blancos, su frescura se ve favorecida por un pH bajo.

Existe posibilidad legal de modificar el pH de un vino. Su disminución se consigue mediante la adición controlada de ácido tartárico y/o ácido cítrico, hasta un máximo de 1 g/l (BOE, 1972), si bien ha de tenerse en cuenta el efecto tampón del vino, que hace muy difícil una variación importante del pH.

En vinos gallegos, Barreiro (1953) encuentra valores de pH entre 2.9 y 3.4, muy similares a los de los vinos de Jerez, Moriles y Valdepeñas, según reflejan Bravo y Bellanato (1973).

Amati (1975) y Minguzzi y Amati (1976) intentan diferenciar vinos naturales y artificiales, descubriendo que el pH de los segundos es más bajo.

En un estudio sobre vinos de Galicia realizado por Iñigo y Bravo (1977), el pH encontrado varía entre 3.40 y 3.47 para los vinos de Ribeiro y Albariño, no existiendo diferencias aparentes entre ellos.

Cantagrel y Carles (1978) y Symonds y Cantagrel (1982) determinan el pH como una de las características de los vinos con fines discriminantes.

López y León (1983) estudian el comportamiento de distintas especies y cepas de levaduras, observando que no hay grandes diferencias entre los resultados, aunque

Sacch. italicus y C. tropicalis originan los vinos con pH más bajo.

Somers y col. (1983) intentan relacionar la calidad del color de los vinos tintos con diversos parámetros, no hallando correlación con el pH.

El pH de los vinos de Valdepeñas determinado por Ortiz (1983) está en torno a 3.55-3.60.

Cabezudo y col. (1983) seleccionan el pH como variable para la clasificación de una serie de vinos de mesa en varios grupos.

Entre los parámetros para caracterizar el Barbera d'Asti, Ubigli y col. (1983) incluyen el pH, con valores entre 2.98 y 3.64.

Sims y Morris (1984) señalan que el pH es el factor de mayor influencia sobre el color de los vinos de Vitis vinifera, estudiando sus efectos sobre una variedad americana con fuerte tendencia al pardeamiento.

El pH de los vinos de Tenerife, estudiado por Casais y col. (1985) no difiere de los valores obtenidos en otros vinos, como los valencianos, caracterizados por Haba y col. (1986 a y 1986 b) o los de la DO Terra Alta, según Anselem y Llombart (1986).

1.6.2. EXTRACTO SECO TOTAL

Este parámetro, junto a la densidad y el grado

alcohólico del vino, es uno de los primeros y más antiguos determinados por los especialistas franceses del siglo pasado para la investigación de adulteraciones, fundamentalmente el encabezado y el aguado. Estas adulteraciones eran frecuentes, especialmente al final del siglo, cuando, a raiz de la destrucción filoxérica de los viñedos franceses, el vino escaseaba, llegando incluso en aquellas fechas a importar grandes cantidades de vino español, según describe Cabezudo (1988).

El contenido en extracto del vino es indicativo del contenido en azúcar del mosto de procedencia. A mayor cantidad inicial de azúcar en el mosto, mayor será el residuo no alcohólico del vino resultante. El extracto aumenta de vinos blancos a tintos, aunque depende en buena medida de la variedad, momento y condiciones de la vendimia, etc (Amerine y Ough, 1980).

El contenido en extracto seco de un vino se determina de manera habitual para conocer las características de un vino y forma parte de numerosas fórmulas y reglas enológicas ideadas para evitar fraudes.

Casares y González (1953) estudian los vinos de Montilla y Moriles, obteniendo para el extracto seco una media de 23.87 g/l, mientras que Barreiro (1953) encuentra valores entre 19.16 y 32.80 g/l en vinos gallegos.

Sudraud y Clermont (1965) investigan las fórmulas para la detección del encabezado y la adición de azúcar, en

las que interviene el extracto seco (Díez y Burdiel, 1972 y Martin y col., 1985).

En vinos secos de Jerez, Moriles, Rioja y Valdepeñas, Bravo y Bellanato (1973) obtienen los valores más altos en los últimos.

Amati (1975) y Minguzzi y Amati (1976) descubren que los vinos artificiales tienen menos extracto que los genuinos.

Cabezudo y col. (1983) encuentran que el extracto seco es una de las variables que permite discriminar entre vinos blancos, tintos y vinos base para espumosos.

En la caracterización del Barbera d'Asti, Ubigli y col. (1983) encuentran valores en torno a 24-25 g/l, aunque algunas de las muestras no alcanzan el mínimo legislado para este vino de 23 g/l.

Haba y col. (1986 a y 1986 b), en la caracterización varietal de vinos valencianos, obtienen grandes diferencias en cuanto al extracto entre la variedad Bobal, con una media de 31 g/l, y la Messeguera, con 24 g/l. Anselem y Llombart (1986) hallan valores en torno a los 20 g/l en los vinos de la DO Terra Alta.

1.6.3. CENIZAS

Las cenizas son la materia inorgánica que permanece tras la evaporación e incineración del vino. La puesta a punto de una metódica adecuada y la interpretación de

los primeros resultados data del siglo pasado en Francia, cuando se demostró que un vino podía ser cuidadosamente adulterado sin que se detectase mediante la determinación del grado alcohólico y del extracto seco (Cabezudo, 1988).

Desde entonces se han desarrollado numerosas fórmulas para investigar fraudes, en las cuales participa el valor de las cenizas.

Los datos que aportan las cenizas se refieren a su color, que en algunos casos indica predominancia de un catión determinado, y a su peso, aumentando de blancos a tintos y, a veces, como en el enyesado, revela la adición de sustancias minerales al vino.

Las cenizas se componen de los cationes, excepto el amonio, en forma de carbonatos y otras sales, que se encuentran en el vino salificando a los ácidos orgánicos y minerales.

Casares y González (1953) utilizan las cenizas para caracterizar los vinos de Montilla y Moriles, obteniendo un valor medio de 4.50 g/l, casi el doble de los encontrados por Barreiro (1953) en vinos gallegos, que oscilan entre 2.10 y 2.80 g/l, y muy superior también a los datos de Bravo y Bellanato (1973) en torno a los 2.25 y 2.32 g/l, para vinos de Moriles, y entre 2.61 y 3.30 g/l para vinos de Jerez.

En cuanto a la investigación de fraudes, Amati (1975) y Minguzzi y Amati (1976) encuentran valores de cenizas

netamente superiores en los vinos genuinos frente a los artificiales.

El contenido en cenizas de los vinos gallegos Albariño y Ribeiro analizados por Iñigo y Bravo (1977) oscila en los blancos entre 1.69 y 2.70 g/l, y en los tintos y rosados entre 1.43 y 3.62 g/l.

Sudraud y Koziet (1978) señalan las enormes diferencias entre el contenido en cenizas de un vino sano y vinos afectados por la podredumbre noble y agria, 2.10, 5.60 y 6.80 g/l, respectivamente.

Las cenizas son una de las variables seleccionadas por Cabezudo y col. (1983) para discriminar entre vinos monovarietales.

Valores altos de cenizas son los encontrados por Anselem y Llombart (1986) en vinos de Terra Alta.

1.6.4. ALCALINIDAD DE LAS CENIZAS

Las cenizas de un vino presentan reacción alcalina, que es debida a los ácidos orgánicos salificados, ya que estos ácidos se destruyen durante la incineración, pero sus sales se transforman en carbonatos, que dan reacción alcalina a las cenizas (Mareca, 1983). Por tanto, la alcalinidad de las cenizas representa el contenido en ácidos orgánicos salificados, previa corrección del amonio que también se pierde en la calcinación (Amerine y Ough, 1980).

Casares y González (1953) determinan la alcalinidad de las cenizas en vinos de Montilla y Moriles, encontrando un valor medio de 0.55 g/l de carbonato potásico.

Barreiro (1953) la expresa como ml de solución 0.1N necesarios para neutralizar 100 g de muestra, con valores entre 9.2 y 23.2 en vinos gallegos.

Bravo y Bellanato (1973) la expresan igual que Casares y González, hallando en vinos de Valdepeñas sobre 0.75 g/l, superiores a los de los vinos de Jerez, Rioja y Moriles.

Amati (1975) y Minguzzi y Amati (1976) obtienen resultados superiores en vinos genuinos.

Iñigo y Bravo (1977) encuentran entre 20.0 y 39.0 meq/l en vinos blancos de Ribeiro y Albariño, siendo superior la alcalinidad de las cenizas de los segundos, similar a la de los vinos tintos del Ribeiro.

Para vendimias sanas, Sudraud y Koziet (1978) obtienen un valor de 19 meq/l, mientras que en las muestras botritizadas, con podredumbre noble y agria, los valores superan los 50 meq/l.

1.6.5. ACIDOS ORGANICOS

La acidez del vino está constituída por los ácidos orgánicos presentes en el mismo, así como por pequeñas cantidades de ácidos minerales, éstos últimos generalmente salificados.

Entre los ácidos orgánicos se pueden diferenciar aquellos que proceden de la uva y, por tanto, existen en el mosto antes de fermentar, y aquellos otros que se originan en el curso de la fermentación. Otra forma de clasificarlos es como ácidos fijos o volátiles. Ambos puntos de vista quedan reflejados en la tabla 6.

En la tabla 7 se reflejan las concentraciones medias de cada uno de estos ácidos en el vino, así como la forma natural en que se encuentran y los pK correspondientes a las distintas funciones ácidas (Mareca, 1983).

Existen además otros ácidos orgánicos, si bien en muy pequeñas proporciones, como son los ácidos derivados de azúcares, galacturónico, glucurónico, glucónico y otros tales como el citramálico, dimetilglicérico, pirúvico, cetoglutárico, etc (Peynaud, 1984).

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

1.6.5.1. ACIDO TARTARICO

Es el ácido más específico e importante en mostos y vinos. Es el "Weinsäure" o ácido del vino para los alemanes. De hecho, muy pocos vegetales fuera del género Vitis pueden sintetizarlo. En el vino se encuentra el isómero dextro.

Su formación se admite a partir de la glucosa (Mareca, 1983).

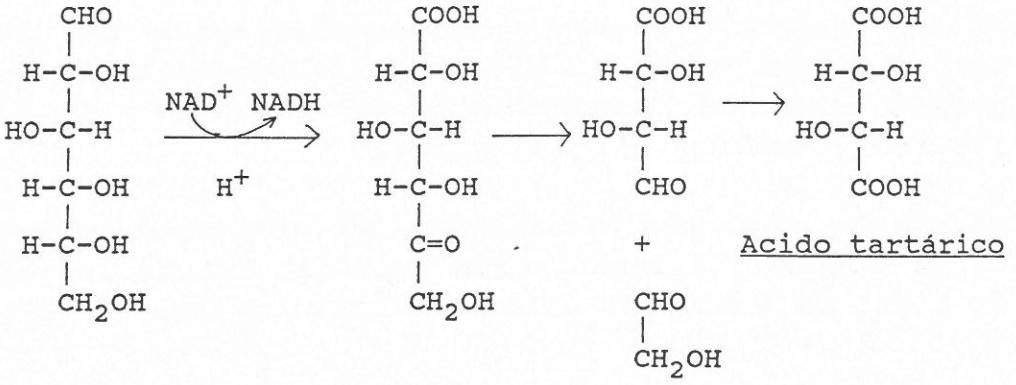
Tabla 6. Clasificación de los ácidos orgánicos más importantes del vino

Acidos procedentes de la uva	tartárico	Acidez fija	
	málico		
	cítrico		
Acidos formados en fermentación	láctico		
	succínico		
	acético	→	Acidez volátil

Tabla 7. Algunas características de los ácidos orgánicos del vino

	Forma natural	g/l en el vino	pK_1	pK_2	pK_3
Ac.Tartárico	D(+)	1.5-4.0	3.01	4.05	-
Ac.Málico	L(-)	0.0-3.0	3.46	5.05	-
Ac.Cítrico	-	0.0-0.5	3.09	4.39	5.74
Ac.Láctico	D(-)	0.1-0.5	3.81	-	-
Ac.Láctico	L(+)	0.1-3.0	3.81	-	-
Ac.Acético	-	0.3-1.0	4.73	-	-
Ac.Succínico	-	0.5-1.5	4.18	5.23	-

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



D(+)-Glucosa

Es, sin duda, el ácido más característico y también el más fuerte. De hecho, el pH del vino depende en gran medida de su concentración (Ribereau-Gayon y col., 1982).

Las cantidades de ácido tartárico presentes en el vino son menores que en el mosto, unas dos o tres veces, a causa de su precipitación como bitartrato potásico y tartrato neutro de calcio. Los factores que van a afectar fundamentalmente a esta precipitación son el aumento de alcohol durante la fermentación, que reduce la solubilidad de las sales del ácido y la disminución de la temperatura, causante de la precipitación natural de los tartratos durante el invierno o en el almacenamiento en muchos vinos no estabilizados. Precisamente, la aplicación tecnológica del frío en bodega, previamente al embotellado del vino, se ha convertido hoy en día en práctica habitual como tratamiento de estabilización.

Es muy rara la degradación microbiológica del ácido tartárico del vino, si bien algunas bacterias lácticas pueden llegar a descomponerlo con formación de ácido láctico y acético (Peynaud, 1984).

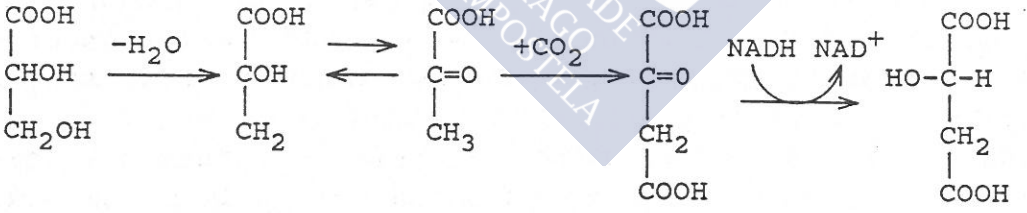
En cuanto a su posible adición al vino como corrector de la acidez, la legislación española admite un máximo de 1 g/l de ácido tartárico y/o cítrico (BOE, 1972).

1.6.5.2. ACIDO MALICO

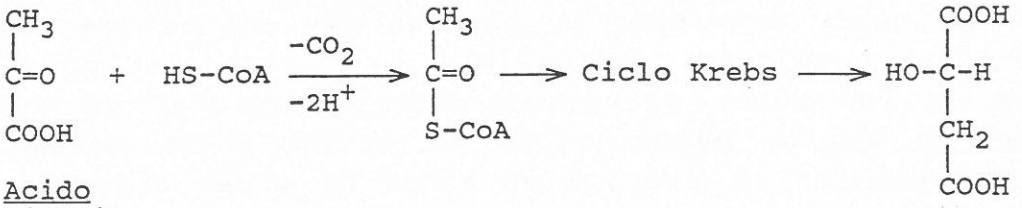
Este es el ácido más extendido en el mundo vegetal. En concreto, es el responsable del sabor acerbo, a verde, de la uva no madura.

Su origen en la uva puede tener varias vías (Mareca, 1983):

1. Una paralela a la formación de los azúcares, en la que el ácido málico aparece como metabolito casi inmediato a la fotosíntesis.



2. A partir de glucosa para dar ácido pirúvico que se integra en el ciclo de Krebs como Acetilcoenzima A. Esta vía tiene lugar en la uva verde.



Acido pirúvico

Acido málico

3. Como eslabón en el ciclo de Krebs, a partir del ácido cítrico que se acumula en invierno en las raíces de la cepa, se moviliza en primavera y da lugar a ácido málico en la respiración de los tejidos.

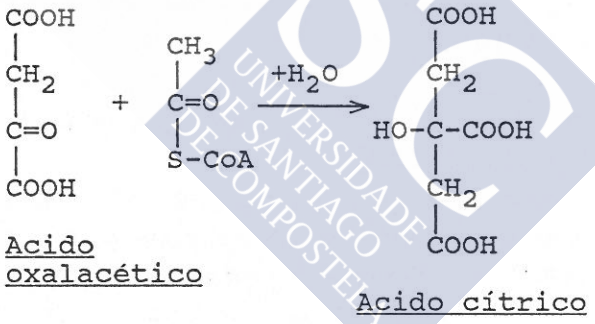
4. Durante la fermentación alcohólica se ha demostrado que las levaduras lo originan, si bien queda enmascarada su formación por la descomposición que tiene lugar al mismo tiempo (Oreglia, 1978).

El ácido málico es, al contrario que el tartárico, un ácido fácilmente degradable.
En la uva va desapareciendo durante la maduración, al transformarse en glucosa, y esta reacción es tanto más rápida cuanto más alta sea la temperatura durante ese período.
Aunque existen algunas bacterias y levaduras que transforman al ácido málico, es indudable que la transformación más importante tiene lugar por las bacterias lácticas, que producen ácido láctico a partir del ácido málico. Es la fermentación maloláctica y supone un cambio significativo en los vinos (Peynaud, 1984), especialmente a nivel sensorial, ya que pierden

dureza, se hacen más suaves al paladar.
Aunque esta transformación es más frecuente en vinos tintos, puede interesar en blancos muy ácidos que, de este modo, mejoran. En Galicia es característico el caso de los vinos elaborados con la variedad de uva Albariño en la Denominación de origen Rías Baixas, aunque también se provoca en vinos de otras comarcas. De esta forma, las cantidades iniciales de ácido málico se pueden ver enormemente disminuídas hasta el punto de su posible desaparición en el vino terminado.

1.6.5.3. ACIDO CITRICO

Este ácido es menos abundante en la uva y se origina mediante reacciones del ciclo de Krebs (Mareca, 1983).

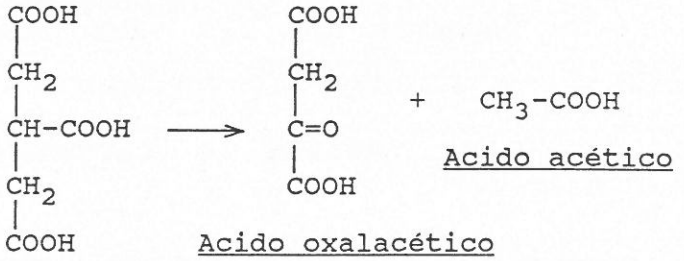


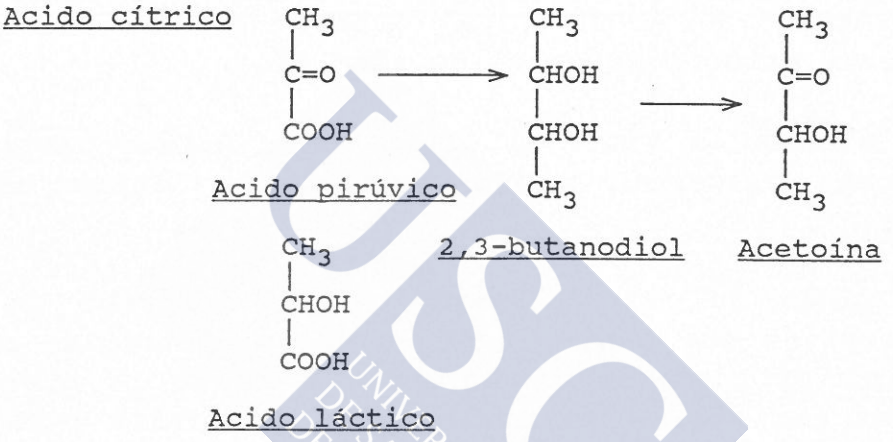
Acido oxalacético

Acido cítrico

El ácido cítrico es fácilmente atacable por las bacterias lácticas, que lo degradan dando una serie de productos, entre los que destacan el ácido láctico y el ácido acético (Díez, 1972 a y 1972 b), según las reacciones siguientes (Mareca, 1983):

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA





Especialmente marcada es su capacidad para formar complejos solubles con los metales presentes en el vino, como el hierro y el cobre. Esta propiedad derivada de su estructura de triácido es importante para disminuir el riesgo de precipitaciones de estos metales o "quiebras" (Ribereau-Gayon y col., 1982).

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

1.6.5.4. ACIDO LACTICO

No se encuentra en la uva como tal, sino que se origina en el transcurso de la fermentación. Las vías para su formación en el vino son tres (Peynaud, 1984):

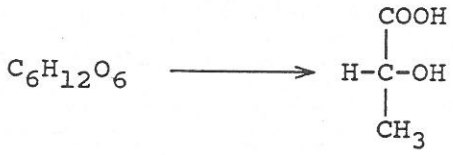
1. Formación por levaduras durante la fermentación alcohólica de los azúcares.

2. Transformación bacteriana del ácido málico mediante la fermentación maloláctica. Debe de ser la principal fuente de ácido láctico en un vino sano.

3. En el caso de vinos alterados se origina a partir de azúcares, glicerol, ácido tartárico y otros componentes.

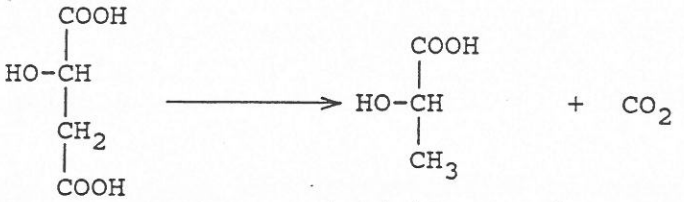
Ya a fines del siglo pasado, Gayon comprobó en sus experiencias que tenía lugar la desacidificación maloláctica, si bien la conveniencia o no de la misma, e incluso las formas y técnicas más adecuadas para que ocurra, han sido objeto de estudios y controversias en los países vinícolas (Díez, 1972 a y 1972 b).

En los vinos aparece una mezcla de isómeros L(+) y D(-) del ácido láctico. Se ha comprobado que las levaduras originan mayoritariamente la forma D(-) levógira a partir de los azúcares (Mareca, 1983).



D(-)-ácido láctico

Por el contrario, las bacterias malolácticas dan lugar a la forma L(+) dextrógira a partir de la forma levógira del ácido málico presente en el vino:



L(-)ácido málico — L(+)ácido láctico

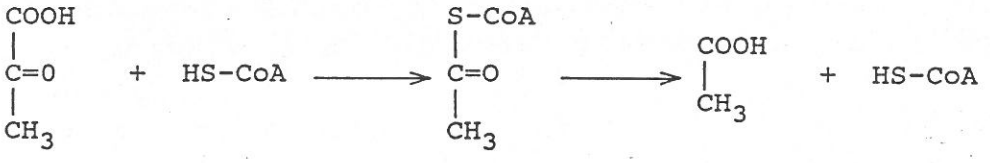
1.6.5.5. ACIDO ACETICO

Es el componente mayoritario de la acidez volátil del vino, es decir, va a encontrarse en el destilado, al contrario que los ácidos hasta ahora considerados, que permanecen en el residuo de la destilación, siendo por ello conocidos como ácidos fijos.

Generalmente su presencia se asocia a alteración o enfermedad del vino, pero esto es sólo parcialmente cierto, ya que siempre existe producción de ácido acético durante la fermentación alcohólica del mosto.

En concreto, se puede originar ácido acético en distintos procesos (Peynaud, 1984):

1. Durante la fermentación alcohólica, como producto secundario se forma una cantidad entre 0.20 a 0.40 g/l. La reacción que tiene lugar es la siguiente (Mareca, 1983):



Acido pirúvico Acetil-CoA Acido acético

2. La fermentación maloláctica se acompaña siempre de la formación de cierta cantidad de ácido acético, entre 0.1 y 0.2 g/l, normalmente, en su mayor parte procedente de la fermentación de las pentosas (Peynaud, 1984) y del ácido cítrico (Díez, 1972 a y 1972 b; Oreglia, 1978). Por ello, los vinos que han realizado la fermentación maloláctica presentan en general valores algo más altos de acidez volátil, sin que ello suponga detrimento importante de la calidad.

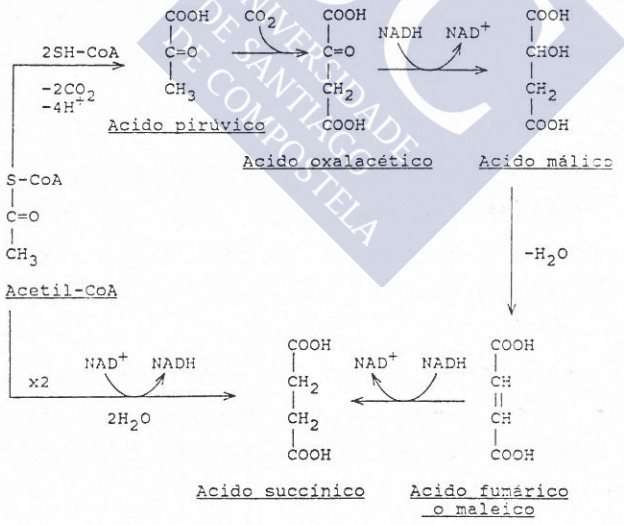
3. Se puede llegar a formar ácido acético de forma anormal en el caso de alteraciones bacterianas de los vinos (Peynaud, 1984). Destacan en estos procesos algunas bacterias lácticas, pero sobre todo son las bacterias acéticas del género Acetobacter las que dan lugar al "picado acético" o "avinagrado" del vino. Esta alteración consiste en la oxidación bacteriana del etanol del vino a ácido acético. De este modo, los niveles de este ácido se elevan enormemente, rebajando la calidad del vino.
Una higiene esmerada y el seguimiento contínuo de la acidez volátil son premisas fundamentales en bodega debido a las grandes pérdidas que se pueden derivar de esta alteración.

La legislación española determina un límite de 1 g/l para la acidez volátil expresada en ácido acético para vinos con graduación alcohólica igual o menor de 10 grados. Por cada grado alcohólico por encima de los diez, se admite un incremento del límite de acidez volátil de 0.06 g/l (BOE, 1972).

1.6.5.6. ACIDO SUCCINICO

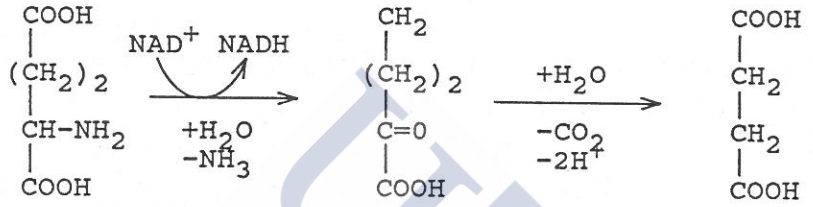
Su aparición en el curso de la fermentación alcohólica del mosto, sobre todo en la fase de proliferación de las levaduras (Joyeux y Lafon-Lafourcade, 1979), se conoce desde Pasteur (Oreglia, 1978).

Para su formación por las levaduras se conocen varias vías, dos de las cuales parten del ácido pirúvico y se pueden esquematizar (Mareca, 1983):



La vía que pasa a través del ácido fumárico es la que origina casi la mitad del ácido succínico presente en el vino.

En menor cantidad se puede formar ácido succínico a partir de aminoácidos tales como el ácido glutámico, según la reacción que se especifica (Moreno y de la Torre, 1979):



Acido glutámico — Acido succínico

Algunas teorías sugieren que la producción de ácido succínico por las levaduras tiene el mismo objeto que la de glicerina, es decir, restablecer el equilibrio redox de la célula.

En cuanto a su estabilidad, este ácido no presenta problemas de ataque microbiano, por lo que su concentración se mantiene estable durante la fermentación y conservación del vino.

Quizá lo más característico de este ácido es precisamente su sabor, una mezcla de gustos salados, ácidos y amargos, que confiere a las bebidas fermentadas sabor "vinoso" (Peynaud, 1984).

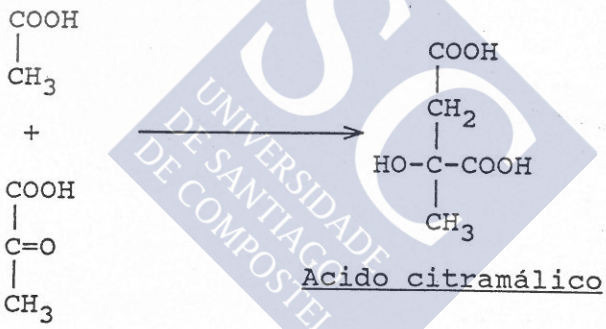
1.6.5.7. OTROS ACIDOS ORGANICOS

Además de los seis ácidos mayoritarios, en el vino se encuentran también pequeñas cantidades de otros ácidos, cuya importancia, así como sus propiedades particulares y aportación al conjunto de caracteres del vino, se discuten.
Entre ellos cabe destacar:

Acido citramálico o metilmálico

Se encuentra en el vino a concentraciones entre 100 y 250 mg/l (Polo y col., 1986).

Se origina por condensación de una molécula de ácido pirúvico y una de ácido acético (Mareca, 1983).



Acido citramálico

El primer autor en detectar su presencia fue Carles en 1958, en vinos franceses, aventurando la hipótesis de su formación por descarboxilación bacteriana del ácido cítrico. Sin embargo, investigaciones posteriores demostraron que el ácido citramálico se forma en el curso de la fermentación y este proceso es proporcional a la cantidad de azúcares fermentados. Asimismo se realizaron experiencias con mosto estéril sembrado con

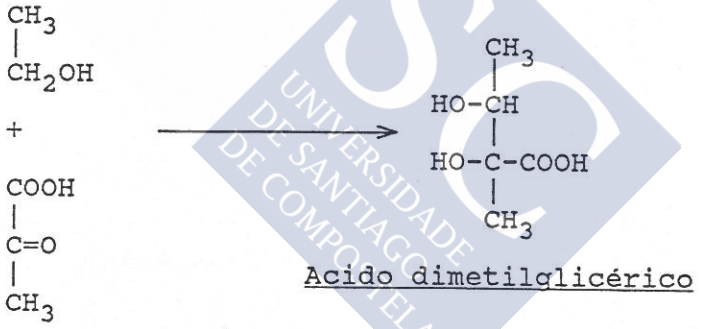
levaduras. La presencia en el mismo, tras la fermentación, de ácido citramálico descartó totalmente el origen bacteriano que se le suponía.

Se ha comprobado además que, mientras el ácido cítrico disminuye durante el envejecimiento, el ácido citramálico no varía su concentración.

Acido dimetilglicérico

Según algunos autores, se pueden encontrar en el vino del orden de 100 a 500 mg/l (Mareca, 1983).

Se forma mediante la reacción de condensación entre una molécula de etanol y una de ácido pirúvico:



Acido dimetilglicérico

Acido shikímico

Es el ácido 3,4,5-trihidroxi-1-ciclohexeno-1-carboxílico.

Recibe su nombre por haber sido aislado del zumo de la

Illicium religiosum Sieb.et Zucc. (llamada en Japón shikimi-no-ki).

Es el principal precursor en la biosíntesis de algunos aminoácidos, fenilalanina, tirosina y triptófano y de la mayoría de los alcaloides vegetales, así como de flavonoides, lignina y otros componentes (Merck, 1983). A pesar de que su presencia en los vinos está suficientemente demostrada, no existen casi datos sobre su concentración y, menos aún, sobre su origen. Los valores en el vino varían entre los 15 y los 40 mg/l, encontrándose tanto en blancos como en tintos.

Acido α-cetoglutárico

Es el 2-oxo-pentanodioico (Merck, 1983) y se encuentra entre 0 y 200 mg/l en el vino (Polo y col., 1986).

Pueden encontrarse además otros ácidos minoritarios tales como el pirúvico, de 0 a 500 mg/l, el oxalacético, de 0 a 5 mg/l(Mareca, 1983), el meso-xálico, de 10 a 30 mg/l, el glioxílico, 12 mg/l aproximadamente (Ribereau-Gayon y Peynaud, 1962) y otros muchos (Martin y col., 1971; Ryan y Dupont, 1973; Bertrand y Dubordieu, 1978; Coppola y col., 1978; Chauvet y Sudraud, 1983; Goiffon y col., 1985; Mentasti y col., 1985; Polo y col., 1986 y Lee y Lord, 1987) de los que apenas se conoce algo más que su posible presencia en el vino.

En cuanto a los ácidos derivados de azúcares, glu-

cónico, glucurónico, etc, cantidades elevadas de los mismos indican algún tipo de alteración en la vendimia. Por ejemplo, el ácido glucónico es característico de vendimias botritizadas, es decir, atacadas por Botrytis, así como el glucurónico aparece en cantidades importantes en caso de infección por Eudemis.

1.6.6. ELEMENTOS MINERALES: ANIONES Y CATIONES

Como todos los productos vegetales, el racimo contiene un número elevado de sustancias minerales tomadas por la planta del suelo. Entre ellas se pueden distinguir macroelementos (P, S, Cl, K, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Si) y oligoelementos (F, Br, I, Al, Mo, B, Rb, Cu, Cr, etc.).

Las sustancias minerales se localizan preferentemente en las partes sólidas de la planta y, por tanto, en el racimo, las zonas con mayor carga mineral son el hollejo, pepitas y paredes celuloso-pécticas de las células de la pulpa, siendo el mosto proporcionalmente menos rico.

A lo largo de la vinificación, la tasa de materias minerales evoluciona de distinta forma. En la vinificación en tinto, con maceración de los hollejos, aumentan estas sustancias por disolución; sin embargo, otras precipitan, disminuyendo su concentración en el mosto.

Además del origen natural de los minerales, hay que considerar el enriquecimiento en algunos elementos por manipulación: contaminación procedente de los mate-

riales de construcción de depósitos e instalaciones, los tratamientos enológicos de conservación del vino, como la adición de metabisulfito potásico al vino, y los tratamientos a base de fungicidas y plaguicidas sufridos por la vid.

1.6.6.1. ANIONES MINERALES

En el vino son mayoritarios fosfatos, cloruros y sulfatos.

1.6.6.1.1. FOSFATOS

Normalmente el contenido en fosfatos de los vinos deriva casi en su totalidad del mosto, aunque en algunas circunstancias se agregan al vino, particularmente como fosfato amónico, para activar el desarrollo de los microorganismos (Mareca, 1983).

La creencia de que los vinos con mayor contenido en fosfatos son de mejor calidad no está sustentada por los datos de que se dispone en la actualidad (Amerine y Ough, 1980). La presencia de fosfatos en el vino en altas cantidades puede favorecer, además, la quiebra blanca por insolubilización del fosfato férrico.

En vinos de Tierra de Barros, Maynar y col. (1978) encuentran valores de fosfatos comprendidos entre 159 y 259 mg/l.

Amerine y Ough (1980) exponen los datos de distintos países, procedentes de la bibliografía, destacando los vinos húngaros con 84 mg/l frente a los 420 mg/l de los yugoslavos. Sin embargo, el contenido más bajo en fósforo, según Zee y col. (1983) corresponde a los vinos blancos españoles, mientras que, por el contrario, los vinos tintos dan las cantidades más elevadas.

En las muestras consideradas por Sánchez-Pedreño y col. (1983) los valores están entre 150 y 200 mg/l, algo más altos que los encontrados por Pérez-Ruiz y col. (1984).

Chow y Gump (1987) no hallan diferencias sustanciales entre vinos blancos y tintos, en lo que se refiere a contenido en fosfatos.

1.6.6.1.2. CLORUROS

Las diferencias de concentración encontradas en los vinos obedecen a los distintos contenidos de los suelos en que se asienta el viñedo de origen. Las plantaciones cercanas al mar dan lugar, normalmente, a vinos con mayor cantidad de cloruros.

El aumento artificial de cloruros en el vino tiene lugar por el uso de clarificantes que los contienen o por su adición directa con el fin de aumentar el cuerpo y el sabor.

González-Pérez y col. (1978) determinan los cloruros en

vinos comerciales de distintas regiones españolas, con resultados que oscilan entre 33 y 137 mg/l.

Amerine y Ough (1980) recogen los datos bibliográficos para vinos de distintos países con cantidades de cloruros variables, correspondiendo los más bajos a los vinos suizos y los mayores a los españoles. Zee y col. (1983) destacan los mayores contenidos de cloruros de los vinos canadienses y estadounidenses.

1.6.6.1.3. SULFATOS

Normalmente los mostos tienen cierta cantidad de sulfatos que, de forma natural, disminuyen en los vinos, en parte por utilización por las levaduras, y en parte, por su transformación en sulfuros o sulfitos durante la fermentación. La cantidad natural de sulfatos en los vinos varía según el tipo de suelo y, también, en función del tipo de levaduras que interviene en la vinificación.

El contenido total en el vino se puede ver sustancialmente incrementado por la práctica conocida como "enyesado" en España, "plâtrage" en Francia, o "plastering" en los países anglosajones. Consiste en la adición de sulfatos al vino para aumentar el cuerpo y avivar el color de los vinos tintos, favoreciendo además su clarificación (Amerine y Ough, 1980). También existe un incremento de sulfatos en los vinos muy sulfitados debido a la oxidación del anhídrido sulfuroso (Mareca, 1983).

En la mayoría de los países, entre ellos España, la cantidad máxima permitida de sulfatos en el vino es de 2 g/l (BOE, 1972).

En cuanto a los contenidos en vinos, Barreiro (1954) encuentra entre 0.15 y 0.52 g/l en vinos gallegos.

Las cantidades obtenidas por Bravo y Bellanato (1973) en vinos de Jerez, Moriles, La Rioja y Valdepeñas son mucho mayores que las encontradas por Iñigo y Bravo (1977) en vinos de Galicia.

Varo y col. (1980) obtienen entre 0.30 y 0.60 g/l en vinos europeos y Cela y col. (1983), entre 0.39 y 0.49 g/l en vinos blancos.

Zee y col. (1983) encuentran una media de 321 mg/l, expresados en azufre elemental, en vinos blancos canadienses.

En vinos de Valdepeñas, Ortiz (1983) halla de 0.02 a 4.03 g/l de sulfatos.

En cuanto a su acción fisiológica, el azufre forma parte de algunos aminoácidos y proteínas, así como de la estructura del coenzima A.

Sin embargo, los sulfatos presentan cierta acción nociva sobre el aparato digestivo, son irritantes intestinales, y pueden favorecer la cirrosis hepática si se consume habitualmente un volumen importante de vino con alto contenido en sulfatos (Mareca, 1983).

1.6.6.2. CATIONES

En general, los cationes presentes en el vino son metales en disolución. En cuanto a su concentración, se puede considerar, en primer lugar, al potasio, el más abundante.
Después, con una concentración diez veces menor, sodio, calcio y magnesio y, a continuación, hierro, manganeso y cobre. Los demás cationes se hallan normalmente a concentraciones inferiores a 1 mg/l.

1.6.6.2.1. SODIO

La presencia natural de sodio en el vino se debe al aporte de la planta, siendo en general más elevada en el caso de viñedos próximos al mar. Tasas anormalmente altas se encuentran en vinos que han sufrido tratamientos enológicos con productos que contienen este catión. Fisiológicamente, a nivel humano, interesa que su contenido se mantenga en niveles bajos.

García-Olmedo y col. (1977), en muestras de vino de la región manchega encuentran entre 7 y 31 mg/l de sodio.

Amerine y Ough (1980) exponen datos bibliográficos sobre vinos de distintos países, siendo los españoles los de menor contenido en sodio, con una media de 12 mg/l.

Gallego y col. (1981 b) obtienen entre 10 y 375 mg/l de sodio en vinos de Valladolid.

En vinos griegos, Grimanis y col. (1981) encuentran de 3 a 150 mg/l, siendo mayor el intervalo obtenido por Noirfalisse y Collinge (1982) en muestras de vinos fundamentalmente europeos. Estos resultados concuerdan con los aportados por Ough y col. (1982) sobre vinos de California.

En los vinos de Tenerife, Falcón y col. (1983) determinan de 6 a 174 mg/l, siendo más baja la media, de 26 mg/l obtenida por Interesse y col. (1985) en vinos del Sur de Italia, que es del mismo orden que los valores encontrados por Vidal y col. (1986), Climent y col. (1986 y 1987) y Fernández-Pereira y col. (1987) en vinos españoles.

Larrechi y col. (1987 a y 1987 b) obtienen valores más bajos, sobre 15-50 mg/l, en vinos en rama de Tarragona, frente a los vinos embotellados de la misma provincia que, en algún caso sobrepasan los 6 g/l.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

1.6.6.2.2. POTASIO

Es el catión más abundante y uno de los más importantes del vino. El contenido original de potasio del mosto va a ir disminuyendo con la evolución el vino. Entre los factores que van a afectar a la cantidad final de potasio en el vino destacan la variedad de uva, las condiciones climáticas y edáficas durante su desarrollo, el momento de la vendimia, la temperatura de fermentación y almacenamiento, y el tiempo que dure

éste, así como las manipulaciones y tratamientos con productos que contienen potasio.

La principal causa de disminución de su contenido en el vino es la precipitación del bitartrato potásico, influída fundamentalmente por la temperatura, el pH y el grado alcohólico.

Su gran movilidad fisiológica, participando en la regulación del paso de nutrientes a través de las membranas celulares, tanto en la planta como a nivel humano, hacen del potasio un catión sumamente interesante, e incluso se ha pensado en el vino como componente en dietas antihipertensivas por su elevado cociente K/Na (Amerine y Ough, 1980).

En cuanto a su contenido en los vinos, García Olmedo y col. (1977) encuentran entre 750 y 1750 mg/l en muestras de la región manchega, y Maynar y col. (1978), entre 1153 y 1580 mg/l en vinos de Tierra de Barros.

Amerine y Ough (1980) recopilan los datos de varios trabajos de distintos países, siendo Italia el que presenta mayor contenido medio de potasio en sus vinos.

Varo y col. (1980) determina entre 290 y 1000 mg/l en tres vinos europeos, intervalo similar al encontrado por Gallego y col. (1981 b) en vinos de Valladolid, Grimanis y col. (1981) en vinos griegos experimentales y comerciales, y Noirfalisse y Collinge (1982) en vinos europeos, de Argelia y de Chile.

Ough y col. (1982) encuentran en vinos de California de 125 a 2000 mg/l, con una media cercana a 940 mg/l.

Los datos de Falcón y col. (1983) sobre vinos de Tenerife, de Interesse y col. (1985) en vinos del Sur de Italia, y de Vidal y col. (1986) en vinos de la provincia de Tarragona, son prácticamente coincidentes, entre 550 y 1200 mg/l de potasio.

En la Comunidad Valenciana, los vinos contienen, según Climent y col. (1986), de 370 a 1100 mg/l.

Larrechi y col. (1987) no obtienen diferencias significativas, en cuanto a potasio, entre vinos en rama y embotellados de la provincia de Tarragona, con una media de unos 1050 mg/l, y Fernández-Pereira y col. (1987 a y 1987 b), analizando numerosas muestras de toda España, encuentran que el contenido medio de potasio aumenta de blancos a tintos.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

1.6.6.2.3. CALCIO

En el mosto existe prácticamente igual cantidad de calcio que de magnesio pero, con la fermentación, la formación de etanol da lugar a la insolubilización del calcio como tartrato neutro. De este modo, su concentración original, del orden de 150 mg/l, disminuye a 100 mg/l o menos (Mareca, 1983). Cuanto más baja sea la cantidad de calcio en el vino, mayor estabilidad frente a las precipitaciones que, como señalan Amerine y Ough (1980), son muy lentas y tienen

lugar, generalmente, una vez que el vino ha sido ya embotellado.

Bravo y Bellanato (1973) encuentran mayor contenido en calcio en vinos dulces, de 90 a 170 mg/l, que en secos, de 30 a 100 mg/l.

Maynar y col. (1978), en vinos de Tierra de Barros, Varo y col. (1980) en vinos europeos, y Gallego y col. (1981 b) en vinos de Valladolid, encuentran valores de calcio muy semejantes, entre 25 y 85 mg/l, si bien los últimos autores señalan una excepción de 277 mg/l, cantidad que sin embargo es acorde con los datos de Ough y col. (1982) sobre vinos de California.

Noirfalisse y Collinge (1982), en vinos europeos, de Argelia y de Chile, obtienen resultados entre 55 y 155 mg/l de calcio.

Zee y col. (1983) refleja las diferencias de contenido entre vinos blancos y tintos, mayor en los primeros, de distinto origen geográfico, diferencias que no encuentran Yan y col. (1985).

En vinos de Tenerife, Falcón y col. (1983) y en vinos gallegos, González y col. (1984), obtienen resultados muy similares, con contenidos entre 29 y 80 mg/l.

Interesse y col. (1985) encuentra una media e 94 mg/l de calcio en vinos del Sur de Italia.

Los vinos de Tarragona, según Vidal y col. (1986), tienen entre 30 y 90 mg/l, con una media en torno a 60

mg/l, acorde con la encontrada por Climent y col. (1986) en vinos de Valencia y por Larrechi y col. (1987) en muestras de vino en rama y embotellado de Tarragona.

Fernández-Pereira y col. (1987) no hallan grandes diferencias entre los vinos blancos y tintos españoles en cuanto a su contenido en calcio.

1.6.6.2.4. MAGNESIO

Según Amerine y Ough (1980) el magnesio es el tercer catión en importancia en el vino, tras el potasio y el calcio. Se cree que puede afectar a la estabilidad de los tartratos y al gusto ácido del vino. Su contenido viene determinado por factores tales como el pH, grado alcohólico, presencia y cantidad de tartratos y sulfatos, temeperatura y tiempo de almacenamiento. Durante la fermentación alcohólica disminuye el tenor de calcio en el vino y, por tanto, aumenta la relación magnesio/calcio.

Bravo y Bellanato (1973) encuentran entre 72 y 105 mg/l de magnesio en vinos de varias regiones españolas, mientras que la cantidad mínima hallada por Maynar y col. (1978) en vinos de Tierra de Barros es de 18 mg/l.

En vinos europeos, Varo y col. (1980) obtienen entre 32 y 120 mg/l.

El contenido en magnesio aumenta de blancos a tintos, tal y como señalan Gallego y col. (1981), con dife-

rencias importantes entre vinos de origen geográfico muy próximo.

El contenido medio de los vinos de California determinado por Ough y col. (1982) es mayor que el encontrado en vinos europeos y de otros orígenes por Noirfalisse y Collinge (1982).

Falcón y col. (1983) obtienen entre 73 y 158 mg/l en vinos de Tenerife, siendo el contenido de los vinos gallegos mucho más bajo, entre 26 y 50 mg/l, según González y col. (1984).

Interesse y col. (1985) encuentran en vinos del Sur de Italia de 62 a 142 mg/l.

En vinos de Tarragona, Vidal y col. (1986) determinan de 19 a 574 mg/l, mientras que Climent y col. (1986) obtienen también resultados dentro de un amplio intervalo de concentración, entre 98 y 375 mg/l.

Fernández-Pereira y col. (1987) comprueban en vinos españoles que el magnesio aumenta en los vinos de blancos a tintos.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

1.6.6.2.5. HIERRO

El contenido natural de hierro en el mosto varía en función de su contenido en el suelo y en el polvillo que recubre los granos de uva. Debido a manipulaciones durante la vendimia, transporte y elaboración, el contenido en hierro puede aumentar hasta alcanzar los

30 mg/l. Por otra parte, durante la fermentación existe una disminución de hierro debido a su absorción y adsorción por las levaduras. Normalmente se pierde por esta razón entre un 20 y un 80% (Amerine y Ough, 1980).

La importancia del hierro en enología es debida fundamentalmente a que, cuando se encuentra en exceso, por encima de 8-10 mg/l, puede originar quiebras y cambios de color.

Bravo y Bellanato (1973) determinan de 3 a 28 mg/l de hierro en vinos españoles.

Noble y col. (1976) encuentran de 0.4 a 4.1 mg/l en vinos de California, cantidades sustancialmente más bajas que las obtenidas por Varo y col. (1980) en vinos europeos.

En vinos de Valladolid, Gallego y col. (1981 a) hallan cantidades que oscilan de 0.9 a 29 mg/l, intervalo similar al encontrado para vinos de la Rioja por Arroyo (1982).

Entre 2 y 60 mg/l contienen las muestras de vinos europeos, aregelinos y chilenos estudiados por Noir-falisse y Collinge (1982), frente a valores entre 0.3 y 16 mg/l de los vinos californianos analizados por Ough y col. (1982).

Falcón y col. (1983) encuentran entre 1.7 y 15 mg/l de hierro en vinos de Tenerife, valores comparables a los de Cerutti y col. (1984) e Interesse y col. (1984) en vinos italianos.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Yan y col. (1985) obtienen valores en torno a los 5-6 mg/l en vinos europeos, similares a los aportados por Climent y col.(1986) en vinos experimentales de Valencia.

Sin embargo, en vinos de Málaga, Ureña y col. (1987) encuentran de 1.9 a 24 mg/l.

Larrechi y col. (1987) destacan que los vinos de Tarragona contienen elevadas cantidades de hierro, del orden de 10 mg/l, lo que les confiere inestabilidad frente a las quiebras.

En cuanto a los vinos de Galicia, Fernández-Pereira y col. (1987) señalan sus elevadas tasas de hierro, probablemente debido a la falta de una adecuada tecnología en la elaboración, frente a los bajos contenidos de los vinos andaluces.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

1.6.6.2.6. MANGANESO

El manganeso se encuentra de forma natural en pequeñas cantidades en los vegetales.

Se ha discutido sobre el interés enológico de este catión, quizá por la posibilidad de encontrar una relación entre el metal y la calidad del vino. No es correcta, sin embargo, la idea de que los híbridos productores directos tienen más alto contenido de manganeso (Amerine y Ough, 1980).

En vinos de California, Noble y col. (1976) hallan de 0.18 a 1.64 mg/l.

Maynar y col. (1978), en vinos de Tierra de Barros (Badajoz) encuentran de 0.91 a 2.73 mg/l.

Varo y col. (1980) determinan el manganeso en vinos europeos con resultados entre 0.22 y 1.1 mg/l, Grimanis y col. (1981) en vinos griegos, de 0.35 a 2.8 mg/l, valores muy parecidos a los encontrados por Gallego y col. (1981 a) en vinos de Valladolid.

Cela y col. (1983) obtienen de 0.51 a 1.0 mg/l en vinos de Jerez y Pérez-Bendito y col. (1984) de 0.13 a 0.55 mg/l en vinos españoles de varias zonas.

Las mismas oscilaciones se detectan en vinos italianos. El intervalo de concentración encontrado por Cerutti y col. (1984) abarca de 0.08 a 8.25 mg/l, y entre 0.37 y 2.44 mg/l obtienen Interesse y col. (1984).

En algunos vinos europeos, Yan y col. (1985) hallan de 1.3 a 9.7 mg/l.

Los resultados encontrados por Vidal y col. (1986) oscilan entre 0.43 y 2.56 mg/l en vinos de Tarragona, valores muy semejantes a los hallados por Ureña y col. (1987) en vinos de Málaga.

El manganeso es uno de los elementos que, según Fernández-Pereira y col. (1987 a y 1987 b) contribuye a la caracterización de los vinos blancos, tintos y rosados, basado en los resultados de un análisis

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

multielemental por espectrofotometría de absorción atómica.

1.6.6.3. MILIEQUIVALENTES CATIONICOS TOTALES

La reacción de un cambiador de cationes de fórmula general $R\text{-}SO_3H$ con una solución permite la liberación de una cantidad de iones hidrógeno estequiométricamente equivalente a la cantidad de cationes de la solución, según la reacción:

$$R\text{-}SO_3H + A^+ \text{-------->} R\text{-}SO_3A + H^+$$

Empleando una cantidad en exceso de cambiador de cationes y haciendo pasar la solución a su través, se puede hacer que la reacción vaya en el sentido de liberación de los iones hidrógeno. Por tanto, una solución ácida, tras su paso por el cambiador, verá aumentada su acidez proporcionalmente a la cantidad de cationes que contiene (Ribereau-Gayon y col., 1982).

Esta reacción ha sido utilizada por Charro y col. (1974) y por Lage (1979) en aguas; y Ribereau-Gayon y col. (1982) la aplican para conocer los cationes totales y los aniones minerales, y establecer balances entre estos componentes en el vino.

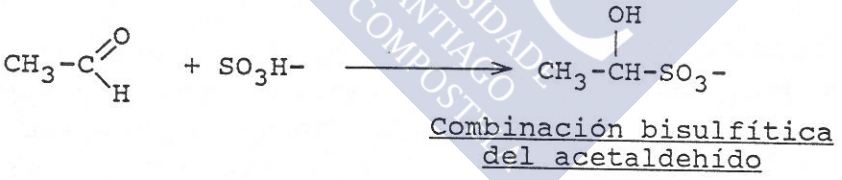
1.6.7. COMPONENTES VOLATILES MAYORITARIOS

1.6.7.1. ACETALDEHIDO

El grupo funcional aldehído es uno de los más reactivos, desde el punto de vista químico. Se puede considerar al acetaldehído como eje de los procesos de fermentación de los azúcares y de la alteración acética del vino.

El acetaldehído o etanal es el precursor del etanol en la fermentación alcohólica e interviene, asimismo, en las reacciones de combinación con el anhídrido sulfuroso.

Su presencia en el vino se encuentra muy limitada debido, precisamente, a la utilización del anhídrido sulfuroso en la práctica enológica. Siempre que se encuentran presentes acetaldehído y sulfuroso (como anión bisulfito al pH del mosto y del vino) tiene lugar la siguiente reacción (Mareca, 1983):



Combinación bisulfítica del acetaldehído

La combinación formada es un producto muy poco disociado a pH 3.5. Por ello, las cantidades de acetaldehído libre van a variar en función del anhídrido sulfuroso utilizado.

En 1954, Amerine considera normales valores entre 0.1 y 0.5 g/l. En vinos blancos italianos, Bertuccioli (1982) detecta entre 28.2 y 176.9 mg/l de acetaldehído. Shinohara (1984) encuentra en 54 vinos blancos japoneses valores entre 8 y 155 mg/l, mientras que en los de otras procedencias los valors oscilan entre 7 y 100 mg/l.

Algunos vinos, como los "finos" de Jerez y de Montilla, que deben sus características en parte a un estado de oxidación (Ribereau-Gayon y Peynaud, 1962), se encuentran con cantidades de acetaldehído muy superiores a las de un vino de mesa, llegando a alcanzar los 30 o 40 mg/l. Esto es debido al metabolismo oxidativo de las levaduras de la crianza biológica. En los vinos tintos la cantidad de acetaldehído es normalmente menor que en los blancos. Una alta concentración puede dar lugar a precipitaciones de la materia colorante, al reaccionar con los polifenoles de la misma. También se puede originar cierta cantidad de acetaldehído por oxidación directa catalizada por metales.

Es producto intermedio en el metabolismo humano del etanol ingerido. El acetaldehído es tóxico, con efectos como nauseas, vómitos y fuertes dolores de cabeza. Esta propiedad se ha aprovechado en el desarrollo de fármacos que interrumpen el metabolismo en este paso, para el tratamiento del alcoholismo.

1.6.7.2. METANOL

Se ha demostrado mediante la fermentación de un mosto

artificial que el metanol no se origina en la fermentación alcohólica. El metanol del vino procede de la hidrólisis de las pectinas, componentes de las partes sólidas de la vendimia, especialmente de los hollejos. Las pectinas son ácido péctico o poligalacturónico parcialmente esterificado por metanol. La rotura de estos enlaces tiene lugar mediante los enzimas pectolíticos (Mareca, 1983).

Los problemas del metanol derivan de su elevada toxicidad, con tropismo al nervio óptico y al cerebro, llegando a provocar ceguera, locura, e incluso la muerte. Estos efectos quedaron patentes en Galicia cuando, en los años sesenta, tuvo lugar una intoxicación masiva por adulteración de aguardientes de orujo con alcohol metílico. Algo parecido ocurrió en Italia en 1986, donde parte del contenido de etanol de algunos vinos fue sustituído por metanol.

El contenido natural en los vinos es función del sistema de elaboración empleado, siendo tanto más alto cuanto mayor es el tiempo que los hollejos permanecen en contacto con el mosto. En general, los vinos tintos presentan una tasa de metanol más elevada que los blancos (Ribereau-Gayon y Peynaud, 1962, e Iñigo y Bravo, 1977), aunque esta conclusión no es enteramente aplicable en Galicia, donde hasta hace poco, y aún hoy en día, la escasez de tecnología y la falta de criterio enológico han fomentado la elaboración de vinos blancos fermentados en presencia de las partes sólidas que, en muchos casos, permanecen en contacto con el vino, incluso una vez finalizada la fermentación.

Según Vogt (1971), los vinos elaborados prensando la vendimia inmediatamente después de estrujada presentan un contenido en metanol muy bajo (como máximo, 0.033 partes de metanol por 100 de etanol), mientras que los vinos que fermentan en presencia de la pasta estrujada contienen entre 0.17 y 0.44 partes de metanol por 100 de etanol.

Se ha determinado el metanol con fines de caracterización y discriminación en los vinos, pudiendo citarse, entre otros, los trabajos de Cantagrel y Carles (1978), Maynar y col. (1980), Symonds y Cantagrel (1982), Cunha y Guedes (1982), Shinohara (1984) y Baumes y col. (1986).

1.6.7.2. ETANOL

Es el segundo componente en cuanto a cantidad en el vino, después del agua. Su importancia viene determinada por ello y por su valor económico. Tiene asimismo interés para investigar el origen de un vino (Vogt, 1971).

En España, el Estatuto de la Viña, del Vino y de los Alcoholes (BOE, 1972) fija para el vino un contenido mínimo de alcohol etílico del 9% en volumen, con la excepción de los vinos enverados y chacolís, que pueden contener un 7%.
Las Denominaciones de Origen cuentan con reglamentos específicos que pueden determinar otros límites para el etanol. En el caso concreto de Galicia, la Denominación Ribeiro exige para los vinos blancos amparados un grado

entre 9 y 13 (BOE, 1976). Los vinos blancos de Valdeorras protegidos deberán tener una graduación alcohólica mínima de 9 (BOE, 1977). La más reciente, Rías Baixas, exige para los vinos blancos monovarietales de "Albariño" un grado alcohólico adquirido mínimo de 11.3, permitiendo para los demás blancos un mínimo de 10.0 grados (BOE, 1988).

La formación de mayor o menor cantidad de alcohol depende de numerosos factores, destacando el contenido de azúcar en el mosto y las especies o razas de levaduras que intervienen en la fermentación (López y León, 1983). A su vez, el nivel de azúcar fermentescible en el mosto es función de la madurez de las uvas en el momento de la vendimia.

El clima es, por tanto, uno de los factores que afectan definitivamente al contenido en etanol del vino, de ahí las grandes diferencias entre las distintas zonas y regiones vinícolas españolas.

Son numerosos los autores que lo determinan para caracterizar los distintos tipos de vinos. Entre ellos se puede citar a Ortiz (1983) sobre vinos de Valdepeñas, Casais y col. (1985) en vinos de Tenerife, Haba y col. (1986 a y 1986 b) en vinos valencianos y Anselem y Llombart (1986) sobre vinos de Terra Alta.

En Galicia, las particulares características climáticas favorecen una deficiente maduración de los granos, obteniéndose mostos pobres en azúcar que darían, por tanto, vinos escasos en etanol (Barreiro, 1953, e Iñigo y Bravo, 1977). Consecuencia de ello son los distintos

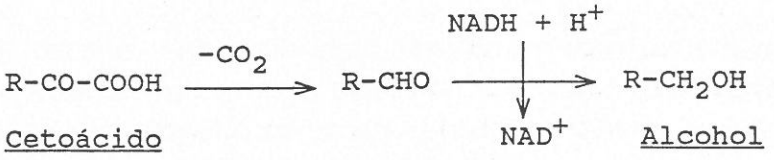
procedimientos utilizados por los cosecheros y elaboradores para aumentar el grado del vino. Tanto la adición de sacarosa (azúcar de remolacha), técnica que los franceses denominan "chaptalización", como el encabezado o adición de etanol al vino, están prohibidos en España. Sin embargo, ambos son ampliamente utilizados en Galicia, donde también es frecuente la adición de aguardiente de orujo (Posada, 1982).

El papel del etanol en el vino es múltiple: favorece la conservación del mismo (acción microstática) y es el medio donde se encuentran disueltos numerosos componentes que no serían solubles en agua exclusivamente. Además ejerce una importante acción fisiológica en el organismo (Mareca, 1983).

1.6.7.4. ALCOHOLES SUPERIORES

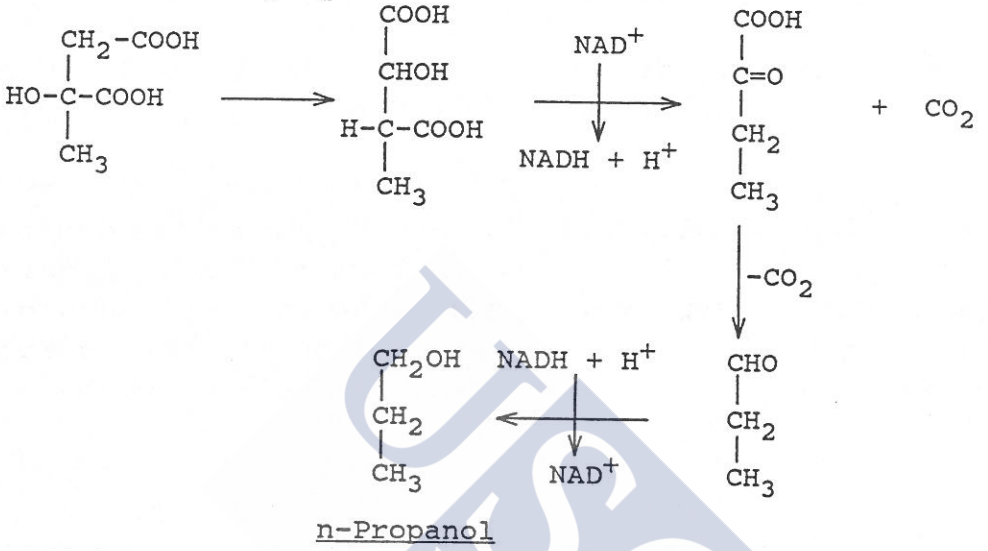
Se conoce como alcoholes superiores o "aceite de fúsel" al conjunto de los monoalcoholes con mayor número de carbonos que el etanol. Engloba desde el 1-propanol a los alcoholes isoamílicos.

Los alcoholes superiores se forman a partir de un α-cetoácido que, por descarboxilación y posterior reducción del aldehído formado, da lugar a alcohol (Mareca, 1983). La reacción general es la siguiente:



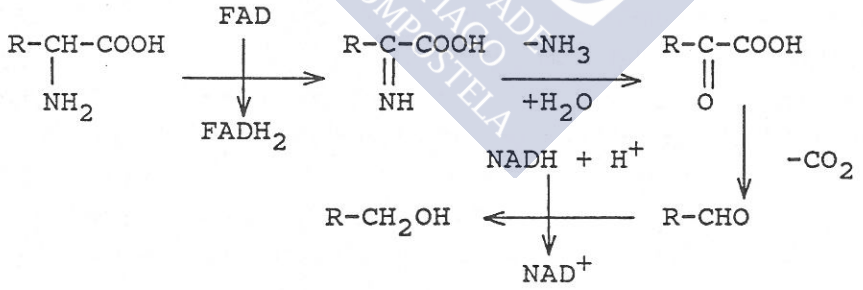
El cetoácido se puede formar:

1- A partir de productos intermediarios de la fermentación alcohólica. Tomamos como ejemplo la vía de formación del n-propanol.



n-Propanol

2- A partir de un α-aminoácido. En el caso anterior, de formación del n-propanol, no se conoce ningún aminoácido precursor.



Bertuccioli (1982) cuantifica cada uno de los componentes del aceite de fúsel, con una media, en los vinos blancos, de 20.0 mg/l de n-propanol, 56.9 mg/l de

Bertuccioli (1982) cuantifica cada uno de los componentes del aceite de fúsel, con una media, en los vinos blancos, de 20.0 mg/l de n-propanol, 56.9 mg/l de isobutanol, 38.8 mg/l de alcohol amílico activo y 159.5 mg/l de isoamílico.

En experiencias con vinos japonenses y de otros orígenes, Shinohara (1984) comprueba que la mayor producción de alcoholes superiores tiene lugar en la fase de la fermentación que desarrolla alta temperatura (por encima de los 20°C). Este autor evalúa conjuntamente los alcoholes propílico, isobutílico e isoamílico, encontrando cantidades entre 159 y 556 mg/l en vinos japoneses y de 87 a 564 mg/l en vinos de otros países.

Las distintas concentraciones de alcoholes superiores encontradas en los vinos no dependen tan sólo de los distintos tipos o razas de levaduras que los fermentan (López y León, 1983), sino también de factores tales como el grado de abono nitrogenado y la variedad de uva (González-Raurich, 1985 b).

En cuanto a las propiedades enológicas, los alcoholes superiores y sus ésteres tienen importancia por su participación en el aroma del vino.

La toxicidad de los monoalcoholes aumenta con el número de carbonos. Se ha comprobado que los alcoholes amílicos son unas 18 veces más tóxicos que el metanol (Mareca, 1983).

1.6.7.5. 2-FENILETANOL

Dentro del grupo de los alcoholes, es uno de los más abundantes, junto con el alcohol isoamílico y el isobutílico.
Se encuentra en algunos aceites esenciales y su olor es el de la rosa, entrando en la composición de todos los perfumes con este carácter (Merck, 1983).

Su concentración en los vinos varía de unos a otros, con unos límites entre 10 y 100 mg/l (Mareca, 1983).

Snyman (1977) analiza 5 muestras de vinos sudafricanos encontrando entre 15 y 83 mg/l de 2-feniletanol. Da Cunha y Guedes (1982) analizan 42 vinos de Porto y 4 de imitación, en los que los valores de este componente oscilan entre 2 y 61 mg/l para los primeros y entre 7 y 15 para los segundos. En 43 vinos blancos japoneses, Shinohara (1984) encuentra entre 18 y 48 mg/l, y entre 10 y 89 mg/l en 225 vinos de otros orígenes. Romero y col. (1986) recogen datos sobre un vino francés, con 10 mg/l, y sobre uno italiano, con 138 mg/l.

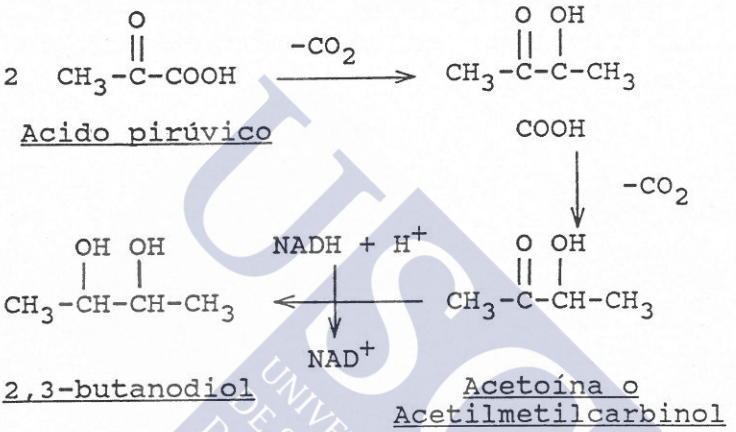
El 2-feniletanol, junto con su éster, el acetato de 2-feniletanol, forman parte del conjunto de componentes aromáticos del vino.

Sobre su toxicidad, se sabe que la DL_{50} en ratas es de 1790 mg/Kg (Merck, 1983).

1.6.7.6. 2,3-BUTANODIOL

Conocido asimismo como butilenglicol, se trata de uno de los productos secundarios de la fermentación alcohólica más importantes y se encuentra presente siempre en los vinos.

Se forma a partir del ácido pirúvico, pasando por acetoína como producto intermedio (Mareca, 1983).



Aleixandre (1987) comprueba que en vinos blancos de la variedad Moscatel, la formación de 2,3-butanodiol aumenta si se desfanga el mosto con suilfuroso, no se acidifica y la fermentación se realiza a tewmperatura ambiente.

El 2,3-butanodiol se encuentra en los vinos a concentraciones entre 0.3 y 1.4 g/l, siendo más frecuente encontrar entre 0.5 y 0.7 g/l (Ribereau-Gayon y Peynaud, 1962). De Smedt y col. (1979) encuentran una media de 288 mg/l en 18 muestras de diversos orígenes.

Bertuccioli (1982) detecta entre 30.4 y 321.7 mg/l, con una media de 146.3 mg/l en vinos blancos.

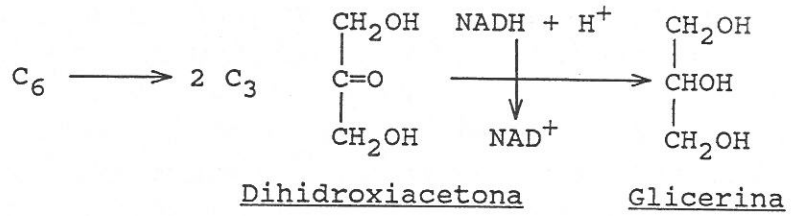
El 2,3-butanodiol posee un sabor entre dulce y amargo, es muy estable en los vinos y no es atacado por las bacterias que degradan la glicerina.

Participa en el aroma y sabor de los vinos aunque, a este nivel, tiene mayor importancia como precursor del diacetilo, componente cuyo olor agradable se puede detectar aún a las bajas concentraciones que se encuentran en el vino.

1.6.7.7. GLICERINA

Es el componente más abundante del vino después del agua y del alcohol etílico. Se origina en la fermentación alcohólica, especialmente al comienzo de este fenómeno. Los primeros 50 g de azúcar fermentado producen más de la mitad del total de la glicerina (Ribereau-Gayon y Peynaud, 1962).

El mecanismo de formación de la glicerina a partir de una hexosa (fermentación gliceropirúvica) supone la división de ésta en dos triosas, una de las cuales da lugar a dihidroxiacetona que se reduce a glicerina (Mareca, 1983).



Esta reacción compite con la que, a través de gliceraldehído, conduce a la formación de etanol. Por tanto, todas las condiciones que, en el proceso de vinificación, inhiben la formación de gliceraldehído o lo bloquean, favorecen la formación de glicerina: un pH inicial bajo y la utilización de anhídrido sulfuroso en dosis tales que se fije al aldehído (combinación bisulfítica) (Aleixandre, 1987)

Según Ribereau-Gayon y Peynaud (1962), la concentración de glicerina en los vinos oscila entre 5 y 15 g/l, aunque en vinos blancos licorosos procedentes de uvas con podredumbre noble pueden alcanzarse los 20 g/l. Se ha podido comprobar que la proporción de glicerina es bastante constante de un vino a otro: varía de 6 a 10 g cada 100 g de etanol, lo que representa de 1/10 a 1/15 del peso del alcohol. Según esta relación, se puede investigar el encabezado o el aguado del vino (Amerine, 1954).

Asimismo la presencia o ausencia de glicerina permite diferenciar los vinos dulces naturales, con glicerina, de las mistelas que, por ser mezcla de mosto y etanol, no la contienen.

Desde el punto de vista enológico, la glicerina tiene importancia porque proporciona sabor dulce y cuerpo al vino.

La glicerina puede ser atacada por bacterias lácticas

que provocan la enfermedad conocida como "amargor", cuyo nombre es debido a la formación de acroleína, con fuerte sabor anmargo (Peynaud, 1984).

1.6.7.8. ESTERES

El estudio de estos componentes del vino comienza prácticamente con los trabajos de Berthelot en 1862. La reacción de esterificación entre los ácidos orgánicos y los alcoholes presentes en el vino es muy lenta y nunca llega al límite para ningún ácido, según demostró Peynaud (Ribereau-Gayon y Peynaud, 1962).

La formación de los ésteres en el curso de la fermentación depende de las levaduras y de las condiciones del medio, especialmente de la temperatura (Romero y col., 1986). Durante el proceso de añejamiento tiene lugar un incremento de la concentración de ésteres en el vino.

En función del número de funciones ácido esterificadas, los ésteres pueden ser neutros o ácidos. Los monoácidos sólo pueden dar lugar a ésteres neutros mientras que los poliácidos originan ambos tipos. Según Ribereau-Gayon y Peynaud (1962), en el vino hay aproximadamente tantos ésteres neutros como ácidos.

Desde hace años existe cierta polémica sobre la contribución al bouquet por parte de los ésteres. Actualmente se considera que es algo menor que la atribuída tradicionalmente a estos compuestos.

Los ésteres son los componentes del vino más numerosos. Se sospecha la presencia de más de 300. Predominan los acetatos, butiratos, isovaleratos, hexanoatos, octanoatos, decanoatos, lactatos, succinatos, malonatos, etc, de los alcoholes etílico, isoamílico y 2-feniletílico (Vernin, 1986). De estos, los más abundantes en los vinos son el acetato de etilo, lactato de etilo, acetato de isoamilo, acetato de metilo, acetato de hexilo, octanoato de etilo, decanoato de etilo, succinato de dietilo, acetato de 2-feniletilo y laurato de etilo (Romero y col., 1986). Entre todos, destacan, por los niveles que normalmente se encuentran en los vinos, el acetato y el lactato de etilo.

1.6.7.8.1. Acetato de etilo

Amerine (1954) recoge las teorías de diversos autores sobre la formación del acetato de etilo en el vino y sus propiedades en relación con el aroma del mismo.

Se ha relacionado la producción de acetato de etilo, en el curso de la fermentación por las levaduras, con la acidez volátil.

Snyman (1977) encuentra valores de acetato de etilo comprendidos entre 45 y 90 mg/l en vinos de Sudáfrica

Noble y col. (1980) analizan tres tipos distintos de vinos de California obteniendo una media de 29, 33 y 39 mg/l en cada caso.

Maynar y col. (1980) encuentran entre 8.16 y 130.2 mg/l en vinos de Tierra de Barros (Badajoz).

En vinos tintos de Tarragona, Gassiot y col. (1981) encuentran una media de 5.63 mg/l.

Symonds y Cantagrel (1982) obtienen entre 35 y 141 mg/l en vinos franceses.

Da Cunha y Guedes (1982) determinan los ésteres etílicos de algunos ácidos en 50 vinos de Porto y en 4 de imitación. Para el acetato de etilo, las cantidades oscilan entre 6 y 357 mg/l en los genuinos y entre 36 y 81 mg/l en los de imitación.

La media en vinos blancos italianos, 47.6 mg/l es menor que la encontrada en tintos, 109.6 mg/l (Bertuccioli, 1982).
López y León (1983) consideran normales en los vinos concentraciones de alrededor de 40-45 mg/l.

Sobre el contenido en vinos japoneses, los datos de Shinohara (1984) indican una media de 60 mg/l, mientras que los de otras procedencias contiene, según el autor, 98 mg/l de media.

En vinos gallegos, Salgado (1987) obtiene para las muestras del Ribeiro, de 38 a 94 mg/l, para las de Valdeorras, de 49 a 80 mg/l, y para las procedentes de uva Albariño, de 25 a 77 mg/l.

1.6.7.8.2. Lactato de etilo

El lactato de etilo no se origina normalmente en el curso de la fermentación alcohólica. Las elevadas cantidades del mismo que aparecen en algunos vinos blancos y en casi todos los tintos son debidas a la presencia de ácido láctico procedente de la fermentación maloláctica. En presencia de etanol tiene lugar la esterificación del ácido.

Noble y col. (1980) determinan entre 0 y 690 mg/l en vinos de California.

En vinos franceses, Symonds y Cantagrel (1982) obtienen entre 36 y 492 mg/l.

Los valores encontrados por Da Cunha y Guedes (1982) en vinos de Porto oscila de 0 a 325 mg/l.

La concentración de lactato de etilo en vinos blancos italianos (Bertuccioli, 1982) es de 2.7 a 305.6 mg/l, mientras que en tintos es de 120.6 a 682.2 mg/l.

López y León (1983) demuestran que las levaduras apenas producen lactato de etilo, en cualquier caso, con la excepción de Picchia polymorpha, que origina cerca de 50 mg/l.

Datos sobre vinos japoneses los proporciona Shinohara (1984) que encuentra de 18 a 288 mg/l en vinos blancos y de 82 a 395 mg/l en tintos. En vinos de otras procedencias, la cantidad oscila entre 6 y 345 mg/l

para blancos y entre 41 y 534 mg/l para tintos.

En vinos gallegos, Salgado (1987) obtiene diferencias entre los tres tipos de vinos analizados: de 213 a 372 mg/l en ribeiros, de 534 a 581 mg/l en valdeorras y de 241 a 1358 mg/l en albariños.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

2. Antecedentes bibliográficos

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

2.1. pH

Da una idea de la acidez real del vino, expresada como concentración de iones hidrógeno.

Amerine (1954) recopila la experiencia de varios autores con distintos métodos, que son a su vez descritos y comparados por Ribereau-Gayon y Peynaud (1962), destacando el uso de los electrodos, y entre estos, el de quinhidrona y el de vidrio. Barreiro (1954) utiliza el electrodo de vidrio, método descrito o empleado por la mayor parte de los autores y métodos oficiales, pudiendo citar la OIV (1969), Symonds y Cantagrel (1982), los métodos oficiales de las Comunidades Europeas (1982), López y León (1983), Ortiz (1983), Sims y Morris (1984), Casais y col. (1985), Baumes y col. (1986) y Salgado y col. (1988 b).

La legislación española no incluye el pH entre las determinaciones a realizar en el vino.

2.2. EXTRACTO SECO TOTAL

La determinación del extracto seco en los vinos se puede realizar de forma directa o indirecta.

La medida directa consiste en evaporar el vino en condiciones tales que las sustancias del extracto sufran la menor alteración posible, y pesada del resíduo.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Normalmente se admiten varios procedimientos de evaporación:

- Método a 100ºC al aire libre

Aunque algunos componentes sufren importantes alteraciones o pérdidas, es un procedimiento rápido y muy utilizado (Bravo y Bellanato, 1973). Para evitar en lo posible la influencia de factores tales como forma, material y diámetro de las cápsulas, forma del sistema de calefacción y duración de ésta, se estandarizan las condiciones de trabajo. La AOAC (1984) lo propone como método oficial, trabajando con 50 ml de vino, siendo aplicado por Salgado y col. (1988 a) en vinos gallegos.

- Método en estufa a 70ºC a baja presión

Este método, comentado por Sudraud y Clermont (1965) es método de referencia de la OIV (1969), mencionado también por Ribereau-Gayon y col. (1982), en el cual se definen perfectamente las condiciones de trabajo, y proscribiendo la utilización tanto de estufas como del baño maría a 100ºC, especialmente en el caso de los vinos dulces.

- Método a temperatura ambiente y vacío

Se ha demostrado que no se deseca completamente el extracto, a menos que se mantenga unas 48 horas, con lo cual se complica enormemente el análisis (Ribereau-Gayon y Peynaud, 1962).

La medida indirecta se basa en comparar la densidad del vino y del líquido hidroalcohólico de la misma graduación que el vino. La diferencia entre ambas densidades debe corresponder a la densidad del extracto seco y permitir calcular la cantidad de extracto seco del vino. Con esta suposición se elaboraron diversos métodos de cálculo del extracto, siendo actualmente la fórmula de Tabarié, combinada con las tablas de Ackermann, el más utilizado (Casares y González, 1953), además de ser método oficial de la OIV (1969), de las Comunidades Europeas (1982), de la AOAC (1984) y del Ministerio de Sanidad y Consumo español (1985). Salgado y col. (1988 a) comparan los resultados obtenidos con el método directo en estufa a 100°C y el método indirecto, en vinos gallegos.

2.3. CENIZAS

Se denominan cenizas del vino al conjunto de los productos de incineración del residuo de la evaporación de un volumen conocido de vino. Esta incineración debe realizarse de forma que se obtengan todos los cationes, a excepción del amonio, en forma de carbonatos y otras sales minerales anhidras.

Los procedimientos para su determinación se basan, generalmente, en la calcinación, a una temperatura del orden de 525°C, del resíduo de una cantidad de vino (Casares y González, 1953, Amerine, 1954, Barreiro, 1954, Winton y Winton, 1958, Casares, 1967, los métodos oficiales de la OIV, 1969, Vogt, 1971, Amerine y Ough,

1980, Ribereau-Gayon y col., 1982, las Comunidades Europeas, 1982, la AOAC, 1984, y los métodos oficiales en España publicados por el Ministerio de Sanidad y Consumo, 1985).

2.4. ALCALINIDAD DE LAS CENIZAS

La valoración de la alcalinidad de las cenizas presenta gran interés como medida de la cantidad de ácidos orgánicos que existe en el vino.

Los métodos para su valoración se basan en la disolución de las cenizas en un exceso de ácido y valoración de éste con álcali hasta pH 4.4 o hasta viraje del naranja de metilo, con lo cual sólo se valora la primera función del ácido fosfórico presente (OIV, 1969, Amerine y Ough, 1980, Ribereau-Gayon y col., 1982, Comunidades Europeas, 1982, la AOAC, 1984, y el Ministerio de Sanidad y Consumo, 1985).

2.5. ACIDOS ORGANICOS

2.5.1. ACIDO TARTARICO

Los métodos más antiguos para la determinación del ácido tartárico se basan en la insolubilidad relativa del bitartrato potásico, aunque según Ribereau-Gayon y Peynaud (1962) estos métodos no son muy precisos y se han visto superados por los que precipitan el racemato de calcio. La valoración del ácido en este precipitado

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

puede hacerse por gravimetría o volumétricamente, siendo método oficial de referencia de la OIV (1969), y descrito por Ribereau-Gayon y col. (1982), las Comunidades Europeas (1982) y el Ministerio de Sanidad y Consumo (1985). También se puede valorar mediante complexometría (Amerine y Ough, 1980).

El método de Rebelein, también oficial de la OIV (1969) y de las Comunidades Europeas (1982) se basa en la separación del ácido tartárico mediante resinas cambiadoras de aniones y formación de un complejo con el ácido vanádico en medio ligeramente ácido, con lectura del color en el máximo de absorbancia a 490 nm.

La AOAC (1984) propone dos métodos con precipitación del bitartrato.

La reacción con el ácido vanádico es utilizada por Lázaro y col. (1986) para desarrollar un método automático de análisis con inyección de flujo (FIA) el cual, además de la rapidez en las determinaciones, tiene las ventajas de no necesitar la separación previa del ácido tartárico y de ser más sensible.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

2.5.2. ACIDO MALICO

Entre los métodos químicos ideados para la valoración del ácido málico en mosto de uva y vino, Ribereau-Gayon y Peynaud (1962) recopilan los más significativos. El método de Ferré se basa en la precipitación conjunta del tartrato y malato de bario en medio alcohólico

neutro, valoración de ambos ácidos y, conociendo la concentración de tartárico, se calcula por diferencia la de ácido málico.

La técnica de Peynaud, con oxidación permangánica regulada del ácido málico para producir una molécula de acetaldehído, valorable por su reacción con el ácido cromotrópico que absorbe a 420 nm, es oficial de la OIV (1969). Brunner y Tanner (1979) emplean una modificación de este método, determinando el isómero L-málico por una técnica enzimática.

Existe un procedimiento enzimático que se basa en la medida de la acidez total antes y después de la fermentación cuantitativa del ácido málico por Schizosaccharomyces pombe, según mencionan Amerine y Ough (1980). La técnica enzimática más utilizada actualmente consiste en la oxidación del ácido L-málico a ácido oxalacético en presencia de NAD, mediante reacción catalizada por la enzima malato-deshidrogenasa, con medida espectrofotométrica del NADH formado (Ribereau-Gayon y col., 1982).

Ha sido propuesto también un método fluorométrico, con reacción del orcinol con el ácido málico en medio sulfúrico para originar la 7-hidroxi-5-metilcumarina, que es fuertemente fluorescente (Amerine y Ough, 1980).

Arranz y col. (1981) comparan el metodo oficial de la OIV, la cromatografía en capa fina y el método enzimático.

Es de destacar la no existencia de un método oficial español para el análisis de ácido málico en vinos.

2.5.3. ACIDO CITRICO

Ribereau-Gayon y Peynaud (1962) recogen algunos métodos cuyo fundamento es la oxidación del grupo intermedio del ácido cítrico con permanganato potásico para formar ácido acetondicarbónico, entre los cuales figura uno de los más antiguos, el método nefelométrico de Denigés, que compara la turbidez obtenida oxidando en caliente con permanganato en presencia de sulfato mercúrico.

La OIV (1969) propone dos métodos oficiales, uno basado en el procedimiento de Dimotaki-Kourakou, que separa el ácido cítrico mediante resinas, lo oxida a acetona y valora ésta mediante yodometría. Este procedimiento es la base también del método oficial español (Ministerio de Sanidad y Consumo, 1985); el otro método, el usual de la OIV, precipita el ácido cítrico con el ión bario en medio hidroalcohólico alcalino, oxidación con acetato de plomo IV y formación en presencia de ácido diazosulfanílico de un compuesto amarillo cuya absorbancia se lee en el espectrofotómetro. Este es el método oficial adoptado por las Comunidades Europeas (1982).

Otros métodos propuestos por la AOAC (1984) transforman el ácido acetondicarbónico, formado por la oxidación permangánica del ácido cítrico, en pentabromoacetona, por oxidación en presencia de bromuro potásico.

Henniger y Mascaro (1985) proponen un método enzimático para determinar el ácido L-cítrico en el vino, que tiene como ventajas principales la rapidez y sencillez de manejo, permitiendo además diferenciar el ácido cítrico y el isocítrico.

Gómez y col. (1987) estudian la utilización de un electrodo de gotas de amalgama de cobre II en medio bicarbonato, con buenos resultados de precisión para concentraciones comprendidas entre 10-1 y 10-4 M. Sánchez y col. (1987) aplican este método a la determinación del ácido cítrico de zumos de naranja y limón naturales, obteniendo similares resultados al comparar con un método espectrofotométrico que implica la reacción del ácido cítrico con netol (sulfato de p-metilaminofenol) y dicromato potásico.

2.5.4. ACIDO LACTICO

Los métodos para su determinación por vía química se basan en general en la separación del ácido láctico y su oxidación a acetaldehído. Entre estos métodos se encuentra el de Bonifazi y el de Espil-Peynaud, estudiados ambos por Ribereau-Gayon y Peynaud (1962).

La OIV (1969) propone aislar el ácido láctico mediante resinas, oxidación y valoración espectrofotométrica del acetaldehído por su reacción coloreada con el nitroprusiato sódico y la piperidina, que es también

método oficial español (Ministerio de Sanidad y Consumo, 1985).

Amerine y Ough (1980) describen un método con reacción del acetaldehído con p-hidroxifenilo que no presenta interferencias por otros ácidos.

El método de la AOAC (1984)) implica la extracción del ácido láctico con éter, formación de lactato de bario y reacción con cloruro férrico, con lectura del color a la longitud de onda del máximo de absorción.

La técnica enzimática, descrita por Ribereau-Gayon y col. (1982) tiene como fundamento la oxidación del ácido L-láctico a piruvato, en presencia de NAD, mediante la reacción catalizada por la enzima L-lactato-deshidrogenasa (L-LDH), y medida espectrofotométrica del NADH formado.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

2.5.5. ACIDO ACETICO

El ácido acético es el componente mayoritario de la acidez volátil del vino, pero no el único ya que, en este concepto se incluyen otros ácidos volátiles como el fórmico, butírico, etc, y quedan excluídos los ácidos destilables en corriente de vapor como el láctico, succínico o sórbico, así como el anhídrido sulfuroso y el anhídrido carbónico.

La determinación de la acidez volátil, como medida de la producción de ácido acético en el vino, es

fundamental ya que permite conocer si existe infección bacteriana, especialmente por Acetobacter, con el consiguiente peligro de pérdida total del vino.

El ácido acético tiene un punto de ebullición de 118ºC a presión atmosférica. Esto permite separarlo del vino mediante destilación forzada o en arrastre de corriente de vapor, y posterior valoración acidimétrica en el destilado en presencia de fenoftaleína o hasta pH 8.5.

Entre los autores que valoran la acidez volátil se puede citar a Casares y González (1953) en vinos de Montilla y Moriles, Barreiro (1954) en vinos gallegos, Winton y Winton (1958), la OIV (1969), Vogt (1971), Amati (1975) y Minguzzi y Amati (1976) en vinos italianos genuinos y artificiales, Iñigo y Bravo (1977) en vinos gallegos, las Comunidades Europeas (1982), Cabezudo y col. (1983), Ortiz (1983), López y León (1983), la AOAC (1984), el Ministerio de Sanidad y Consumo (1985), Casais y col. (1985) y Colomo y col. (1987).

La alternativa a estos métodos es la aplicación de técnicas como la cromatografía de gases, que permite la separación y cuantificación del ácido acético, junto a otros componentes volátiles del vino, o la cromatografía líquida de alta resolución, mediante la cual el ácido acético se determina simultáneamente con los demás ácidos orgánicos del vino.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

2.5.6. ACIDO SUCCINICO

Existen varias técnicas para la determinación de ácido succínico por vía química, que aprovechan las propiedades de este ácido de no ser oxidable por el permanganato potásico y parcialmente extraíble por el éter y la insolubilidad del succinato de bario en medio alcohólico, así como la del succinato de plata en medio acuoso. Entre estos métodos cabe citar el de Peynaud, con doble extracción, y el de Peynaud-Lafon, con valoración potenciométrica (Ribereau-Gayon y Peynaud, 1962).

La OIV (1969) separa los ácidos mediante intercambio a través de resinas, los oxida con mezcla sulfopermangánica, separa los ácidos volátiles formados por destilación, y extrae el ácido succínico con éter, valorándolo argentimétricamente.

El método enzimático es también aplicable a la determinación del ácido succínico, como demuestran Joyeux y Lafon-Lafourcade (1979), basado en la transformación del succinato en lactato en tres pasos. La última reacción implica una oxidación de NADH, medible espectrofotométricamente a 340 nm y proporcional a la cantidad de ácido succínico presente en la muestra.

En España no existe método oficial para el análisis de este ácido en el vino. Tampoco la AOAC lo incluye entre los parámetros a determinar en vinos.

2.5.7. DETERMINACION SIMULTANEA DE LOS ACIDOS ORGANICOS

Chauvet y Sudraud (1983) estudian la posibilidad de aplicación de la isotacoforesis a la determinación de ácidos orgánicos en el vino. Los resultados obtenidos se comparan con los encontrados aplicando otros métodos enzimáticos, químicos y cromatográficos, con resultados concordantes.

En cuanto a los métodos cromatográficos, Bourzeix y col. (1970) y Stamer y col. (1983) han aplicado la cromatografía en capa fina unidimensional para separar los distintos ácidos, y la fotodensitometría para la cuantificación de cada uno de ellos, tanto en estado libre como salificados.

Con el desarrollo de la cromatografía en fase de vapor, esta técnica ha sido aplicada para la separación y análisis cuantitativo de los ácidos orgánicos de zumos de frutas y del vino.

Martin y col. (1971) realizan una precipitación selectiva de los ácidos con sales de plomo y formación de los trimetilsililderivados volátiles directamente sobre los precipitados. La separación tiene lugar en columna rellena con OV-3 al 3% sobre Chromosorb W HP.

Un procedimiento similar es utilizado por Ryan y Dupont (1973) que, además, establecen la identidad de cada ácido mediante cromatografía en capa fina y

espectrometría de masas acoplada al cromatógrafo de gases.

Bertrand (1974) prefiere la fijación de los ácidos sobre resina aniónica para eliminar las sustancias interferentes y posterior sililación de los ácidos aislados. Utiliza columnas a base de siliconas con un programa de temperatura que varía ligeramente en función de la fase elegida.

Gump y col. (1985) cuantifican el ácido málico en forma de butilmalato con columna rellena de Carbowax 20 M al 10% sobre Gas-Chrom Q en isoterma a 200°C.

El empleo de columnas capilares permite obtener una considerable información sobre los componentes fijos del vino. De Smedt y col. (1981) consiguen identificar numerosos picos, así como cuantificar algunos de ellos, entre los cuales figuran los ácidos orgánicos.

Actualmente, el método de elección en la mayoría de las determinaciones de los ácidos del vino es la cromatografía líquida de alta eficacia (CLAE). En los últimos años han sido publicados numerosos trabajos sobre esta técnica aplicada a la determinación de estos componentes del vino. Los métodos de trabajo son, sin embargo, muy distintos. Se utilizan normalmente cuatro sistemas principales, el intercambio y exclusión de iones, la separación por interacciones solvofóbicas, la cromatografía de pares de iones y la separación en fase reversa de productos derivatizados.

La exclusión de iones sobre resina intercambiadora de cationes es ampliamente utilizada, si bien presenta el inconveniente de retener otros componentes del vino como los azúcares y polioles. Por esta razón es imprescindible una purificación previa de la muestra.

Symonds (1978) trata el vino con resina fuertemente aniónica, retiene los ácidos en precolumna con resina catiónica y los eluye en una columna de 90 cm rellena con esta misma resina, utilizando para la detección el índice de refracción y la absorbancia a 254 nm.

Goiffon y col. (1985) comparan la cromatografía de exclusión de iones con la de fase reversa. En el primer caso el eluyente es SO4H2 0.0075 M. Debido a la mala separación obtenida y las numerosas interferencias, esta técnica no tiene interés, según los autores, para el vino. En cuanto a la fase reversa, obtienen los mejores resultados conectando tres columnas C-18 de 25 cm de longitud, y como eluyente agua con 0,25% de acetonitrilo y ácido fosfórico para ajustar el pH a 2,3.

Frayne (1986) y Guillén y col. (1987) proponen el uso de dos columnas cambiadoras de cationes para el análisis directo del vino. La preparación de la muestra se limita a la filtración a través de membrana de 45 um y al paso por un cartucho cambiador de cationes. Utilizando PO4H3 0,065% como fase móvil, consigue la separación de otros componentes, además de los ácidos orgánicos, tales como el etanol, glicerol, fructosa y glucosa. La detección tiene lugar mediante el índice de

refracción o a 210 nm en el ultravioleta, según los casos.

Schneider y col. (1987) utilizan una sóla columna con resina fuertemente catiónica y detección a 210 nm en el ultravioleta.

Coppola y col. (1978) operan con una columna C-18 de fase reversa, con ácido fosfórico diluído como eluyente y detector de índice de refracción. La preparación de la muestra se realiza diluyendo, filtrando y pasando a través de una precolumna rellena con fase reversa. Así se separan los ácidos quínico, málico y cítrico presentes en el zumo de arándano.

Droz y Tanner (1982) preparan la muestra con precolumna cambiadora de cationes y separan y cuantifican los ácidos de zumos de fruta y vinos con una columna C-18 de fase reversa.

Flak y Pluhar (1983) determinan los ácidos del vino mediante una disposición especial de las columnas, una precolumna rellena con fase reversa C-18, y una unidad de compresión radial con una columna analítica también rellena con fase reversa C-18. El tiempo de desarrollo del cromatograma es de unos 15 minutos.

Yasek (1985) emplea un sistema mixto de dos columnas, una rellena con fase reversa C-18 y otra con Polypore H. La separación isocrática tiene lugar con agua y ácido sulfúrico para ajustar el pH a 2,2. La detección se realiza mediante el índice de refracción.

Polo y col. (1986) hacen pasar las muestras de vino a través de una columna rellena con resina fuertemente catiónica para purificarlas. La cromatografía tiene lugar mediante columna de fase reversa C-18 y la detección se realiza a 210 nm, en condiciones similares a las empleadas por Tusseau y Benoit (1987), aunque estos autores proponen una preparación de la muestra más simple, con cartuchos de Sep-Pack C18.

Un estudio sobre la retención de los ácidos en distintas fases estacionarias es llevado a cabo por Lee y Lord (1987), encontrando que la mayor retención se produce por materiales parcialmente sulfonados y no por fases reversas más hidrofóbicas. El material seleccionado como fase permite la separación en menos de cinco minutos.

Mentasti y col. (1985) ponen a punto un método con derivatización de los ácidos con bromuro de fenacilo y cromatografía en fase reversa. La longitud de onda seleccionada para la detección de los ésteres es de 254 nm. Este método es aplicable al vino, cerveza, zumos de frutas y bebidas refrescantes.

Caccamo y col. (1986) modifican el método anterior para evitar errores en la derivatización de los ácidos policarboxílicos, especialmente el ácido cítrico. Para ello, tamponan la mezcla de reacción a pH 6,8.

Una alternativa consiste en formar los derivados de p-nitrobencilo, como proponen Badouz y Pratz (1986) y

analizar estos derivados sobre fase reversa, con detección a 265 nm.

2.6. COMPONENTES MINERALES

2.6.1. ANIONES MINERALES

2.6.1.1. FOSFATOS

La OIV (1969) propone un método que consiste en precipitar el fosfato tricérico con un exceso de cloruro cérico en la solución de las cenizas del vino, llevar a pH 4.6 y valorar la acidez liberada con hidróxido sódico.

Como método gravimétrico, la OIV (1969) propone la precipitación del fosfato como fosfomolibdato de quinoleína, procedimiento que también recogen Ribereau-Gayon y col. (1982).

Entre los métodos colorimétricos o espectrofotométricos se encuentra el método oficial para ensayos rápidos de la OIV (1969) basado en la reacción del fosfato con el reactivo vanadomolíbdico, sobre la solución clorhídrica de las cenizas del vino. Este método, aplicado por Maynar y col. (1978) y Saari y Paaso (1980), es decrito asimismo por Ribereau-Gayon y col. (1982) y la AOAC (1984).

Los métodos oficiales de la OIV (1969) y de España (Ministerio de Sanidad y Consumo, 1985) se basan en la precipitación del fosfomolibdato amónico, que se solubiliza en un exceso de solución valorada de sosa, titulándose este exceso con acido clorhídrico.

Amerine y Ough (1980) proponen la reacción del fosfato con el ácido molibdatoaminonaftosulfónico.

La determinación de microcantidades de fosfato en vinos ha sido llevada a cabo por Sánchez-Pedreño y col. (1983) mediante la formación de un compuesto de asociación iónica entre el anión fosfomolibdato y la fenosafranina, extraíble por la metilisobutilcetona y lectura espectrofotométrica de la capa orgánica.

La fluorescencia de rayos X con inducción de protones ha sido aplicada por Zee y col. (1983).

Pérez-Ruiz y col. (1984) utilizan la inhibición que provoca el anión fosfato sobre la reacción de decoloración de la acridina y del amarillo de acridina al ser iluminados por luz de longitud de onda más corta de 360 nm.

Chow y Gump (1987) aplican la espectrofotometría de absorción atómica con una lámpara de cátodo hueco de fósforo o valorando el molibdeno previamente complejado con el fósforo del vino.

2.6.1.2. CLORUROS

Los métodos químicos se basan en su valoración con nitrato de plata y detección del punto final visual o potenciométricamente con electrodo de Ag/ClAg.
Es el caso de los métodos oficiales de la OIV(1969), que, al igual que los españoles (Ministerio de Sanidad y Consumo, 1985), proponen una valoración directa sobre el vino o sobre la solución obtenida tras hacer pasar el vino a través de resinas cambiadoras de aniones.

González-Pérez y col. (1978) emplean un método espectrofotométrico basado en la formación de cloruro de cromilo y su extracción con tetracloruro de carbono, comparándolo con un método argentométrico.

Amerine y Ough (1980) recogen, además, una variante consistente en medir la plata residual mediante espectrofotometría de absorción atómica.

Bernal y col. (1983) e Interesse y col. (1987) determinan los cloruros mediante electrodo iónico específico.

Zee y col. (1983) aplican la fluorescencia de rayos X con inducción de protones al análisis de cloruros y otros elementos en vinos.

La AOAC (1984) propone, entre otros, un método gravimétrico con pesada del precipitado de cloruro de plata.

2.6.2. CATIONES

2.6.2.1. SODIO Y POTASIO

Los métodos para su valoración se pueden agrupar en químicos, electrométricos e instrumentales.

Los métodos químicos son los más antiguos y se basan en la precipitación del bitartrato potásico, procedimiento empleado por numerosos autores hasta la década de los 50 (Amerine, 1958).

Ribereau-Gayon y Peynaud (1962) describen otras dos técnicas para la determinación del potasio en el vino por vía química. Una de ellas consiste en precipitar el perclorato potásico en medio alcohólico en presencia de un exceso de ácido perclórico, con destrucción previa de la materia orgánica. La valoración del precipitado se puede realizar gravimétricamente o por volumetría con nitrato de plata de los cloruros formados.
El otro método descrito emplea el tetrafenilborato y permite la precipitación selectiva del potasio, que se valora por gravimetría o volumetría, teniendo como ventaja el ser muy rápido y específico, además de poder trabajar sobre el vino directamente. Este método es oficial de la OIV (1969), como método de referencia, proponiendo este organismo como método usual la precipitación del tartrato ácido de potasio y valoración por acidimetría una vez solubilizado.

La valoración del sodio por procedimientos químicos es difícil, ya que no da ningún compuesto lo suficientemente insoluble.
El método más usado en su momento consiste en separar el sodio en forma de sal compleja, acetato triple de magnesio, sodio y uranilo, tal como describen Amerine (1958) y Ribereau-Gayon y Peynaud (1962).

Entre los métodos electrométricos, Amerine y Ough (1980) recogen la determinación de sodio mediante un electrodo selectivo, utilizando el procedimiento de las adiciones estándar.

Dentro de las técnicas instrumentales se puede distinguir:

- Espectrofotometría de emisión atómica

Es la técnica más utilizada. En el caso del sodio se impuso rápidamente debido a las dificultades que presentaban los métodos químicos.
En la mayoría de los casos sólo se necesita una dilución del vino para efectuar el análisis, sin salir del rango lineal del espectrofotómetro.

Es la técnica propuesta por la OIV (1969), Maynar y col. (1978), Amerine y Ough (1980), Gallego y col. (1981), Ough y col. (1982), Falcón y col. (1983), las Comunidades Europeas (1982), la AOAC (1984), el Ministerio de Sanidad y Consumo (1985), Climent y col. (1986 y 1987), Vidal y col. (1986), Fernández-Pereira (1987) y Larrechi y col. (1987)

- Espectrofotometría de absorción atómica

Se emplea mucho menos que la anterior en el análisis del sodio y del potasio, aunque autores como García-Olmedo y col. (1977) la eligen por su mayor sensibilidad y menores interferencias.

Saari y Paaso (1980) mineralizan y disuelven las cenizas en ácido clorhídrico-perclórico, aplicando esta técnica al análisis de los minerales de distintos alimentos.

Amerine y Ough (1980) aclaran que es la técnica de elección en Estados Unidos, frente a la fotometría de llama, más usual en Europa.

Noirfalisse y Collinge (1982) aplican la espectrofotometría de absorción atómica a la determinación de los cationes, entre ellos el sodio y el potasio, en vinos europeos.

- Espectroscopía de emisión atómica de plasma con acoplamiento inductivo

Aplicada por Interesse y col. (1985) para analizar el contenido mineral de los vinos del sur de Italia

- Activación por neutrones

Requiere un reactor nuclear y ha sido aplicada, entre

otros, por Grimanis y col. (1981) en vinos griegos.

2.6.2.2. CALCIO Y MAGNESIO

Considerando los métodos químicos, Ribereau-Gayon y Peynaud (1962) describen un procedimiento para precipitar el calcio como oxalato, desde el vino directamente o desde las cenizas, así como la modificación de Bonastre que separa el calcio y demás cationes mediante resinas cambiadores de cationes, precipitando el calcio en el eluato.

La valoración química del magnesio se realiza en el filtrado de la determinación del calcio (separado el precipitado de oxalato cálcico), precipitando el magnesio como fosfato amónico magnésico. La eliminación previa del calcio se puede evitar partiendo de las cenizas del vino disueltas en ácido clorhídrico y añadiendo citrato amònico, que impide la precipitación del calcio antes de la adición del fosfato (Ribereau-Gayon y Peynaud, 1962).

Un método sencillo con buenos resultados es el que describen Ribereau-Gayon y col. (1982), basado en que a pH 11 la ortocresolftaleína complexona (OCPC) da una coloración roja con el calcio. La interferencia del magnesio se elimina formando un complejo de éste con la 8-hidroxiquinolina. El color de los vinos tintos puede originar problemas que se evitan diluyendo el vino 1/100.

La complexometría es uno de los procedimientos más utilizados. Bonastre (citado por Ribereau-Gayon y Peynaud, 1962) pasa la solución de cenizas del vino a través de resinas cambiadoras para evitar la interferencia de los metales pesados. El líquido eluído se lleva a pH alcalino y se valora con complexona III en presencia de murexida. La valoración de los alcalinotérreos totales se realiza sobre otra porción del líquido, llevando a pH 10 y valorando con complexona III en presencia de negro de eriocromo T. La diferencia de volúmenes gastados en ambas valoraciones corresponde al magnesio.

La OIV (1969) propone como método oficial la complexometría sobre la solución nítrica o clorhídrica de las cenizas del vino.

Courtoissier (1977) estudia la valoración complexométrica del calcio sólo y en presencia de magnesio, utilizando dos agentes complejantes, el ácido etilenglicol, bis amino-2- óxido de etilo, N,N' tetracético (EGTA) y el ácido etilendiaminotetracético (EDTA).

Maynar y col. (1978) aplican la complexometría para la determinación del calcio y magnesio en vinos de Tierra de Barros (Badajoz).

La AOAC (1984) no propone ningún método en vinos. Para la determinación del calcio en cervezas existen dos métodos complexométricos: uno lo valora por diferencia entre los volúmenes de complexona gastados para el

total del calcio y del magnesio, empleando negro de eriocromo T como indicador y el otro método valora el calcio directamente con calceína como indicador.

Los métodos oficiales españoles del Ministerio de Sanidad y Consumo (1985) se fundan también en la complexometría, aunque en este caso se añade un exceso de complexona que se valora después con cloruro cálcico o magnésico según el catión a determinar.

Una amplia y completa revisión, de las técnicas instrumentales para la valoración del calcio y del magnesio fue realizada por Baluja y col. (1983), incluyendo métodos electroquímicos (polarografía, electrodos iónicos específicos), radioquímicos, como la activación por neutrones (NAA), y espectroscópicos (especrofotométría de absorción visible, fluorimetría, espectroscopía de masas, fluorescencia de rayos X, absorción atómica, plasmas acoplados inductivamente, etc).

A continuación se exponen brevemente aquellos métodos que han sido más utilizados en los últimos años en el análisis concreto de vinos.

- Espectrofotometría de absorción atómica

Ough y col. (1979) y Climent y col. (1987) diluyen el vino adecuadamente con óxido de lantano para evitar interferencias.

Entre los autores que analizan el vino directamente o

una dilución simple en agua se pueden mencionar Amerine y Ough (1980), Yan y col. (1985), Vidal y col. (1986), Larrechi y col. (1987) y Fernández-Pereira y col. (1987).

Interesse y col. (1985) obtienen las cenizas del vino para la determinación del calcio y magnesio mediante esta técnica.

- Emisión de rayos X de partículas inducidas y fluorescencia de rayos X

Estas técnicass permiten la determinación simultánea de elementos minerales en un pequeño volumen de muestra sin necesidad de tratamiento alguno (Zee y col., 1983).

- Cromatografía iónica

Yan y Schwedt (1985) y Yan y col. (1985) emplean una columna cambiadora de cationes fuertemente ácida, consiguiendo una elución selectiva mediante el uso de fases móviles ácidas adecuadas. La detección de los cationes se realiza espectrofotométricamente tras derivatización.

2.6.2.3. HIERRO Y MANGANESO

Los métodos colorimétricos, en el caso del hierro, se basan en la reacción de este catión con reactivos específicos para originar un color. Los métodos más antiguos miden este color a simple vista, comparándolo

con una escala patrón.

Amerine (1958) y Ribereau-Gayon y Peynaud (1962) recopilan los principalmente utilizados, entre ellos el método del sulfocianuro o tiocianato, muy sencillo, que puede utilizarse bien directamente sobre el vino o sobre sus cenizas, empleado por Bravo y Bellanato (1973), y que es la base del método oficial español del Ministerio de Sanidad y Consumo (1985).

Otros métodos clásicos utilizan como reactivo la ortofenantrolina, tras mineralización o directamente sobre el vino, entre ellos el método oficial de la OIV (1969) y de las Comunidades Europeas (1982).

García-Vargas y col. (1982) desarrollan un método con extracción del hierro con piridin-2-acetaldehído saliciloilhidrazona (PASH) en cloroformo y lectura de la absorbancia a 640 nm.

Pérez-Ruiz y col. (1984) estudian la fotoxidación de la acridina y del amarillo de acridina por el oxígeno, encontrando que la reacción es fuertemente acelerada por pequeñas cantidades de hierro, lo cual se puede aplicar en la determinación de microcantidades de este catión.

El método colorimétrico propuesto por la AOAC (1984) emplea como reactivo una solución de 2,4,6-tripiridil-s-triazina (TPTZ) con lectura del color a 593 nm.

Los métodos clásicos para la determinación del

manganeso se basan en la oxidación del ión manganoso a permanganato y medida del color específico desarrollado. Ribereau-Gayon y Peynaud (1962) describen procedimientos con este principio, partiendo de las cenizas del vino. El método oficial de la OIV (1969) también lo utiliza.

El efecto catalítico del manganeso sobre la oxidación de la 2-hidroxinaftaldehído tiosemicarbazona (HNTS) por el agua oxigenada es aprovechado por Pérez-Bendito y col. (1984) para desarrollar un método espectrofotométrico cinético para la determinación del manganeso.

Entre las técnicas instrumentales, cabe considerar:

- Espectrofotometría de absorción atómica

Es la técnica más empleada hoy en día, aplicada bien directamente sobre el vino (Amerine y Ough, 1980; Viader, 1981; Falcón y col., 1983; Vidal y col., 1986; Climent y col., 1986 y 1987), bien sobre una dilución adecuada del mismo (Arroyo, 1982; AOAC, 1984; Larrechi, 1987), o previa mineralización, habitualmente por vía húmeda, combinando distintos oxidantes (Gallego y col., 1981; Cela y col., 1983; Fernández-Pereira y col., 1987; Ureña y col., 1987).

- Espectroscopía de emisión atómica de plasma con acoplamiento inductivo

Utilizada por Interesse y col. (1984) para la

determinación de numerosos elementos minerales en vinos italianos, tanto los más abundantes, con concentraciones por encima de 1 mg/l, entre ellos hierro y manganeso, como los elementos traza, por debajo de 0.10 mg/l.

- Fluorescencia de rayos X con inducción de protones (IX)

Aplicada por Noble y col. (1976) en vinos californianos.

- Activación por neutrones

Aplicada por Grimanis y col. (1981) en vinos griegos.

- Cromatografía iónica

Yan y Schwedt (1985) y Yan y col. (1985) consiguen, mediante esta técnica, la separación y determinación de varios elementos metálicos de forma simultánea.

2.6.3. MILIEQUIVALENTES CATIONICOS TOTALES

El paso del vino a través de un intercambiador de cationes permite conocer la suma, en miliequivalentes, del total de los cationes presentes en el vino, ya que la acidez de la solución aumentará proporcionalmente al contenido en cationes.

Charro y col. (1975) y Lage (1979) aplican este método

en aguas, valorando en retorno con ácido clorhídrico, el exceso de sosa añadido para neutralizar la acidez de la solución eluída de las resinas.

Ribereau-Gayon y col. (1982) proponen utilizar 10 ml de vino recogiendo 30 ml de eluato, y valoración de la acidez con sosa.

2.7. COMPONENTES VOLATILES MAYORITARIOS

2.7.1. ACETALDEHIDO

La OIV (1969) recoge el método de Rebelein con decoloración del vino y determinación del acetaldehído por el color desarrollado con el nitroprusiato y la piperidina.

Ribereau-Gayon y col. (1982) proponen el método de Jaulmes y Hamelle, basado en la separación del acetaldehído por destilación, formación de la combinación bisulfítica con sulfito y valoración del sulfito que se va liberando con yodo. Este método es oficial de la AOAC (1984) en vinos y bebidas destiladas y está propuesto por el CICC (Ministerio de Sanidad, 1985) para determinar aldehídos en ron, mientras que en alcoholes rectificados propone el clorhidrato de rosanilina como reactivo de valoración de los aldehídos.

2.7.2. METANOL

Los métodos tradicionales para la determinación del metanol se basan en su oxidación a formaldehído y posterior valoración colorimétrica de esta sustancia. La oxidación se lleva a cabo normalmente con permanganato potásico en medio sulfúrico o fosfórico. Para la reacción coloreada se puede utilizar el reactivo de Schiff o el ácido cromotrópico (Ribereau-Gayon y col., 1982).
La reacción del formaldehído con el reactivo de Schiff da un color violeta-púrpura, que se puede determinar colorimétrica o espectrofotométricamente.
El procedimiento que emplea el ácido cromotrópico es la base del método usual oficial de la OIV (1969) y del español (Ministerio de Sanidad y Consumo, 1985), a pesar de ser laborioso y poco reproducible.

2.7.3. ETANOL

Su valoración, con un elevado grado de exactitud, interesa fundamentalmente por su importancia económica.

Los métodos analíticos para su valoración individual se pueden agrupar en químicos, físicos y enzimáticos.

Los métodos químicos, considerados por algunos autores como los más precisos, se basan en la oxidación del etanol a ácido acético mediante dicromato o permanganato potásico. Son muchos los métodos que utilizan la oxidación crómica, valorando el exceso de

reactivo oxidante con sales ferrosas, por yodometría o mediante indicadores redox (Casares y González, 1953; Amerine, 1954; Winton y Winton, 1958; Ribereau-Gayon y Peynaud, 1962; Casares, 1967; Hart y Fischer, 1971; Amerine y Ough, 1980; las Comunidades Europeas, 1982 y la AOAC, 1984).

Los métodos físicos más utilizados se basan en la medida de la densidad, del índice de refracción y de la temperatura de ebullición.

Los métodos por medida de la densidad requieren la destilación previa del vino para la separación del etanol. En el destilado, la densidad se puede determinar areométricamente, tal y como recogen Amerine (1954), Winton y Winton (1958), Casares (1967), la OIV (1969), Vogt (1971), Amerine y Ough, (1980), Ribereau-Gayon y col. (1982), las Comunidades Europeas (1982) y la AOAC (1984). Es además método oficial de análisis en España (Ministerio de Sanidad y Consumo, 1985).
También mediante la balanza de Mohr-Westphal, tal y como describen Casares y González (1953), Vogt (1971) y Montes (1981).

La determinación picnométrica de la densidad en el destilado es mencionada por Amerine (1954), los métodos oficiales de la OIV (1969), Vogt (1971), Hart y Fischer (1971), Montes (1981), la AOAC (1984) y el Ministerio de Sanidad y Consumo (1985).

El procedimiento refractométrico es rápido, aunque no muy preciso. Los autores que lo consideran son, entre

otros, Amerine (1954), Winton y Winton (1958), Hart y Fischer (1971), Amerine y Ough (1980), Montes (1981) y la AOAC (1984).

Para medidas rápidas de rutina, donde no se requiere gran precisión, el método de elección en muchos casos es el ebullométrico, basado en la relación existente entre las temperaturas de ebullición del vino y del agua destilada, y el contenido alcohólico del vino. La descripción de este método se encuentra en los trabajos de Ribereau-Gayon y Peynaud (1962), Vogt (1971), Hart y Fischer (1971), Amerine y Ough (1980), Ribereau-Gayon y col. (1982) y Ortiz (1983).

El método enzimático se basa en la oxidación del etanol en presencia de NAD a acetaldehído, en reacción catalizada por la enzima alcoholdeshidrogenasa y medida del NADH formado mediante espectrofotometría (Boehringer-Mannheim, 1976).

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

2.7.4. ALCOHOLES SUPERIORES

Los métodos químicos empleados en su determinación se basan en la medida espectrofotométrica de la coloración originada por la reacción de condensación de los alcoholes superiores con un compuesto aromático como el p-dimetilaminobenzaldehído en medio ácido (reacción de Komarowsky), citada por Amerine (1954), Ribereau-Gayon y Peynaud (1962) y Amerine y Ough (1980). Con este método se valora el conjunto de los alcoholes superiores. Este procedimiento es uno de los oficiales

de la AOAC (1984) para la determinación de aceite de fúsel en bebidas destiladas.

Otro de los métodos que propone la AOAC (1984) utiliza como reactivo la sal disódica del ácido 4-hidroxibenzaldehído-3-sulfónico, y los resultados se expresan en ambos casos en gramos de aceite de fúsel por 100 litros de bebida.

Amerine (1954) cita también un procedimiento para valorar separadamente el alcohol isopropílico en bebidas alcohólicas, basado en su oxidación a acetona y reacción con clorhidrato de hidroxilamina.

2.7.5. 2-FENILETANOL

Este componente, que en este trabajo se consigue determinar simultáneamente con los demás volátiles mayoritarios por cromatografía de gases, es normalmente analizado por esta técnica, junto a otros componentes minoritarios del aroma del vino, utilizando columnas capilares, como Snyman (1977), Postel y Adam (1985) y Etievant (1987), o previa concentración por varios procedimientos, como la utilización de trampas concentradoras (Noble y col., 1980), la inyección de un extracto orgánico (Mesías y col., 1980, Gassiot y col., 1981, y Suárez y Cabezudo, 1981), o la técnica del espacio de cabeza (Langlois y col., 1984, y Ducruet, 1984).

2.7.6. 2,3-BUTANODIOL

Los métodos más antiguos para la valoración del 2,3-butanodiol se basan en la oxidación a acetoína con bromo, nueva oxidación con cloruro férrico a diacetilo, separación de éste por destilación y valoración mediante la reacción de Lemoigne como níquel-dimetilglioxima. Este método lo utilizan Casares y González (1953), y Barreiro (1954) lo aplica en vinos gallegos. También lo recogen Winton y Winton (1958), y Casares (1967).

Ribereau-Gayon y Peynaud (1962) describen la técnica de Peynaud que separa el 2,3-butanodiol por arrastre en corriente de vapor y valora el acetaldehído mediante una yodometría.

El método oficial de la OIV (1969), que es la base del español (Ministerio de Sanidad y Consumo, 1985) realiza la separación, previa defecación del vino, por extracción con acetona y valora el acetaldehído formado mediante espectrofotometría con medida del color violeta desarrollado por reacción con la piperidina y el nitroprusiato sódico.

Amerine y Ough (1980) describen un método enzimático mediante deshidrogenasas procedentes de Sarcina hansenii, que son capaces de oxidar a los dos isómeros del 2,3-butanodiol a acetoína.

2.7.7. GLICERINA

Su valoración individual puede realizarse por métodos químicos y enzimáticos.

Entre los métodos químicos, Amerine (1954) destaca distintos procedimientos de eliminación de interferencias y, una vez aislada la glicerina, determinación por pesada, por oxidación con dicromato o con ácido peryódico (reacción de Malaprade) a formaldehído, que se valora colorimétricamente con ácido cromotrópico.

Ribereau-Gayon y Peynaud (1962) recogen también distintas técnicas de separación y proponen la oxidación peryódica con valoración volumétrica o colorimétrica del formaldehído.

Casares (1967) utiliza la defecación con hidróxido cálcico, disolución de la glicerina en etanol, purificación y gravimetría.

El método oficial de la OIV (1969), en que se fundamenta el español (Ministerio de Sanidad y Consumo, 1985) está basado en la oxidación peryódica y valoración espectrofotométrica de la reacción del formaldehído con la floroglucina a 480 nm.

La AOAC (1984) propone dos métodos, uno basado en la determinación gravimétrica y otro en la oxidación con dicromato.

La determinación enzimática (Boehringer-Mannheim, 1976) se basa en el empleo de los enzimas glicerokinasa, piruvatokinasa y lactatodeshidrogenasa, con medida del NADH mediante espectrofotometría.

2.7.8. ESTERES

Ribereau-Gayon y Peynaud (1962) describen varias técnicas, destacando el método de Peynaud, con separación de los ésteres por destilación, saponificación alcalina y valoración del exceso de álcali.
La determinación por separado del acetato de etilo sigue el mismo principio, con la precaución de separarlo del ácido acético, destilando a pH 6.5.

La AOAC (1984) propone para valorar los ésteres de bebidas destiladas esta misma técnica, además de un método espectrofotométrico basado en la reacción de los ésteres con la hidroxilamina para dar ácido hidroxámico que reacciona con sales férricas, formando compuestos coloreados. El mismo fundamento tienen los métodos recomendados por el CICC (Ministerio de Sanidad y Consumo, 1985) para la determinación de ésteres en alcoholes rectificados naturales, bebidas alcohólicas y licores.

2.7.9. DETERMINACION GAS-CROMATOGRAFICA DE LOS COMPONENTES VOLATILES MAYORITARIOS

La cromatografía de gases aplicada al vino permite resolver de forma simultánea la determinación de los volátiles mayoritarios del mismo. Esta técnica ha sido, y es, ampliamente utilizada por su rapidez y sencillez en la preparación de la muestra puesto que, en la mayoría de los casos, se inyecta directamente el vino.

Kahn y Blessinger (1972) proponen una columna rellena de glicerol al 2% y 1,2,6-hexanotriol al 2% sobre Gas-Chrom, trabajando en isoterma a 80ºC.

Gisler y Mäkinen (1978) utilizan una columna rellena de trietanolamina al 10% y diglicerina al 2% sobre Chromosorb W/AW con isoterma a 84ºC.

De Smedt y col. (1979) emplean la cromatografía con columna capilar para la separación de numerosos componentes del vino, previa derivatización, entre los que se encuentra el 2,3-butanodiol en sus formas levo y meso.

Da Cunha y Guedes (1979) proponen una columna rellena de Porapak Q con isoterma a 245ºC para determinar la glicerina. Comberbach y Bu'Lock (1982) y Mattyasouvszky (1984) determinan el etanol con esta columna, aunque la temperatura de trabajo es de 200°C. Lage y col. (1988 a) utilizan la misma columna con un programa de temperatura para la determinación de varios componentes volátiles.

Maynar y col. (1980) arrastran los volátiles del vino con una corriente de nitrógeno e inyectan el extracto en dos tipos de columnas, una de Carbowax 20 M al 10% sobre Chromosorb AW-DMCS y otra de Carbowax 400 al 5% y Halcomid M 18 al 1% sobre Chromosorb W/AW. Esta última empleada también por López y León (1983).

Postel y col. (1982) determinan las formas levo y meso del 2,3-butanodiol y la glicerina mediante el uso de una columna rellena de Ucon 550X al 5% sobre Chromosorb G-AW-DMCS y un programa de temperatura, manteniendo 2 minutos a 120ºC y subida a 200ºC a razón de 20ºC/minuto.

Da Cunha y Guedes (1982) cuantifican los alcoholes superiores y los ésteres ligeros en vinos de Porto con una columna rellena de Carbowax 1540 sobre Chromosorb y temperatura programada de 65ºC a 160ºC, mientras que para los ésteres pesados emplean una columna FFAP al 10% sobre Chromosorb.

Caputi y Mooney (1983) realizan un estudio comparativo de tres métodos gas-cromatográficos para optimizar la determinación del etanol. Seleccionan las siguientes fases: Porapak Q, Carbowax 1500 al 0.2% sobre Carbopack C y Carbowax 600 al 3% sobre Chromosorb T, obteniendo resultados satisfactorios con las tres.

Bertuccioli (1982) y la AOAC (1984) aplican una columna de Carbopack C recubierto de un 0.2% de Carbowax 1500.

Shinohara (1984) inyecta directamente el vino en columna de Carbowax 600 para determinar alcoholes superiores, acetaldehído y ésteres mayoritarios. Para la glicerina y el 2,3-butanodiol emplea una columna de Chromosorb 101, método seguido por Aleixandre (1987) en vinos de moscatel de Valencia.

Para alcoholes superiores en bebidas destiladas, la AOAC (1984) propone dos métodos gas-cromatográficos. Uno de ellos utiliza columna de Carbowax 1500 al 23% sobre Chromosorb W e isoterma a 70ºC, y el otro es el propuesto por Kahn y Blessinger en 1972.

El estudio de los alcoholes superiores en ginebras es abordado por Guerra y col. (1987) con una columna de Carbowax 1500 al 15% sobre Chromosorb W e isoterma a 80ºC.

La separación y cuantificación del 2-metil-1-butanol (alcohol amílico ópticamente activo) y del 3-metil-1-butanol (alcohol isoamílico) es resuelta por Torres (1988) mediante el empleo de una columna de Carbopack B recubierta de un 5% de Carbowax 20M.

2.8. ANALISIS DISCRIMINANTE

Castino (1975) aplica a los datos analíticos un procedimiento estadístico para buscar las funciones discriminantes en la diferenciación del Barbera d'Asti y el Freisa d'Asti.

Cantagrel y Carles (1978) consiguen diferenciar entre vinos franceses monovarietales y de distintas edades.

El estudio de distintos métodos estadísticos con fines discriminantes es llevado a cabo por Albano y col. (1978), así como por Kwan y Kowalski (1978), que los aplican a la discriminación de vinos alemanes, Kwan y col. (1979) y Kwan y Kowalski (1980), en vinos de la variedad Pinot Noir de Francia y de Estados Unidos, y Sjöstrom y Kowalski (1979).

Díez y col. (1980) intentan diferenciar los vinos de zonas geográficas próximas mediante la aplicación de un método estadístico sencillo.

Moret y col. (1980), Scarponi y col. (1981 y 1982), y Moret y col. (1984 a, 1984 b, y 1986) realizan un interesante estudio en varias etapas, tanto de los métodos estadísticos, como de las posibilidades de discriminación a partir de la determinación de un gran número de parámetros analíticos, con aplicación a los vinos de Venecia.

Gorostiza y col. (1982) ponen de manifiesto la posibilidad de caracterizar dos poblaciones de vinos (blancos y tintos) y, a partir de ahí, calcular las funciones discriminantes para intentar diferenciar entre vinos tintos genuínos y vinos blancos adicionados de enocianina.

Symonds y Cantagrel (1982) consiguen cierta discriminación entre vinos monovarietales franceses

mediante el análisis exhaustivo de las distintas muestras.

Borszéki y col. (1983) llevan a cabo un estudio del contenido mineral de distintos vinos húngaros con fines discriminantes.

Cabezudo y col. (1983) se basan en un análisis más amplio, incluyendo el empleo de la cromatografía de gases y de la cromatografía líquida de alta eficacia, para la aplicación de un programa discriminante con el fin de resolver problemas tales como la diferenciación entre vinos monovarietales, y entre vinos tintos genuinos y blancos adicionados de enocianina.

Medina y Van Zeller (1984) aplican el análisis discriminante a vinos procedentes de tres regiones de Francia.

El estudio de algunas reglas enológicas permite a Martin y col. (1985) encontrar las más significativas para diferenciar vinos españoles según su origen geográfico.

USC UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

3. Parte experimental

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

3.1. DETERMINACION DEL pH

Método propuesto por la AOAC (1984).

3.1.1. Fundamento

Medida del potencial eléctrico creado en la membrana de un electrodo de vidrio, que es función de la actividad de los iones hidrógeno a ambos lados de la membrana, usando como referencia un electrodo de calomelanos.

3.1.2. Material y aparatos

- Potenciómetro METROM-HERISAU E-353-B.

- Electrodo combinado de vidrio CRISON Referencia 104023311.

- Agitador magnético.

- Material de uso corriente en laboratorio.

3.2.3. Procedimiento

Introducir el electrodo en la muestra de vino y leer directamente el valor del pH en la escala, teniendo en cuenta la temperatura.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

3.2. DETERMINACION DEL EXTRACTO SECO TOTAL

Método directo propuesto por la AOAC (1984).

3.2.1. Fundamento

El extracto seco total o materias secas totales es el conjunto de todas las sustancias que, en condiciones físicas determinadas, no se volatilizan. Estas condiciones físicas deben fijarse de tal modo que las sustancias componentes de este extracto sufran el mínimo de alteración.

3.2.2. Material y aparatos

- Baño SELECTA P Precis-Term modelo 141.
- Estufa de desecación HERAUS T340.
- Balanza analítica SALTER electroscale AB 180.
- Cápsulas de porcelana.
- Desecador.

3.2.3. Procedimiento

Colocar las cápsulas, previamente desecadas y taradas, con 20 ml de vino en el baño a 100°C. Dejar evaporar hasta consistencia siruposa. Llevar a la estufa a 105°C

durante dos horas y media. Dejar enfriar en desecador. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, pesar.

3.2.4. Cálculos

Expresar el extracto seco total en g/l.

$$\text{Extracto seco total} = (P'-P)\ 50\ g/l$$

siendo:

P': Peso en gramos de la cápsula con el extracto seco
P : Peso en gramos de la cápsula vacía

3.2.5. Precisión

Se realizan 6 ensayos sobre una misma muestra, con los resultados que se exponen en la tabla 8.

3.3. DETERMINACION DE CENIZAS

3.3.1. Fundamento

Consiste en determinar el conjunto de los productos de incineración del resíduo de la evaporación de un volumen conocido de vino, realizada de tal forma que se puedan obtener todos los cationes (excepto el amonio) en forma de carbonatos y otras sales minerales anhidras.

Tabla 8

Extracto seco total. Estudio de la precisión

nº ensayo	g/l
1	21.8
2	21.7
3	21.4
4	21.7
5	21.6
6	21.7
$\overline{X}$	21.6
S_{n-1}	0.138
Cv%	0.64

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

3.3.2. Material y aparatos

- horno eléctrico HERAUS modelo KR 170.
- Baño SELECTA Precis-Term modelo 141.
- Baño de arena sobre platina calefactora.
- Desecador.
- Lámpara de infrarrojo.
- Cápsulas de porcelana.
- Balanza analítica SALTER electroscale AB 180.

3.3.3. Procedimiento

Una vez obtenido el extracto seco, se somete a calefacción sobre baño de arena, ayudado con lámpara de infrarrojo hasta total carbonización. Cuando cesa la emisión de humos, se llevan las cápsulas al horno eléctrico regulado a 525ºC con aireación contínua, obteniéndose cenizas blancas. Se enfrían las cápsulas en desecador y se pesan las cenizas.

3.3.4. Cálculos

Se expresa el contenido en cenizas en g/l.

Cenizas= 50x(P'-P)

siendo:

P: peso en gramos de la cápsula vacía.
P': peso en gramos de la cápsula con cenizas.

3.3.5. Precisión

Se estudia sometiendo una misma muestra a 10 determinaciones, con los resultados que se expresan en la tabla 9.

3.4. DETERMINACION DE LA ALCALINIDAD DE LAS CENIZAS

Modificación del Método Oficial español (Ministerio de Sanidad y Consumo, 1985).

3.4.1. Fundamento

La valoración se basa en la volumetría con ácido sulfúrico, valorando en retorno después de disolver en el mismo las cenizas del vino, hasta pH 4.4.

3.4.2. Material y aparatos

- Valorador combinado METROHM-HERISAU compuesto de:

Tabla 9

Cenizas. Estudio de la precisión

nº ensayo	g/l
1	1.59
2	1.56
3	1.56
4	1.57
5	1.59
6	1.58
7	1.59
8	1.57
9	1.56
10	1.59
$\overline{X}$	1.58
Sn-1	0.013
Cv%	0.86

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Potenciómetro E 353 B
Impulsomat E 473
Dosimat E 473
Soporte de valoración E 424

- Electrodo de vidrio combinado CRISON referencia 104023311.

- Cápsulas de porcelana.

- Desecador.

- Agitador magnético.

- Varillas de vidrio y otro material de uso corriente en laboratorio.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

3.4.3. Reactivos

- Acido sulfúrico 0.1 N

- Hidróxido sódico 0.1 N

3.4.4. Procedimiento

Obtener las cenizas de 20 ml de vino según el procedimiento descrito, disolver y arrastrar a un vaso de precipitados de 50 ml con 20 ml de ácido sulfúrico 0.1 N. Añadir hidróxido sódico 0.1 N hasta alcanzar pH 4.4.

3.4.5. Cálculos

La alcalinidad de las cenizas se expresa en miliequivalentes por litro.

$$(20-V)x5 = meq/l$$

siendo:

V: Volumen en ml de solución de hidróxido sódico 0.1 N exacta.

3.4.6. Precisión

Se estudia sometiendo a una misma muestra a 6 determinaciones, con los resultados que se reflejan en la tabla 10.

DETERMINACION DE ACIDOS ORGANICOS MEDIANTE CROMATOGRAFIA LIQUIDA DE ALTA EFICACIA (CLAE)

3.5.1. Fundamento

Se determinan simultáneamente los principales ácidos orgánicos presentes en el vino mediante su separación cromatográfica.

Tabla 10

Alcalinidad de las cenizas. Estudio de la precisión

nº ensayo	meq/l
1	15.9
2	16.3
3	15.6
4	15.4
5	15.9
6	16.1
$\overline{X}$	15.9
Sn-1	0.326
Cv%	2.06

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

3.5.2. Material y aparatos

- Cromatógrafo de líquidos de alta eficacia SPECTRA-PHYSICS modelo SP8750 XR equipado con una bomba SP8700 XR y bucle de inyección de 5 µl.

- Detector de UV/VIS SPECTRA-PHYSICS modelo SP4290.

- Columna en fase reversa Spherisorb C-8 con tamaño de partícula de 5 µm, de 250x4.6 mm (SUGELABOR).

- Microjeringa HAMILTON 702 de 25 µl.

- Integrador SPECTRA-PHYSICS modelo SP4290.

- Equipo de filtración MILLIPORE de 13 mm Nº XX3001200.

- Material de uso corriente en laboratorio.

3.5.3. Reactivos

- Resina de intercambio aniónico Dowex 2 (FLUKA).

- Membrana de filtración de 0.22 µm (MILLIPORE).

- Hidróxido sódico 1 N.

- Cloruro sódico al 5%(P/V).

- Acido sulfúrico concentrado.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

- Patrones de ácidos orgánicos con los que se preparan soluciones patrón de:

Acido tartárico.....4 g/l
Acido málico.....2 g/l
Acido láctico.....1 g/l
Acido acético.....1 g/l
Acido cítrico.....1 g/l
Acido succínico.....1 g/l

- Fase móvil: agua de grado CLAE llevada a pH 2.2 con ácido sulfúrico cocentrado.

- Gas: helio

Todos los reactivos son de pureza suficiente para CLAE.

3.5.4. Preparación de los patrones de ácidos orgánicos

Se realizan diluciones, tomando 20 ml de cada una de las soluciones de los ácidos individuales, y llevando a 50 ml con cloruro sódico al 5%(P/V).
Una vez identificados los ácidos, se prepara una mezcla patrón con todos ellos, a los mismos niveles de concentración de los patrones individuales. 20 ml de esta solución se llevan a 50 ml con cloruro sódico al 5% (P/V).

3.5.5. Estudio de recuperación de los ácidos orgánicos

Se estudia la recuperación de los ácidos tras su paso a

través de la resina de intercambio aniónico. Para ello se alcalinizan 20 ml de solución de ácidos orgánicos hasta pH 10 con hidróxido sódico 1 N para garantizar la formación de las sales correspondientes de los ácidos, y a continuación se pasa a través de la resina básica Dowex 2. Los ácidos retenidos se eluyen con 40 ml de cloruro sódico al 5 % (P/V), se acidifica a pH 3.0 con ácido sulfúrico y se enrasa a 50 ml con cloruro sódico al 5 % (P/V). Una vez realizada la dilución se filtra a través de membrana de 0.22 um. Se comparan los resultados obtenidos al cromatografiar la solución de ácidos directamente y tras sufrir el tratamiento anterior. Los porcentajes de recuperación se exponen en la tabla 11.

3.5.6. Preparación de la muestra

Se alcalinizan 20 ml de vino hasta pH 10 con hidróxido sódico 1 N para garantizar la formación de las sales correspondientes de los ácidos y, a continuación, se pasa a través de la resina básica Dowex 2. Los ácidos retenidos se eluyen con 40 ml de cloruro sódico al 5%(P/V), se acidifica a pH 3.0 con ácido sulfúrico y se enrasa a 50 ml con cloruro sódico al 5%(P/V). Una vez realizada la dilución se filtra a través de membrana de 0.22 um.

3.5.7. Condiciones de trabajo

La elución de los componentes de la muestra a través de la columna de separación cromatográfica se realiza en condiciones isocráticas, manteniendo el flujo de fase

Tabla 11.

Porcentajes de recuperación de los ácidos orgánicos

	tartárico	málico	láctico	acético	cítrico	succínico
1	100.0	90.3	114.0	83.1	92.0	90.7
2	93.5	92.8	106.2	88.5	95.3	87.0
3	94.9	86.1	114.2	88.8	87.8	90.6
4	96.3	90.4	112.2	87.7	90.0	87.2
5	97.5	86.9	104.7	86.0	87.2	91.0
6	91.7	88.7	113.7	87.0	90.7	88.5
n	6	6	6	6	6	6
X	95.6	89.2	110.8	86.8	90.5	89.2
Sn-1	2.95	2.48	4.25	2.10	2.96	1.83
Cv%	3.1	2.8	3.8	2.4	3.3	2.0

móvil a 1 ml por minuto, con una presión de aproximadamente 100 bar. La detección se lleva a cabo en el UV a 214 nm.

3.5.8. Procedimiento

Se inyectan 5 ul de cada una de las soluciones de muestra en las condiciones de trabajo descritas. El desarrollo del cromatograma dura unos 15 minutos, debido a la aparición de picos no identificados a tiempos de retención superiores a los de los ácidos.

3.5.9. Precisión

Su estudio se lleva a cabo inyectando 6 veces una muestra. Debido a la baja concentración de ácido láctico encontrada, la precisión del método se estudia en este caso inyectando 6 veces otra muestra con mayor concentración de este ácido. En la tabla 12 se ofrecen conjuntamente los resultados encontrados.

3.6. DETERMINACION DE FOSFATOS

Modificación del método rápido propuesto por la OIV (1969).

3.6.1. Fundamento

Valoración espectrofotométrica de la coloración produ-

Tabla 12

Acidos orgánicos. Estudio de la precisión

	tartárico	málico	láctico	acético	cítrico	succínico
	2.38	2.08	8.76	0.26	0.23	0.40
	2.37	2.06	8.88	0.27	0.24	0.41
	2.48	2.09	7.92	0.30	0.20	0.42
	2.65	2.19	8.17	0.29	0.22	0.40
	2.59	2.13	8.81	0.34	0.20	0.41
	2.37	2.02	8.54	0.33	0.21	0.40
n	6	6	6	6	6	6
X	2.47	2.09	8.51	0.32	0.22	0.41
S_{n-1}	0.122	0.059	0.398	0.034	0.016	0.008
Cv%	4.95	2.81	4.56	10.7	7.27	1.95

cida por la reacción de los fosfatos del vino con el reactivo molibdato-vanadato amónico, con formación de un heteropoliácido complejo.

3.6.2. Material y aparatos

- Espectrofotómetro de doble haz ultravioleta-visible HITACHI modelo 100-60.

- Registrador HITACHI 561

- Cubetas de vidrio apareadas.

- Material de uso corriente en laboratorio.

3.6.3. Reactivos

- Solución madre de fosfatos (Fosfato monopotásico) de 10 g/l expresado en ión fosfato. Para ello se pesan 2.8545 g de fosfato monopotásico y se llevan a 200 ml con agua destilada. 1 ml de esta solución contiene 10 mg de ión fosfato.

- Solución de trabajo de fosfato monopotásico de 1 g/l expresado en ión fosfato: se toman 100 ml de la solución madre y se llevan a 1 litro con agua destilada. 1 ml de esta solución contiene 1 mg de ión fosfato.

- Reactivo de molibdato-vanadato amónico: se disuelven 60 g de molibdato amónico hidratado con 4 moléculas de agua en 900 ml de agua destilada caliente, se enfría y

se lleva a 1 litro. Se disuelven 1.5 g de metavanadato amónico en 690 ml de agua destilada caliente, se añaden 300 ml de ácido nítrico, se enfría y se diluye a 1 litro. Se mezclan cuidadosamente ambas soluciones agitando. Este reactivo es estable indefinidamente en frasco de polietileno, pero en frasco de vidrio aparece, con el tiempo, un precipitado, debiéndose rechazar en este caso.

3.6.4. Procedimiento

3.6.4.1. Recta de calibrado

Se construye una escala con patrones de fosfato de 10, 15, 20, 25 y 30 mg/l, para lo cual se toman 1, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 ml de solución de trabajo en matraces aforados de 100 ml. Se agregan 10 ml de reactivo y se enrasan a 100 ml con agua destilada. Se dejan 10 minutos en reposo y se lee su absorbancia a 404.7 nm frente a un blanco de agua destilada.
Los datos que se presentan a continuación corresponden a la media de los valores encontrados para 6 escalas, con un coeficiente de variación de 1.19% para la pendiente de las rectas.

	Concentración (mg/l)	Absorbancia a 404.7 nm
Patrón 1	10	0.237
Patrón 2	15	0.352
Patrón 3	20	0.465
Patrón 4	25	0 581
Patrón 5	30	0.688

$$y = 44.2\ x - 0.53$$
$$r = 0.9999$$

siendo:

y: concentración en mg/l de ión fosfato.
x: absorbancia.

3.6.4.2. Determinación

Se toman 5 ml de vino problema en matraz aforado de 100 ml, se añaden 10 ml de reactivo de molibdato-vanadato y se enrasa a 100 ml. Agitar y efectuar la lectura de la absorbancia a 404.7 nm, frente al propio vino diluído 1/20, al cabo de 10 minutos.

3.6.5. Cálculos

Sustituir el valor de la absorbancia obtenido en la recta de calibrado construída con los patrones en agua destilada, teniendo en cuenta la dilución el vino. Expresar la concentración de fosfatos en mg/l de ión fosfato.

3.6.6. Precisión

Se evalúa mediante 12 determinanciones sobre una misma muestra de vino. Los resultados se recogen en la tabla 13.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Tabla 13

Fosfatos. Estudio de la precisión

nº ensayo	mg/l
1	259
2	253
3	256
4	259
5	260
6	254
7	260
8	260
9	254
10	251
11	257
12	256
$\overline{X}$	256
S_{n-1}	3.09
$Cv\%$	1.20

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

3.7. DETERMINACION DE CLORUROS

Modificación del Método oficial español (Ministerio de Sanidad y Consumo, 1985).

3.7.1. Fundamento

Determinación directa de los cloruros del vino mediante potenciometría, valorando con nitrato de plata hasta el punto de equivalencia, empleando un electrodo de plata maciza y uno de calomelanos como electrodo de referencia.

3.7.2. Material y aparatos

- Valorador combinado 30 METROHM-HERISAU compuesto de:
  Potenciómetro E 353B
  Impulsomat E 473
  Dosimat E 415
  Soporte de valoración E 424

- Electrodo de plata maciza METROHM EA 242

- Electrodo de calomelanos RADIOMETER K 401

- Material de uso corriente en laboratorio

3.7.3. Reactivos

- Solución patrón de cloruros: se prepara una solución

de cloruro sódico 0.01 N, para lo cual se toman 0.5845 g de cloruro sódico previamente desecado y se disuelven en agua destilada, enrasando a 1 litro.

- Solución de nitrato de plata 0.01 N: se pesan 1.6987 g de nitrato de plata, se disuelven en agua destilada y se llevan a 1 litro.

- Acido nítrico concentrado, 70%(P/P).

3.7.4. Condiciones de trabajo

Es preciso determinar el potencial del punto de equivalencia. Para ello se ponen en un vaso de precipitados 20 ml de la solución patrón de cloruros 0.01 N y 1 ml de ácido nítrico. Se valora, agitando contínuamente, con solución de nitrato de plata 0.01 N. Al principio se añade la solución valorante en grandes incrementos, que se van reduciendo a medida que se aproxima el punto de equivalencia. Se calculan los valores de E/V (primera derivada) y de $^2E/V^2$ (segunda derivada). El punto en el cual la segunda derivada de la función se hace cero es el potencial del punto de equivalencia de la reacción.
La valoración de los cloruros en las muestras se realiza añadiendo solución de nitrato de plata hasta alcanzar dicho potencial.

3.7.5. Procedimiento

Se miden 50.0 ml de vino, se colocan en el vaso de

valoración junto con 50 ml de agua destilada y 1 ml de ácido nítrico concentrado. Se introducen los electrodos y, con agitación contínua, se va añadiendo solución de nitrato de plata 0.01 N valorada, registrando el potencial, hasta que se alcanza el punto de equivalencia.

3.7.6. Cálculos

Se expresan los cloruros en mg/l de ión cloruro.

Vx7.1 = mg/l de cloruros en el vino

siendo:

V: el volumen de nitrato de plata 0.01 N gastado en la valoración.

3.7.7. Precisión

Se efectúan 12 ensayos sobre una misma muestra de vino con los resultados que se expresan en la tabla 14.

3.8. DETERMINACION DE SODIO

3.8.1. Fundamento

Se aplica la espectrofotometría de emisión atómica, según los Métodos Oficiales de Análisis de Alimentos españoles (Ministerio de Sanidad y Consumo, 1985).

Tabla 14

Cloruros. Estudio de la precisión

nº ensayo	mg/l
1	29.7
2	29.4
3	28.4
4	29.3
5	29.0
6	28.2
7	29.3
8	29.1
9	28.0
10	28.7
11	28.3
12	28.6
$\overline{X}$	28.8
S_{n-1}	0.54
Cv%	1.88

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

3.8.2. Material y aparatos

- Espectrofotómetro de emisión y absorción atómica de doble haz PERKIN-ELMER modelo 305 B con llama de aire-acetileno.

- Material de uso corriente en laboratorio.

3.8.3. Reactivos

- Solución de referencia de 20 mg/l: disolver 2406.5 mg de bitartrato potásico en 500 ml de agua destilada muy caliente y mezclar con una solución de 50 ml de alcohol etílico 96% (V/V), 3500 mg de ácido cítrico anhidro, 1500 mg de sacarosa, 5000 mg de glicerina, 50.84 mg de cloruro sódico, 50 mg de cloruro cálcico anhidro 95% polvo, 50 mg de cloruro magnésico de aproximadamente 50%, en 400 mg de agua destilada. Llevar a 1 litro con agua destilada.

- Solución de dilución: igual que la anterior, suprimiendo los 50.84 mg de cloruro sódico.

3.8.4. Procedimiento

3.8.4.1. Recta de calibrado

Se establece con la solución de referencia y con diluciones de la misma con la solución de dilución a

1/20, 1/10, 2/5 y 4/5. La absorbancia se mide a 295 nm.

	concentración (mg/l)	Absorbancia
Patrón 1	1	0.0655
Patrón 2	2	0.1079
Patrón 3	8	0.3188
Patrón 4	16	0.6021

$$y = 28.1\,x - 0.9$$
$$r = 0.9999$$

siendo:

y: concentración en mg/l de ión Na.
x: absorbancia

3.8.4.2. Determinación

Se diluye el vino a 1/2 con agua destilada (el método oficial español propone la dilución 1/10) y se efectúa la lectura en el espectrofotómetro a 295 nm. Si los valores de absorbancia obtenidos para el vino no se encuentran dentro de la escala, se diluye convenientemente con la solución de dilución.

3.8.5. Cálculos

Mediante la recta de regresión, sustituyendo el valor de la absorbancia obtenido para el vino, teniendo en

cuenta la dilución efectuada. Se expresa en mg de sodio por litro.

3.8.6. Precisión

Para 8 ensayos con el mismo vino, los resultados fueron los que figuran en la tabla 15.

3.9. DETERMINACION DE POTASIO

3.9.1. Fundamento

El mismo que en el caso del sodio.

3.9.2. Material y aparatos

Los mismos utilizados en la determinación de sodio.

3.9.3. Reactivos

- Solución de referencia de 100 mg/l de potasio: disolver 481,3 mg de bitartrato potásico en 500 ml de agua destilada muy caliente y mezclar con una solución de 10 ml de alcohol etílico de 96% (v/v), 700 mg de ácido cítrico anhidro, 300 mg de sacarosa, 1000 mg de glicerina, 20 mg de fosfato sódico monobásico 1-hidrato, 10 mg de cloruro cálcico anhidro de 95% en polvo y 10 mg de cloruro magnésico de aproximadamente

Tabla 15

Sodio. Estudio de la precisión

nº ensayo	mg/l
1	12
2	11
3	12
4	12
5	12
6	13
7	12
8	12
$\overline{X}$	12
S_{n-1}	0.53
$CV_{\%}$	4.4

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

50% en 400 ml de agua destilada. Enrasar posteriormente a 1 litro con agua destilada.

- Solución de dilución: se prepara de igual manera que la anterior, cambiando el bitartrato potásico por 383 mg de ácido L(+)-tartárico.

3.9.4. Procedimiento

3.9.4.1. Recta de calibrado

Se establece con la solución de referencia pura y con diluciones de ésta con la solución de dilución, a 1/20, 1/10, 1/5 y 1/2. Se mide la absorbancia de cada una de estas soluciones a 383 nm.

	concentración (mg/l)	Absorbancia
Patrón 1	5	0,0177
Patrón 2	10	0,0458
Patrón 3	20	0,1192
Patrón 4	40	0,2676

$$y = 138\ x + 3,2$$
$$r = 0,999$$

siendo:

y: concentración en mg/l de ión K.
x: absorbancia

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

3.9.4.2. Determinación

Simplemente se diluye el vino con agua a 1/10 y se efectúa la lectura de la absorbancia en el espectrofotómetro. Si los valores obtenidos no quedan comprendidos dentro de la escala del galvanómetro, diluir convenientemente el vino con la solución de dilución.

3.9.5. Cálculos

Se realizan de la misma forma que en la determinación de sodio. Se expresa la concentración en mg/l de ión K.

3.9.6. Precisión

Se establece analizando un mismo vino 8 veces. Los resultados obtenidos se reflejan en la tabla 16.

3.10. DETERMINACION DE CALCIO

Modificación del método oficial español (Ministerio de Sanidad y Consumo, 1985).

3.10.1. Fundamento

Valoración complexométrica basada en que el calcio, en condiciones adecuadas, reacciona cuantitativamente con la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético ($EDTANa_2$ o complexona III) para formar complejos solu-

Tabla 16

Potasio. Estudio de la precisión

nº ensayo	mg/l
1	563
2	600
3	572
4	561
5	558
6	561
7	564
8	563
$\bar{X}$	568
S_{n-1}	13.6
Cv%	2.25

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

bles de estructura cíclica (quelatos). Para la determinación del punto final de la reacción se utiliza un indicador metalocrómico, el calcón carboxílico, que presenta distinto color según se encuentre ligado o no al metal.

3.10.2. Material y aparatos

- Microbureta de 1 ml automática METROHM-HERISAU DOSIMAT modelo 412 E.

- Material de uso corriente en laboratorio.

3.10.3. Reactivos

- Solución de la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético 0.05 M: disolver 18.61 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético 2-hidrato en agua destilada y enrasar a 1 litro.

- Acido clorhídrico 0.25 N.

- Hidróxido sódico al 40%: disolver 40 g de hidróxido sódico en lentejas con 100 ml de agua destilada.

- Indicador de calcón: mezclar 1 g de ácido -hidroxi-1-(2-hidroxi-1-naftilazo)-4-naftalensulfónico, sal sódica, con 100 g de cloruro sódico.

3.10.4. Preparación de la muestra

Se obtienen las cenizas de 50 ml de vino, se disuelven con 8 ml de ácido clorhídrico 0.25 N y se llevan a 50 ml con agua destilada.

3.10.5. Procedimiento

Tomar 20 ml de la solución de cenizas y llevar a erlenmeyer de 100 ml. Añadir 0.5 ml de la solución de hidróxido sódico al 40% y aproximadamente 30 mg de cianuro potásico y 30 mg de cloruro de hidroxilamonio (Vogel's, 1978), mezclando el contenido del matraz hasta disolución de los sólidos. Añadir aproximadamente 100 mg de indicador de calcón y valorar con la solución de la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético hasta viraje del color a azul.

3.10.6. Cálculos

Calcular el contenido en calcio de la muestra como meq/l o como mg/l de ión Ca.

Vx100 = mg/l de ión Ca en el vino.
Vx5 = meq/l de ión Ca en el vino.

siendo:

V = Volumen en ml de solución de la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético 0.05 M gastados en la valoración.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

3.10.7. Precisión

Se establece analizando una misma muestra 10 veces. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 17.

3.11. DETERMINACION DE MAGNESIO

Modificación del método oficial español (Ministerio de Sanidad y Consumo, 1985).

3.11.1. Fundamento

Valoración del magnesio por complexometría sobre la solución clorhídrica de las cenizas del vino, tal y como se vió en el caso del calcio, pero utilizando indicador negro de eriocromo T para la detección del punto final.

3.11.2. Material y aparatos

- Microbureta de 1 ml automática METROHM HERISAU DOSIMAT modelo 412 E.

- Material de uso corriente en laboratorio.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Tabla 17

Calcio. Estudio de la precisión

nº ensayo	mg/l
1	71.6
2	67.8
3	68.6
4	68.5
5	68.9
6	69.8
7	71.3
8	70.3
9	71.0
10	69.4
$\overline{X}$	69.7
S_{n-1}	1.30
Cv%	1.86

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

3.11.3. Reactivos

- Solución de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético 0.05 M.

- Acido clorhídrico 0.25 N.

- Solución tampón de pH 10: disolver 50 g de cloruro amónico en 350 g de hidróxido amónico al 25 % y añadir agua destilada hasta 1 litro.

- Indicador Negro de eriocromo T: mezclar 1 g de negro de eriocromo T con 100 g de cloruro sódico.

3.11.4. Preparación de la muestra

Como en el caso del calcio.

3.11.5. Procedimiento

Tomar 20 ml de la solución clorhídrica de las cenizas y llevar a un erlenmeyer de 100 ml. Añadir 5 ml de solución tampón de pH 10 y 30 mg aproximadamente de cianuro potásico y de cloruro de hidroxilamonio (Vogel's, 1978), mezclando bien el contenido del matraz hasta disolución de los sólidos. Añadir unos 50 mg de indicador negro de eriocromo T y valorar con solución de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético 0.05 M hasta viraje del color a azul. De esta forma se valora la suma de calcio y magnesio.

3.11.6. Cálculos

Se calcula el contenido en magnesio expresado en meq/l o en mg/l de ión Mg.

(V'-V)x60.75 = mg/l de ión Mg en el vino.
(V'-V)x5 = meq/l de ión Mg en el vino.

siendo:

V': Volumen en ml de solución de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético 0.05 M gastado en la valoración con negro de eriocromo T.

V : Volumen en ml de solución de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético 0.05 M gastado en la valoración del calcio.

3.11.7. Precisión

Se establece, como en el caso del calcio, sometiendo a una misma muestra a 10 determinaciones. Los resultados se encuentran en la tabla 18.

3.12. DETERMINACION DE HIERRO TOTAL

Modificación del método oficial español (Ministerio de Sanidad y Consumo y Consumo, 1985).

Tabla 18

Magnesio. Estudio de la precisión

nº ensayo	mg/l
1	67.1
2	68.0
3	66.0
4	67.1
5	66.8
6	66.7
7	65.8
8	64.6
9	62.6
10	66.2
$\overline{X}$	66.1
S_{n-1}	1.53
Cv%	2.31

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

3.12.1. Fundamento

El hierro, oxidado por el agua oxigenada, se combina con el ión tiocianato en medio clorhídrico, para valorar el contenido total de hierro en el vino. El color rojo desarrollado se mide espectrofotométricamente mediante la segunda derivada.

3.12.2. Material y aparatos

- Espectrofotómetro de doble haz visible-ultravioleta HITACHI modelo 100-60, con accesorio de segunda derivada.

- Registrador HITACHI 561.

- Cubetas de vidrio apareadas.

- Tubos de 160x15 mm.

- Material de uso corriente en laboratorio.

3.12.3. Reactivos

- Solución madre de hierro de 100 mg/l expresado en ión Fe: pesar 0.7022 g de sal de Mohr. Se echan lentamente 20 ml de ácido sulfúrico concentrado sobre 50 ml de agua destilada y se disuelve la sal. Se añade a esta solución permanganato potásico 0.1 N, gota a gota, hasta débil color rosa, y se diluye a 1 litro con agua destilada. Homogeneizar. Esta solución contiene 0.10 mg

de hierro por ml.

- Acido clorhídrico 37.5%(P/P).

- Peróxido de hidrógeno de 10 volúmenes: se prepara a partir de peróxido de hidrógeno al 30%(P/V) (100 volúmenes), diluyendo convenientemente.

- Solución de sulfocianuro potásico al 20%(P/V): añadir a 200 g de sulfocianuro potásico agua detilada hasta disolución y enrasar a 1 litro.

3.12.4. Procedimiento

3.12.4.1. Recta de calibrado

Se toman 1, 2, 3, 5 y 8 ml de la solución madre de 100 mg/l de hierro y se llevan a 100 ml con mezcla hidroalcohólica al 12%(V/V). De esta forma se obtiene una escala de 1, 2, 3, 5 y 8 mg/l de hierro. Se pasan 10 ml de cada una a tubos de ensayo y se les añade sucesivamente 1 ml de ácido clorhídrico concentrado, 5 gotas de agua oxigenada de 10 volúmenes y 1 ml de sulfocianuro potásico al 20%. Se agita y se hace un barrido de la región visible desde 700 nm, registrando el espectro directo y su segunda derivada. Como blanco se utiliza mezcla hidroalcohólica al 12%(V/V) adicionada de los reactivos excepto del sulfocianuro. En su lugar se añade 1 ml de agua destilada.

3.12.4.2. Condiciones de trabajo

- Velocidad de barrido, 480 nm/min.

- Velocidad del papel del registro, 20 mm/min.

- Espectro directo: 3 decimales, sensibilidad, 10(x100) mV.

- Segunda derivada: mode 6, sensibilidad, 10(x100) mV.

	concentración (mg/l)	Dx (mm)
Patrón 1	1	27.7
Patrón 2	2	58.7
Patrón 3	3	93.0
Patrón 4	5	152.9
Patrón 5	8	249.5

$$y = 0.0315x + 0.12$$
$$r = 0.9999$$

siendo:

x: valor de Dx en mm
y: concentración en mg/l de ión Fe.

3.12.4.3. Determinación

En un tubo de ensayo se colocan 10 ml de vino diluído 1/5 perfectamente limpio (filtrar si fuese necesario) y se le añaden sucesivamente todos los reactivos, tal y como se describió para la construcción de la curva de calibrado. Se prepara un blanco con el mismo vino

diluído adicionado de todos los reactivos, pero sustituyendo el sulfocianuro potásico por 1 ml de agua destilada. Se enfrenta la cubeta con el problema al blanco y se efectúa el registro del espectro directo y de la segunda derivada, midiendo la distancia entre el máximo y el mínimo (Dx) en la segunda derivada.

3.12.5. Cálculos

Se sustituyen los valores obtenidos en las rectas de calibrado preparadas previamente en mezcla hidroalcohólica al 12%, y se tiene en cuenta la dilución del vino.

3.12.6. Precisión

Se estudia sometiendo la misma muestra a 6 ensayos. Los resultados obtenidos se exponen en la tabla 19.

3.13. DETERMINACION DE MANGANESO

Modificación del método publicado por Vázquez y col. (1987).

3.13.1. Fundamento

Se basa en la medida de la distancia entre los picos de la segunda derivada de espectro visible obtenido tras

Tabla 19

Hierro. Estudio de la precisión

nº ensayo	mg/l
1	1.60
2	1.56
3	1.47
4	1.47
5	1.45
6	1.49
$\overline{X}$	1.51
S_{n-1}	0.059
Cv%	3.95

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

la oxidación del manganeso a permanganato por el peryodato.

3.13.2. Material y aparatos

- Espectrofotómetro de doble haz visible-ultravioleta HITACHI modelo 100-60 con accesorio de segunda derivada.

- Registrador HITACHI 561.

- Material de uso corriente en laboratorio.

3.13.3. Reactivos

- Tampón citrato para análisis de manganeso HACH ref. 983.

- Peryodato sódico para análisis de manganeso HACH ref. 984.

- Solución madre de manganeso de 100 mg/l: disolver 0.288 g de permanganato potásico en 100 ml de agua destilada y enrasar a 1 litro.

- Solución de trabajo de manganeso de 10 mg/l: por dilución de la solución madre de 100 mg/l.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

3.13.4. Procedimiento

3.13.4.1. Recta de calibrado

Se prepara una escala tomando 3, 5, 8, 10 y 15 ml de solución de 10 mg/l de manganeso y llevando a 50 ml con agua destilada. La concentración de los patrones será de 0.6, 1.0, 1.6, 2.0 y 3.0 mg/l de manganeso. Se registra el espectro directo y su segunda derivada, utilizando agua destilada como blanco. Sobre la segunda derivada se mide la distancia entre el primer mínimo y el segundo máximo (Dx).

3.13.4.2. Condiciones de trabajo

- Velocidad de barrido, 480 nm/min.

- Velocidad del papel del registro, 40 mm/min.

- Espectro directo: 3 decimales, sensibilidad, 10(x100) mV.

- Segunda derivada: mode 6, sensibilidad, 10(x100) mV.

La recta que a continuación se expone es la media de los valores obtenidos con 6 escalas, con un coeficiente de variación sobre la pendiente de 1,82%.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

	concentración (mg/l)	Dx (mm)
Patrón 1	0.6	28.1
Patrón 2	1.0	50.7
Patrón 3	1.6	79.2
Patrón 4	2.0	99.2
Patrón 5	3.0	150.5

$y = 0.0198x + 0.028$
$r = 0.9998$

siendo:

x: valor en mm de Dx
y: concentración en mg/l de ión Mn.

3.13.4.3. Preparación de la muestra

Se obtienen las cenizas de 25 ml de vino, se disuelven en 4 ml de ácido clorhídrico 0.25 N y se llevan a 25 ml con agua destilada.

3.13.4.4. Determinación

A la solución de cenizas se le añade el tampón citrato y se agita hasta completa disolución del mismo. A continuación se añade el peryodato sódico y se agita de nuevo. Se observa la aparición de un color rosa-violeta debido a la formación de permanganato. El registro del espectro se realiza pasados dos minutos y antes de diez.

3.13.5. Cálculos

Se sustituye el valor de la distancia Dx medida en la segunda derivada en la recta de calibrado obtenida con la solución patrón de permanganato. Se expresa en mg/l de manganeso.

3.13.6. Precisión

Para su estudio se realizan 10 determinaciones sobre la misma muestra. Los resultados se recogen en la tabla 20.

3.14. DETERMINACION DE MILIEQUIVALENTES CATIONICOS TOTALES

Modificación del método aplicado por Lage en 1979.

3.14.1. Fundamento

Se basa en la cromatografía de intercambio iónico, que hace uso del cambio de iones de igual signo entre una disolución y un sólido insoluble, "cambiador de iones", puesto en contacto con ella.

3.14.2. Material y aparatos

- Columnas de vidrio de 280x15 mm provistas de llave.

Tabla 20

Manganeso. Estudio de la precisión

nº ensayo	mg/l
1	0.951
2	0.931
3	0.951
4	0.951
5	0.910
6	0.941
7	0.941
8	0.972
$\overline{X}$	0.943
S_{n-1}	0.018
Cv%	1.91

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

- Potenciómetro METROM-HERISAU E-353-B.

- Electrodo combinado de vidrio CRISON referencia 104023311.

- Material de uso corriente en laboratorio.

3.14.3. Reactivos

- Resina DOWEX 50 W (FLUKA).

- Hidróxido sódico 1 N.

- Acido clorhídrico 0.5 N.

- Papel indicador de pH.

3.14.4. Procedimiento

Se toman 25 ml de vino degasificado, se mide su pH y se pasan a través de la resina, lavando después con agua destilada y recogiendo un volumen total de 75 ml. Se añade al eluato 2 ml de hidróxido sódico 1 N y se lleva al pH medido previamente con ácido clorhídrico 0.5 N.

3.14.5. Cálculos

$$(2-V \times 0.5) \times 40 = meq/l$$

siendo:

V: volumen de ácido clorhídrico 0.5 N gastado.

3.14.6. Precisión

Se realizan 10 ensayos sobre una misma muestra de vino. Los resultados de este estudio figuran en la tabla 21.

3.15. DETERMINACION GAS-CROMATOGRAFICA DE LOS COMPONENTES VOLATILES

3.15.1. Fundamento

Se determina de forma simultánea el contenido de los principales componentes volátiles en el vino mediante su separación cromatográfica.

3.15.2. Material y aparatos

- Cromatógrafo de gases PERKIN-ELMER modelo SIGMA 300.

- Integrador SPECTRA-PHYSICS modelo SP 4270.

- Columna de vidrio de 2 mx2 mm rellena de Carbopack C recubierta con un 0.2% de Carbowax 1500.

- Columna de vidrio de 2 mx2 mm rellena de Porapak Q.

- Microjeringas HAMILTON 701 N de 10 µl.

Tabla 21

Miliequivalentes catiónicos totales. Estudio de la precisión

nº ensayo	meq/l
1	24.5
2	24.5
3	24.5
4	24.5
5	24.5
6	24.5
7	24.9
8	24.5
9	24.1
10	24.1
$\overline{X}$	24.5
S_{n-1}	0.227
Cv%	0.93

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

- Gases: nitrógeno e hidrógeno de la SEO y aire comprimido (compresor INGERSOL).

- Otro material de uso corriente en laboratorio.

3.15.3. Reactivos

- Solución patrón con los siguientes componentes:

acetaldehído	15.2 mg/l
metanol	210.3 mg/l
etanol	10.0%(V/V)
propanol	46.5 mg/l
isobutanol	78.1 mg/l
alcohol amílico	54.8 mg/l
alcohol isoamílico	209.1 mg/l
2,3-butanodiol	996.8 mg/l
glicerina	8.03 g/l
acetato de etilo	87.7 mg/l

- Solución patrón de lactato de etilo de 663.0 mg/l en etanol al 10%(V/V).

- Solución patrón de 100 mg/l de 2-feniletanol en etanol al 10%(V/V).

Las soluciones patrón se preparan por pesada de cada uno de sus componentes, excepto en el caso del etanol, que se agrega por volumen.

- n-butanol, utilizado como patrón interno, una vez comprobado que en las muestras no se detecta.

Todos los reactivos son de pureza suficiente para cromatografía de gases.

3.15.4. Condiciones de trabajo

3.15.4.1. Análisis de acetaldehído, metanol, eta-nol, alcoholes superiores, 2-feniletanol, 2,3-butano-diol y ésteres

Se trabaja con columna rellena de Carbopack C recubierto de 0.2% de Carbowax 1500 en las siguientes condiciones:

- Programa de temperatura en dos etapas, primero se mantiene a 40ºC 3 minutos y subida a razón de 4ºC/minuto hasta 91ºC, manteniendo 3 minutos a esta temperatura y nueva subida de 4ºC/minuto hasta 165ºC.

- Temperatura del inyector, 250ºC

- Temperatura del detector, 240ºC

- Gases: hidrógeno a 20 psig de presión, aire y nitrógeno a 30 psig de presión (flujo de nitrógeno, 20 ml/minuto).

3.15.4.2. Análisis de glicerina

Modificación del método puesto apunto en nuestro laboratorio por Alvarez (1988).

Se emplea una columna de Porapak Q en las condiciones siguientes:

- Isoterma a 240ºC

- Temperatura del inyector, 200ºC

- Temperatura del detector, 240ºC

- Gases: hidrógeno, 27 psig, aire, 30 psig, y nitrógeno, 28 psig (flujo de nitrógeno, 23 ml/minuto).

3.15.5. Cálculo del factor de respuesta

El factor de respuesta de cada uno de los componentes en las soluciones patrón y en las condiciones de trabajo descritas se establece en función de la relación de áreas del estándar interno y del componente en cuestión en la solución patrón.

$$FR_i = C_i A_s / A_i$$

siendo:

FR_i: factor de respuesta del componente i.
A_s: área del estándar interno.

A_i: área del componente i.
C_i: concentración el componente i en la solución patrón.

En las condiciones de trabajo descritas se han calculado los factores de respuesta para los siguientes componentes:

- Acetaldehído.....2.45
- Metanol.....1.43
- Etanol.....1.13
- Propanol 0.86
- Isobutanol.....1.68
- Alcohol amílico.....0.34
- Alcohol isoamílico.....0.76
- 2-fenil etanol.....0.51
- Acetato de etilo.....1.68
- Lactato de etilo.....1.27
- Glicerina.....10.1

3.15.6. Procedimiento

3.15.6.1. Análisis de acetaldehído, metanol, etanol, alcoholes superiores, 2-feniletanol, 2,3-butanodiol y ésteres

A 25 ml de muestra se le agregan 20 ul de estándar interno y se inyecta directamente 1 µl.

3.15.6.2. Análisis de la glicerina

A 25 ml de muestra se le añaden 50 ul de estándar interno y se inyectan 0.8 µl.

3.15.7. Cálculos

La concentración de cada componente se expresa en mg/l, excepto el etanol, en %(V/V) y la glicerina, en g/l.

$$C_i = FR_i A_i / A_s$$

siendo:

C_i: concentración del componente i en la muestra.
FR_i: factor de respuesta del componente i.
A_i: área del componente i en la muestra.
A_s: área del estándar interno en la muestra.

3.15.8. Precisión

3.15.8.1. Análisis de acetaldehído, metanol, etanol, alcoholes superiores, 2-feniletanol, 2,3-butanodiol y ésteres

Se estima inyectando 10 veces la misma muestra, excepto para el 2-feniletanol, 7 veces. En la tabla 22 se encuentran recogidos los datos de precisión para estos componentes.

Tabla 22

Componentes volátiles. Estudio de la precisión

	Acetal dehído (mg/l)	Metanol (mg/l)	Etanol (%V/V)	Propanol (mg/l)	Isobutanol (mg/l)	Amílico (mg/l)	Isoamílico (mg/l)	2-Fenil etanol (mg/l)	Acet. Etilo (mg/l)	Lact. Etilo (mg/l)
	151	47	10.6	24	22	12	118	93	66	59
	143	48	10.6	27	20	12	120	92	72	58
	155	53	10.7	25	20	12	117	96	73	62
	145	50	10.6	28	22	11	118	91	72	63
	146	53	10.7	28	20	12	123	89	70	56
	151	51	10.6	28	19	12	118	88	66	56
	154	51	10.5	28	22	11	115	93	68	59
	153	49	10.6	26	21	12	119		68	60
	153	51	10.5	26	20	12	117		65	59
	160	51	10.6	27	20	12	117		69	59
n	10	10	10	10	10	10	10	7	10	10
X	151	50	10.6	26	21	12	118	92	69	59
Sn-1	5.15	1.95	0.067	1.43	1.07	0.42	2.15	2.54	2.81	2.26
Cv%	3.41	3.88	0.63	5.42	5.10	3.57	1.82	2.77	4.07	3.83

3.15.8.2. Análisis de la glicerina

Se estudia inyectando 7 veces la misma muestra. Los resultados se exponen en la tabla 23.

3.16. ANALISIS DISCRIMINANTE

Modificación del método aplicado por Salgado (1987).

3.16.1. Fundamento

Consiste en buscar funciones discriminantes por combinación lineal de unas variables seleccionadas, de modo que la frecuencia de clasificación errónea sea mínima.

3.16.2. Procedimiento

Los resultados obtenidos para cada parámetro (variable) analizado se someten al análisis discriminante, mediante el programa de análisis multivariante P7M, del paquete estadístico BMDP, versión de 1987, con el ordenador MW/20000 DATA GENERAL del Centro de Cálculo de la Universidad de Santiago de Compostela.

Tabla 23

Glicerina. Estudio de la precisión

nº ensayo	Glicerina(g/l)
1	4.08
2	3.76
3	3.87
4	4.05
5	3.98
6	3.87
7	3.65
$\overline{X}$	3.89
Sn-1	0.155
Cv%	3.99

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

4. Resultados y discusión

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

4.1. MUESTRAS

Se han analizado 50 muestras de vino blanco pertenecientes a las tres Denominaciones de Origen existentes en la actualidad en Galicia: Rías Baixas, Ribeiro y Valdeorras.

Para garantizar el origen genuino de todos los vinos y su representatividad de cada una de las zonas estudiadas, nos hemos puesto en contacto directamente con los Consejos Reguladores de las Denominaciones de Origen y con las Agencias de Extensión Agraria, a través de las cuales nos ha sido facilitada toda la información disponible en cuanto a variedades de uva y porcentajes de las mismas en cada vino, tecnología y sistemas de elaboración empleados, cosecha y lugar de elaboración y embotellado.

Las muestras han sido elaboradas con variedades autóctonas y/o foráneas pero bien adaptadas a la zona. Algunas de ellas son experimentales, elaboradas a nivel semiindustrial, otras proceden de bodegas de cierta capacidad que son asimismo embotelladoras y comercializadoras de sus vinos y otras son totalmente artesanales, elaboradas con procedimientos tradicionales. El denominador común a todas ellas es su origen genuino y la garantía sobre las variedades utilizadas.

En todos los casos las muestras de vino nos han sido presentadas por duplicado, y en algún caso por triplicado, en botellas de 70 o 75 cl, cerradas con tapón de corcho y, a veces, con cápsula.

A continuación se exponen los datos más relevantes de cada muestra.

DENOMINACION DE ORIGEN RIAS BAIXAS

A) SALNES

Muestras 1, 2, 3, 4 y 5: Cosecha 1986. Vino joven del año. Elaboradas con Albariño al 100% en Barrantes (Pontevedra).

Muestra 6: Vino viejo elaborado con Albariño al 100% en Barrantes (Pontevedra).

Muestra 7: Cosecha 1987. Elaborada con Albariño al 100% en Padrenda-Sisán, Cambados (Pontevedra)

Muestras 8, 9 y 10: Cosecha 1987. Elaboradas con Albariño al 100% en Cambados (Pontevedra)

Muestra 11: Elaborada con Albariño al 100%.

Muestra 12: Elaborada con Albariño al 100% en Barrantes (Pontevedra)

Muestra 13: Elaborada con Albariño al 100% por un cosechero de Castro de Vil, Meaño (Pontevedra).

Muestras 14, 15 y 16: Cosecha 1987. Elaboradas con Albariño al 100% en Cambados (Pontevedra).

B) CONDADO

Muestra 17: Cosecha 1987. Elaborada con Loureiro al 40%, Treixadura al 30%, Albariño al 15% y Jerez al 15% por un cosechero de As Neves-Liñares (Pontevedra).

Muestra 18: Cosecha 1987. Elaborada con Albariño al 60-70% y Treixadura al 40-30% por un cosechero de Arbo (Pontevedra).

Muestra 19: Cosecha 1987. Elaborada con Albariño al 50%, Treixadura al 40%, Loureiro al 5% y Jerez al 5% por un cosechero de Arbo (Pontevedra).

Muestra 20: Elaborada con Albariño al 50%, Treixadura al 40% y Caiño blanco y Loureiro al 10% por un cosechero de Godón-Arbo (Pontevedra).

Muestra 21: Elaborada con Albariño y Treixadura en Salvatierra de Miño (Pontevedra)

Muestra 22: Cosecha 1987. Elaborada con variedades cultivadas en la subzona del Condado.

Muestra 23: Elaborada con Albariño en Arbo (Pontevedra).

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

C) ROSAL

Muestra 24: Elaborada con Albariño al 65%, Loureiro al 25% y Caiño al 10% por un cosechero.

Muestra 25: Elaborada con Albariño al 70%, Loureiro al 20% y Caiño blanco al 10% por un cosechero.

Muestra 26: Cosecha 1985. Elaborada por un cosechero de San Miguel de Tabagón (Pontevedra).

DENOMINACION DE ORIGEN RIBEIRO

Muestra 27: Cosecha 1987. Elaborado con Treixadura al 100%, con temperatura de fermentación controlada por debajo de 20°C, en la Bodega Experimental del Ribeiro, Ribadavia (Orense).

Muestra 28: Cosecha 1987. Elaborada con Torrontés al 100%, con temperatura de fermentación controlada por debajo de 20°C, en la Bodega Experimental del Ribeiro , Ribadavia (Orense).

Muestra 29: Cosecha 1987. Elaborada con Lado al 100%, con temperatura de fermentación controlada por debajo de 20°C, en la Bodega Experimental del Ribeiro, Ribadavia (Orense).

Muestra 30: Cosecha 1987. Elaborada con Jerez al 100%, con temperatura de fermentación controlada por debajo

de 20°C, en la Bodega Experimental del Ribeiro, Ribadavia (Orense).

Muestra 31: Cosecha 1987. Elaborada con Jerez al 100% en la Bodega Experimental del Ribeiro, Ribadavia (Orense).

Muestra 32: Cosecha 1987. Elaborada con Lado al 100% en la Bodega Experimental del Ribeiro, Ribadavia (Orense).

Muestra 33: Cosecha 1987. Elaborada con Torrontés al 100% en la Bodega Experimental del Ribeiro, Ribadavia (Orense).

Muestra 34: Cosecha 1987. Elaborada con Treixadura al 100% en la Bodega Experimental del Ribeiro, Ribadavia (Orense).

Muestra 35: Cosecha 1987. Elaborada con Jerez al 75% y Torrontés y otras al 25%, en la Bodega Experimental del Ribeiro, Ribadavia (Orense).

Muestra 36: Cosecha 1987. Elaborada con Jerez al 75% y Torrontés al 25%, en la Bodega Experimental del Ribeiro, Ribadavia (Orense).

Muestra 37: Cosecha 1987. Elaborada con Jerez al 100% por un cosechero de Barral-Castrelo de Miño (Orense).

Muestra 38: Cosecha 1987. Elaborada con Jerez al 100% por un cosechero de Gomariz-Leiro (Orense).

Muestra 39: Cosecha 1987. Elaborada con Treixadura al 40%, Godello al 15%, Jerez al 15%, Albariño al 10%, Macabeo al 10%, Torrontés al 6%, Lado al 3% y Loureira al 1%, por un cosechero de Berán-Leiro (Orense).

Muestra 40: Cosecha 1987. Elaborada con Torrontés y Lado al 50%, en la Bodega Experimental del Ribeiro, Ribadavia (Orense).

Muestra 41: Cosecha 1987. Elaborada con Lado al 100%, en la Bodega Experimental del Ribeiro, Ribadavia (Orense).

Muestra 42: Cosecha 1987. Elaborada con Jerez al 70% y Torrontés al 30%, en la Bodega Experimental del Ribeiro, Ribadavia (Orense).

Muestra 43: Cosecha 1987. Elaborada con Lado al 100%, en la Bodega Experimental del Ribeiro, Ribadavia (Orense).

Muestra 44: Cosecha 1987. Elaborada con Jerez al 70%, Treixadura al 25% y Lado al 5%, en la Bodega Experimental del Ribeiro, Ribadavia (Orense).

Muestra 45: Cosecha 1987. Elaborada con Torrontés al 100%, en la Bodega Experimental del Ribeiro, Ribadavia (Orense).

Muestra 46: Cosecha 1987. Elaborada con Jerez al 50% y otras variedades de segunda prensada al 50%, en la Bodega Experimental del Ribeiro, Ribadavia (Orense).

DENOMINACION DE ORIGEN VALDEORRAS

Muestra 47: Vino joven. Elaborado con Godello al 100%, en la Bodega Experimental REVIVAL de Valdeorras (Orense).

Muestra 48: Cosecha 1982. Elaborada con Godello al 100%, en la Bodega Experimental REVIVAL de Valdeorras (Orense).

Muestra 49: Cosecha 1983. Elaborada con Dona Blanca o Moza Fresca al 100%, en la Bodega Experimental REVIVAL de Valdeorras (Orense).

Muestra 50: Cosecha 1987. Elaborada con Jerez al 100%, con adición de 200 g/l de azúcar de remolacha al mosto, por cosechero en bodega tradicional.

Hay que hacer notar que el número de muestras correspondientes a la zona del Rosal (DO Rías Baixas) y a la DO Valdeorras no ha sido mayor por la falta de garantía sobre la genuinidad del origen de algunas muestras que se elaboran en esas zonas, y que, por lo tanto, no hemos considerado oportuno su análisis.

4.2. RESULTADOS DEL ANALISIS FISICO-QUIMICO

Los resultados para cada uno de los parámetros evaluados en las 50 muestras de vino analizadas se encuentran recogidos en la tabla 24.

En cada uno de los vinos se ha determinado el pH, extracto seco total, cenizas, alcalinidad de las cenizas, ácidos orgánicos (tartárico, málico, cítrico, láctico, acético y succínico), aniones minerales (fosfatos, cloruros), cationes (sodio, potasio, calcio, magnesio, hierro y manganeso), miliequivalentes catiónicos totales, y componentes volátiles (acetaldehído, metanol, etanol, propanol, isobutanol, alcohol amílico activo (2-metil-1-butanol), alcohol isoamílico (3-metil-1-butanol), 2-feniletanol, 2,3-butanodiol, glicerina, acetato de etilo y lactato de etilo).

Además se ha calculado el total de los ácidos orgánicos y los miliequivalentes aniónicos totales.

Los valores de pH oscilan entre 3.06 y 3.83 (media 3.30) para los vinos de la DO Rías Baixas. Dentro de cada una de las subzonas que comprende esta DO, los valores para los vinos del Salnés se encuentran entre 3.06 y 3.41 (media 3.24), para los del Condado, entre 3.19 y 3.83 (media 3.47), y entre 3.07 y 3.14 (media 3.11) para los del Rosal.
El pH de los vinos de la DO Ribeiro está entre 2.99 y 3.45 (media 3.19), mientras que los de la D.O Valdeorras oscilan entre 3.00 y 3.42 (media 3.26).

Tabla 24. Resultados del análisis de los vinos gallegos con DO estudiados

Muestra N°	Origen	pH	Extracto (g/l)	Cenizas (g/l)	Alcalcen (meq/l)	Tartárico (meq/l)	Málico (meq/l)
1	Salnes		23.4	1.92	25.6		
2	Salnes		23.0	1.92	25.8		
3	Salnes		24.9	2.16	28.7		
4	Salnes		24.0	2.55	32.1		
5	Salnes		23.7	1.69	20.6		
6	Salnes		18.0	1.60	18.5		
7	Salnes	3.40	18.3	1.65	19.1	31.2	4.92
8	Salnes	3.32	14.5	1.45	22.7	28.9	1.49
9	Salnes	3.24	17.1	1.42	17.6	30.9	1.30
10	Salnes	3.41	17.5	1.70	17.9	20.9	5.64
11	Salnes	3.18	17.9	1.91	21.0	29.5	0.55
12	Salnes	3.06	16.0	1.20	13.0	25.9	7.13
13	Salnes	3.33	20.2	2.40	29.2	25.6	6.27
14	Salnes	3.14	16.7	1.28	14.9	28.3	2.27
15	Salnes	3.26	16.5	1.20	13.8	18.7	1.00
16	Salnes	3.09	16.4	1.07	15.3	27.7	1.55
17	Condado	3.83	12.7	2.21	37.4	1.7	0.00
18	Condado	3.33	20.8	3.38	29.8	22.2	16.60
19	Condado	3.44	22.4	3.32	32.2	16.4	9.21
20	Condado	3.45	20.6	2.62	26.3	17.3	0.16
21	Condado	3.55	20.6	3.06	29.4	14.7	0.00
22	Condado	3.47	18.4	2.19	23.1	20.3	0.81
23	Condado	3.19	18.2	1.63	16.4	26.0	21.80
24	Rosal	3.13	19.3	2.07	15.8	30.9	12.00
25	Rosal	3.07	21.0	1.59	18.9	27.6	25.20
26	Rosal	3.14	19.7	1.48	18.7	27.2	26.40
27	Ribeiro	3.32	13.6	1.56	16.1	33.9	1.43
28	Ribeiro	3.21	15.4	1.45	17.0	30.0	13.10
29	Ribeiro	2.99	16.1	1.65	20.1	42.0	27.20
30	Ribeiro	3.12	16.1	1.57	17.2	28.7	7.12
31	Ribeiro	3.25	17.1	1.54	16.2	27.6	6.15
32	Ribeiro	3.16	17.0	1.70	17.1	43.1	26.60
33	Ribeiro	3.28	17.9	1.52	17.2	28.5	12.90
34	Ribeiro	3.45	16.0	2.03	20.7	26.0	0.97
35	Ribeiro	3.10	16.6	1.51	15.0	41.7	8.39
36	Ribeiro	3.39	14.0	1.76	19.1	34.9	0.58
37	Ribeiro	3.29	17.0	2.01	18.2	27.9	15.40
38	Ribeiro	3.13	16.1	1.53	20.4	24.1	2.07
39	Ribeiro	3.11	15.4	1.56	19.5	35.7	14.30
40	Ribeiro	3.05	17.0	1.51	16.4	33.5	20.00
41	Ribeiro	3.03	16.9	1.59	16.9		
42	Ribeiro	3.04	16.6	1.50	17.8	39.9	8.60
43	Ribeiro	3.11	16.5	1.65	16.6		
44	Ribeiro	3.08				32.3	3.34
45	Ribeiro	3.15				30.8	16.90
46	Ribeiro	3.00				39.6	7.51
47	Valdeorras	3.00	18.3	1.13	19.0	48.1	11.70
48	Valdeorras	3.25	27.6	1.42	12.6	29.1	8.25
49	Valdeorras	3.38	17.7	1.53	21.6	16.0	29.50
50	Valdeorras	3.42	17.4	1.67	18.8	25.2	0.27

Tabla 24 (continuación)

Muestra Nº	Origen	Cítrico (meq/l)	Láctico (meq/l)	Acético (meq/l)	Succínico (meq/l)	Tot.Ac.Org. (meq/l)
1	Salnes					
2	Salnes					
3	Salnes					
4	Salnes					
5	Salnes					
6	Salnes					
7	Salnes	2.31	85.6	1.64	7.90	134
8	Salnes	0.41	94.8	4.92	5.29	136
9	Salnes	1.45	72.3	6.13	6.46	118
10	Salnes	0.59	50.1	6.00	10.10	93
11	Salnes	0.00	79.1	1.40	5.37	116
12	Salnes	0.47	20.9	1.35	4.02	60
13	Salnes	1.00	73.3	2.32	9.73	118
14	Salnes	0.29	69.3	2.95	7.93	111
15	Salnes	3.75	46.4	1.75	5.41	77
16	Salnes	1.56	85.8	4.92	2.61	124
17	Condado	0.00	60.5	22.00	12.50	97
18	Condado	3.09	5.1	9.02	7.93	64
19	Condado	13.30	12.1	7.22	8.88	67
20	Condado	5.72	54.5	4.35	7.81	90
21	Condado	10.20	44.0	0.57	9.17	79
22	Condado	0.00	45.5	3.60	7.71	78
23	Condado	7.50	6.8	4.08	10.20	76
24	Rosal	1.17	25.8	2.30	3.27	75
25	Rosal	3.44	2.3	3.52	6.10	68
26	Rosal	2.20	4.1	1.97	6.13	68
27	Ribeiro	0.56	19.4	8.98	3.24	67
28	Ribeiro	2.20	0.1	0.87	4.69	51
29	Ribeiro	2.37	4.7	2.23	2.41	81
30	Ribeiro	1.28	1.3	1.67	5.27	45
31	Ribeiro	1.38	1.4	1.00	6.07	44
32	Ribeiro	3.26	4.9	2.78	4.08	85
33	Ribeiro	1.47	4.2	1.43	4.76	53
34	Ribeiro	1.32	39.4	0.70	3.22	72
35	Ribeiro	1.23	3.4	1.18	5.35	61
36	Ribeiro	0.00	23.4	4.40	0.91	64
37	Ribeiro	2.62	4.1	5.70	2.10	58
38	Ribeiro	5.48	6.6	1.38	7.68	47
39	Ribeiro	3.42	5.1	8.33	5.73	73
40	Ribeiro	1.91	5.9	1.95	6.25	69
41	Ribeiro					
42	Ribeiro	1.47	0.2	0.57	7.41	58
43	Ribeiro					
44	Ribeiro	5.09	5.2	2.35	5.73	54
45	Ribeiro	4.06	1.5	4.23	5.73	63
46	Ribeiro	2.55	0.0	0.00	5.05	65
47	Valdeorras	2.05	0.8	6.90	7.47	77
48	Valdeorras	1.72	19.9	5.12	5.02	69
49	Valdeorras	1.87	3.6	3.54	6.13	61
50	Valdeorras	0.00	9.8	16.20	8.88	60

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Tabla 24 (continuación)

Muestra N°	Origen	Fosfatos (meq/l)	Cloruros (meq/l)	Milieq.An (meq/l)	Sodio (meq/l)	Potasio (meq/l)	Calcio (meq/l
1	Salnes	3.63	0.65		2.2	17.8	5.44
2	Salnes	3.76	0.63		2.6	19.4	5.43
3	Salnes	4.14	0.71		2.9	24.0	6.21
4	Salnes	7.64	0.96		3.0	35.9	3.13
5	Salnes	3.31	0.31		4.2	16.9	6.14
6	Salnes	7.01	0.59		0.8	17.3	2.42
7	Salnes	5.97	0.77	140	0.8	20.1	3.20
8	Salnes	7.74	0.49	144	0.5	15.1	3.09
9	Salnes	6.31	0.55	125	0.5	13.5	3.78
10	Salnes	9.73	0.46	103	0.4	16.1	3.75
11	Salnes	7.99	0.82	125	0.5	16.1	4.00
12	Salnes	6.38	0.51	67	1.2	5.5	2.99
13	Salnes	9.66	1.50	129	0.7	22.5	2.28
14	Salnes	6.25	0.57	118	0.8	11.8	3.44
15	Salnes	7.86	0.49	85	0.7	10.9	2.99
16	Salnes	5.40	0.46	130	0.6	9.9	3.70
17	Condado	14.00	1.57	112	0.6	20.6	3.03
18	Condado	13.70	0.61	78	0.2	49.1	4.71
19	Condado	12.40	1.09	81	0.4	40.5	4.24
20	Condado	14.00	1.06	105	0.4	32.1	3.27
21	Condado	15.60	0.78	95	0.6	39.6	3.34
22	Condado	9.80	0.87	89	0.5	20.9	3.56
23	Condado	6.00	0.40	83	2.1	11.0	3.72
24	Rosal	20.90	0.41	97	1.7	14.0	4.03
25	Rosal	7.70	0.69	76	4.0	12.6	4.05
26	Rosal	7.33	0.67	76	1.1	14.1	3.75
27	Ribeiro	9.41	0.31	77	0.5	13.1	2.74
28	Ribeiro	8.46	0.59	60	0.6	13.1	2.75
29	Ribeiro	9.16	0.38	90	0.2	16.0	3.22
30	Ribeiro	8.37	0.56	54	0.5	15.6	2.98
31	Ribeiro	9.44	0.59	54	0.6	16.9	2.70
32	Ribeiro	10.70	0.44	96	0.3	16.4	2.75
33	Ribeiro	9.54	0.63	63	0.9	14.7	2.51
34	Ribeiro	6.13	0.34	78	0.3	20.7	3.47
35	Ribeiro	8.49	0.48	70	0.1	13.9	3.00
36	Ribeiro	8.84	0.70	74	0.3	17.9	2.61
37	Ribeiro	11.80	0.52	70	0.4	22.7	3.21
38	Ribeiro	7.93	1.21	56	1.5	13.5	3.29
39	Ribeiro	10.30	1.31	84	1.5	13.8	2.88
40	Ribeiro	7.23	0.64	77	0.9	14.9	2.98
41	Ribeiro	9.95	0.54		0.2	15.3	3.01
42	Ribeiro	6.54	0.62	65	1.2	15.5	3.20
43	Ribeiro	9.13	0.46		0.4	16.9	2.98
44	Ribeiro						
45	Ribeiro						
46	Ribeiro						
47	Valdeorras	4.77	0.10	82	0.4	11.1	2.24
48	Valdeorras	6.91	0.25	76	0.6	13.8	2.99
49	Valdeorras	6.79	0.41	68	0.7	25.4	2.01
50	Valdeorras	13.30	0.76	74	0.4	19.0	3.23

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Tabla 24 (continuación)

Muestra Nº	Origen	Magnesio (meq/l)	Hierro (meq/l)	Manganeso (meq/l)	Milieq.Cat. (meq/l)	Aceltadehíd (mg/l)
1	Salnes	6.92	0.177	0.113	33.7	464
2	Salnes	7.18	0.132	0.116	31.5	464
3	Salnes	6.67	0.148	0.104	39.9	577
4	Salnes	5.39	0.153	0.106	45.5	262
5	Salnes	7.50	0.124	0.096	33.7	353
6	Salnes	7.62	0.167	0.157	27.5	901
7	Salnes	6.01	0.156	0.092	33.5	63
8	Salnes	5.56	0.047	0.113	29.0	77
9	Salnes	5.42	0.074	0.135	29.2	83
10	Salnes	2.43	0.048	0.082	35.7	80
11	Salnes	6.16	0.578	0.243	34.3	45
12	Salnes	7.37	0.618	0.140	24.6	95
13	Salnes	9.32	0.468	0.108	45.4	40
14	Salnes	5.74	0.935	0.108	29.2	85
15	Salnes	5.23	0.593	0.115	30.2	86
16	Salnes	5.97	0.537	0.140	28.4	68
17	Condado	5.87	0.393	0.260	34.5	16
18	Condado	6.09	0.085	0.152	51.2	225
19	Condado	6.08	0.249	0.177	52.1	87
20	Condado	7.01	0.075	0.191	36.8	23
21	Condado	7.19	0.226	0.246	49.0	202
22	Condado	6.11	0.235	0.291	38.7	19
23	Condado	5.96	0.062	0.169	31.4	63
24	Rosal	6.02	0.175	0.094	40.8	50
25	Rosal	6.14	0.939	0.139	35.3	130
26	Rosal	5.89	0.795	0.139	32.7	58
27	Ribeiro	4.08	0.252	0.201	26.9	161
28	Ribeiro	4.85	0.228	0.186	28.0	72
29	Ribeiro	3.55	0.176	0.189	30.4	72
30	Ribeiro	4.48	0.241	0.140	26.0	70
31	Ribeiro	4.27	0.259	0.257	26.9	84
32	Ribeiro	3.09	0.175	0.254	29.6	77
33	Ribeiro	4.34	0.122	0.253	27.8	82
34	Ribeiro	3.89	0.219	0.095	38.7	138
35	Ribeiro	4.84	0.146	0.118	27.9	63
36	Ribeiro	4.72	0.090	0.162	32.5	78
37	Ribeiro	3.33	0.231	0.084	41.5	471
38	Ribeiro	5.16	0.225	0.167	38.5	111
39	Ribeiro	4.81	0.242	0.196	33.9	253
40	Ribeiro	4.27	0.218	0.352	27.8	74
41	Ribeiro	2.80	0.205	0.331	28.4	76
42	Ribeiro	4.22	0.135	0.139	27.6	61
43	Ribeiro	2.91	0.185	0.250	29.2	81
44	Ribeiro					97
45	Ribeiro					73
46	Ribeiro					194
47	Valdeorras	5.13	0.124	0.132	23.2	82
48	Valdeorras	6.47	0.155	0.139	27.6	167
49	Valdeorras	4.86	0.082	0.109	31.4	70
50	Valdeorras	4.96	0.068	0.212	29.0	38

Tabla 24 (continuación)

Muestra Nº	Origen	Metanol (mg/l)	Etanol (% V/V)	Propanol (mg/l)	Isobutanol (mg/l)	Amílico (mg/l)
1	Salnes	45	9.4	61	52	16
2	Salnes	40	8.5	49	64	14
3	Salnes	49	9.8	43	55	19
4	Salnes	85	9.6	31	89	21
5	Salnes	36	9.1	30	52	14
6	Salnes	39	12.9	40	104	25
7	Salnes	47	12.9	25	64	19
8	Salnes	34	11.9	24	28	12
9	Salnes	42	13.3	23	45	18
10	Salnes	45	13.3	21	30	12
11	Salnes	56	12.0	25	90	28
12	Salnes	42	12.6	34	53	21
13	Salnes	103	11.3	34	128	18
14	Salnes	41	11.2	36	62	20
15	Salnes	37	12.0	25	31	21
16	Salnes	40	10.5	36	59	15
17	Condado	175	9.0	175	65	22
18	Condado	87	10.0	21	92	28
19	Condado	188	10.1	45	49	17
20	Condado	155	11.2	29	71	25
21	Condado	132	11.9	22	56	25
22	Condado	82	9.2	24	70	21
23	Condado	37	12.9	32	49	18
24	Rosal	31	10.9	27	27	11
25	Rosal	37	12.6	25	73	15
26	Rosal	40	11.5	28	53	19
27	Ribeiro	37	12.5	19	25	11
28	Ribeiro	35	12.2	19	49	17
29	Ribeiro	40	11.6	17	45	14
30	Ribeiro	64	10.8	12	64	25
31	Ribeiro	58	10.1	12	56	25
32	Ribeiro	38	11.7	19	48	16
33	Ribeiro	38	13.4	18	55	20
34	Ribeiro	48	10.6	25	23	10
35	Ribeiro	55	10.6	16	47	24
36	Ribeiro	46	10.6	17	32	16
37	Ribeiro	77	10.4	24	22	9
38	Ribeiro	62	10.9	17	68	29
39	Ribeiro	33	11.4	28	24	11
40	Ribeiro	36	11.1	19	50	17
41	Ribeiro	41	10.9	17	47	17
42	Ribeiro	59	10.1	14	53	22
43	Ribeiro	44	10.9	16	47	15
44	Ribeiro	59	11.5	18	67	17
45	Ribeiro	40	13.9	20	51	11
46	Ribeiro	49	11.2	15	24	13
47	Valdeorras	14	12.8	8	36	19
48	Valdeorras	22	14.4	16	40	13
49	Valdeorras	29	13.0	12	38	19
50	Valdeorras	120	11.0	11	45	26

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Tabla 24 (continuación)

Muestra Nº	Origen	Isoamílico (mg/l)	2-Fenilet (mg/l)	Glicerina (g/l)	Acet.Etilo (mg/l)	Lact.Eti (mg/l)
1	Salnes	201	18	8.16	16	312
2	Salnes	179	19	2.15	8	7
3	Salnes	219	21	7.65	23	1
4	Salnes	223	18	7.12	25	10
5	Salnes	151	17	6.55	28	4
6	Salnes	261	27	6.83	52	255
7	Salnes	203	0	4.07	73	255
8	Salnes	154	8	3.40	116	299
9	Salnes	211	0	3.18	116	380
10	Salnes	172	0	3.52	101	123
11	Salnes	288	25	5.19	103	467
12	Salnes	236	18	4.16	82	21
13	Salnes	191	13	4.59	93	384
14	Salnes	221	15	4.62	85	288
15	Salnes	169	9	5.11	123	193
16	Salnes	160	13	3.36	97	416
17	Condado	262	25	0.00	272	369
18	Condado	284	28	4.72	107	24
19	Condado	161	12	4.59	171	41
20	Condado	236	27	6.29	191	130
21	Condado	252	34	5.52	70	165
22	Condado	207	25	7.48	116	84
23	Condado	189	14	4.57	77	36
24	Rosal	154	14	2.29	99	34
25	Rosal	171	16	4.30	107	41
26	Rosal	235	18	3.94	52	24
27	Ribeiro	128	0	2.25	112	89
28	Ribeiro	197	24	2.74	35	15
29	Ribeiro	143	0	1.80	54	14
30	Ribeiro	284	79	4.86	42	14
31	Ribeiro	268	80	5.42	35	13
32	Ribeiro	150	25	3.60	53	33
33	Ribeiro	218	30	3.57	37	19
34	Ribeiro	115	0	3.89	64	63
35	Ribeiro	230	32	3.01	37	14
36	Ribeiro	158	38	2.92	48	34
37	Ribeiro	112	0	6.80	61	0
38	Ribeiro	271	37	6.30	93	76
39	Ribeiro	147	10	3.38	105	7
40	Ribeiro	177	25	3.52	56	18
41	Ribeiro	164	29		62	20
42	Ribeiro	236	30	4.23	37	19
43	Ribeiro	168	23		62	13
44	Ribeiro	174	0	4.34	65	58
45	Ribeiro	132	0	7.40	122	17
46	Ribeiro	158	22	4.72	86	11
47	Valdeorras	209	33	4.80	155	37
48	Valdeorras	154	0	5.25	237	38
49	Valdeorras	227	23	4.06	55	11
50	Valdeorras	219	28	6.53	141	44

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

En cuanto al extracto seco total, se ha determinado por el método directo en estufa a 100°C, con un Cv% de 0.64.

Los vinos de la DO Rías Baixas presentan entre 12.7 y 24.9 g/l (media 18.2), con valores de 14.5 a 24.9 g/l (media 17.1) para los vinos del Salnés, de 12.7 a 22.4 g/l (media 19.1) para los del Condado, y de 19.3 a 21.0 g/l (media 20.0) para los del Rosal.
Los vinos de la DO Ribeiro contienen entre 13.6 y 17.9 g/l (media 16.1) de extracto seco, mientras que los de la DO Valdeorras contienen entre 17.4 y 27.6 g/l (media 20.2).

Se ha estudiado la precisión del método empleado en la determinación de cenizas, obteniendo un Cv% de 0.86.

Los resultados obtenidos para las cenizas se encuentran entre 1.07 y 3.38 g/l (media 1.94) para los vinos de la DO Rías Baixas. Si consideramos las subzonas, los valores para los vinos del Salnés se encuentran entre 1.07 y 2.55 g/l (media 1.53), entre 1.63 y 3.38 g/l (media 2.63) para los del Condado, y entre 1.48 y 2.07 g/l (media 1.71) para los del Rosal.
Los vinos de la DO Ribeiro contienen entre 1.45 y 2.03 g/l (media 1.63), y los de la DO Valdeorras entre 1.13 y 1.67 g/l (media 1.44).

La alcalinidad de las cenizas, determinada mediante una modificación del método oficial, cuya precisión viene dada por un Cv% de 2.05, presenta unos valores en los vinos de la DO Rías Baixas que oscilan entre 13.0 y

37.4 meq/l (media 21.6). En los vinos del Salnés, los límites encontrados han sido de 13.0 y 32.1 meq/l (media 18.4), en los del Condado, 16.4 y 37.4 meq/l (media 27.8), y en los del Rosal, 15.8 y 18.9 meq/l (media 17.8).
En los vinos de la DO Ribeiro se ha encontrado entre 15.0 y 20.7 meq/l (media 17.9), y en los de la DO Valdeorras, entre 12.6 y 21.6 meq/l (media 18.0).

Para la determinación de ácidos orgánicos se ha puesto a punto un método por cromatografía líquida de alta eficacia que permite, en las condiciones de trabajo establecidas, la separación y cuantificación de los ácidos orgánicos mayoritarios en el vino: tartárico, málico, cítrico, láctico, acético y succínico (Fig. 8, 9, 10, 11, 12 y 13). En la tabla 25 se identifican los picos de los ácidos. La recuperación obtenida fue del 95.6, 89.2, 110.8, 86.8, 90.5 y 89.2 %, respectivamente. La precisión del método se expresa con el Cv% obtenido para cada ácido, siendo de 4.95, 2.81, 4.56, 10.7, 7.27 y 1.95, respectivamente.

El ácido tartárico se encuentra en cantidades comprendidas entre 14.7 y 31.2 meq/l (media 24.7), excepto uno de los vinos, la muestra 17, que contiene 1.7 meq/l, debido probablemente a una alteración microbiana con fermentación del ácido tartárico. Los vinos del Salnés contienen de 18.7 a 31.2 meq/l (media 26.7), los del Condado, exceptuando la muestra 17 que pertenece a este grupo, entre 14.7 y 26.0 meq/l (media 19.5); y los del Rosal, entre 27.2 y 30.9 meq/l (media 28.6).
En los vinos de la DO Ribeiro se han encontrado de 24.1

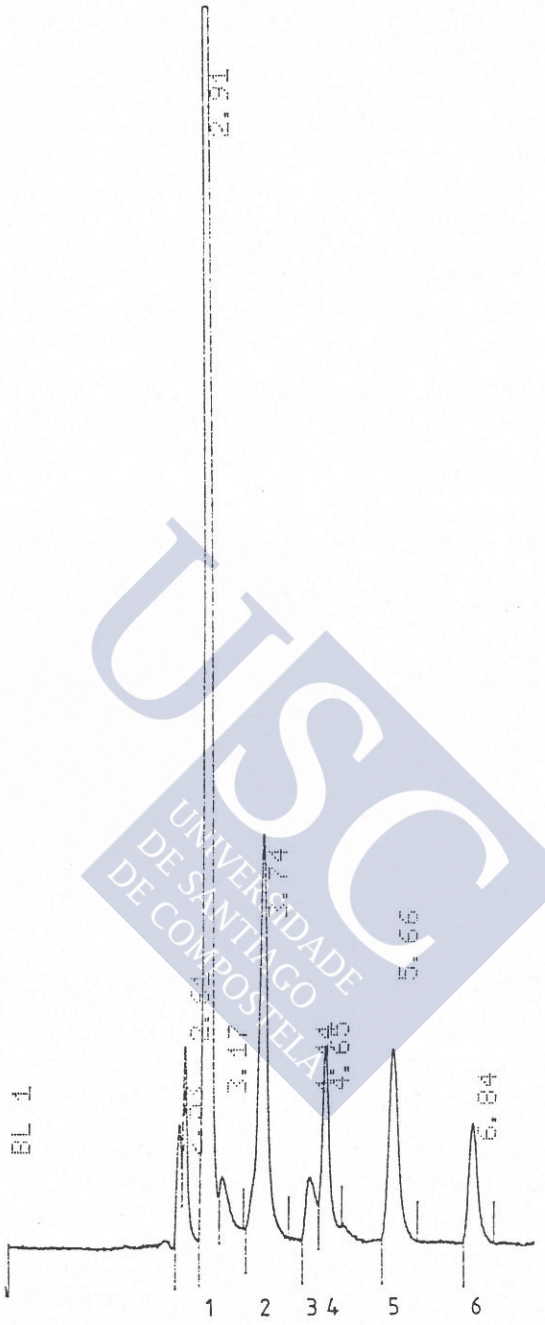


Fig.8. Cromatograma de un patrón de ácidos orgánicos

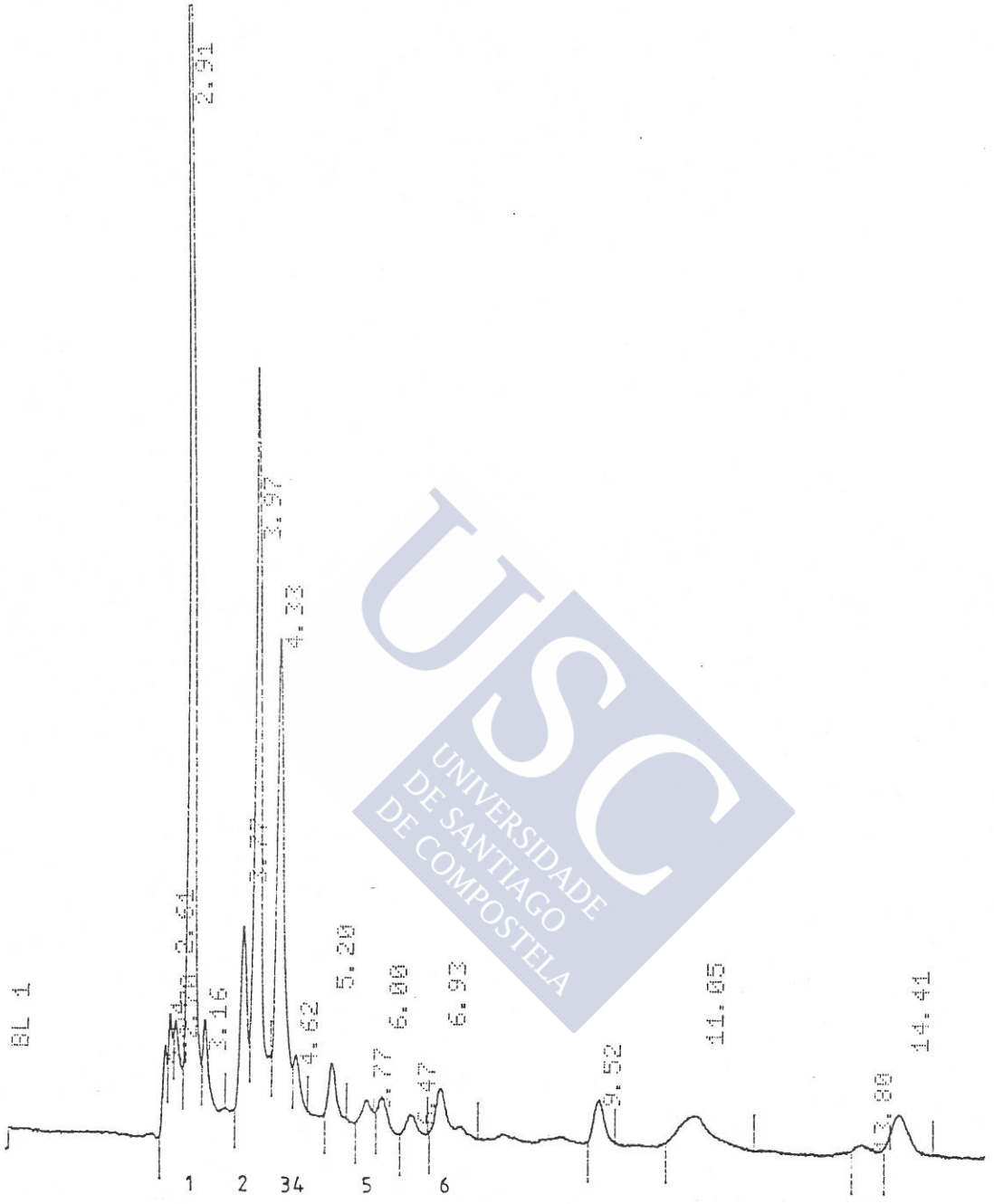


Fig.9. Cromatograma de la muestra nº 13 perteneciente a la DO Rías Baixas, subzona Salnés

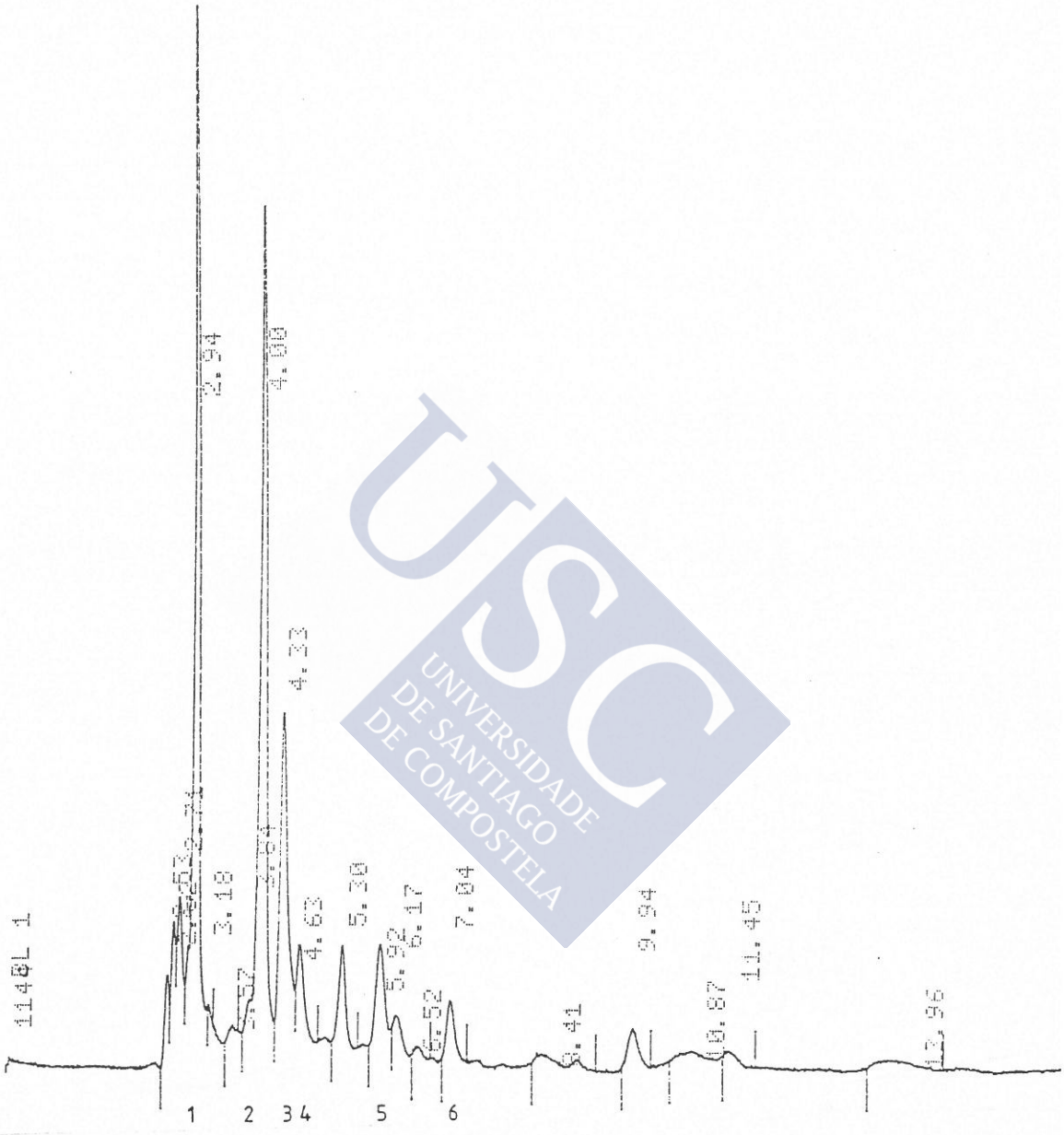


Fig.10. Cromatograma de la muestra nº 20 perteneciente a la DO Rías Baixas, subzona Condado

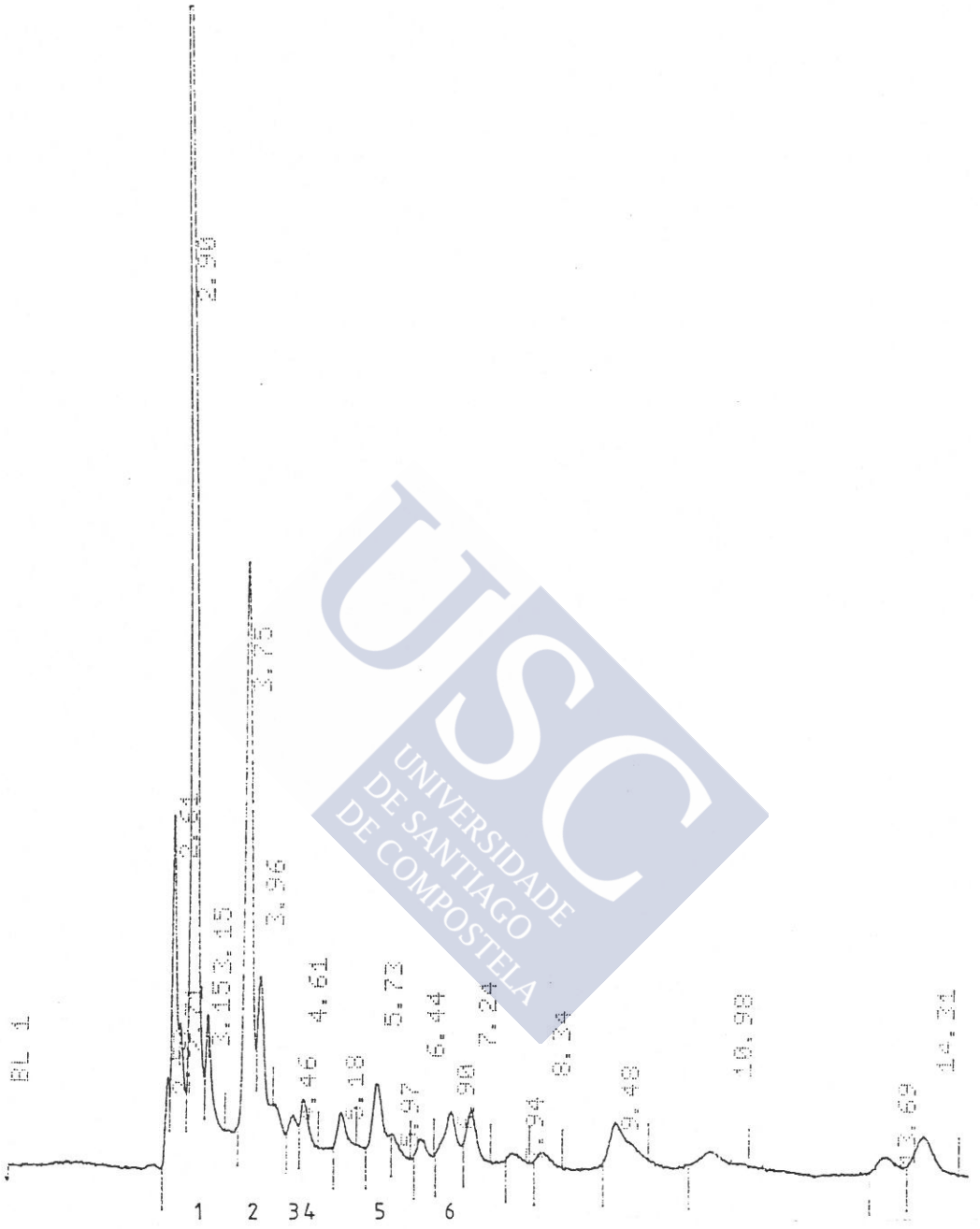


Fig.11. Cromatograma de la muestra nº 25 perteneciente a la DO Rías Baixas, subzona Rosal

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

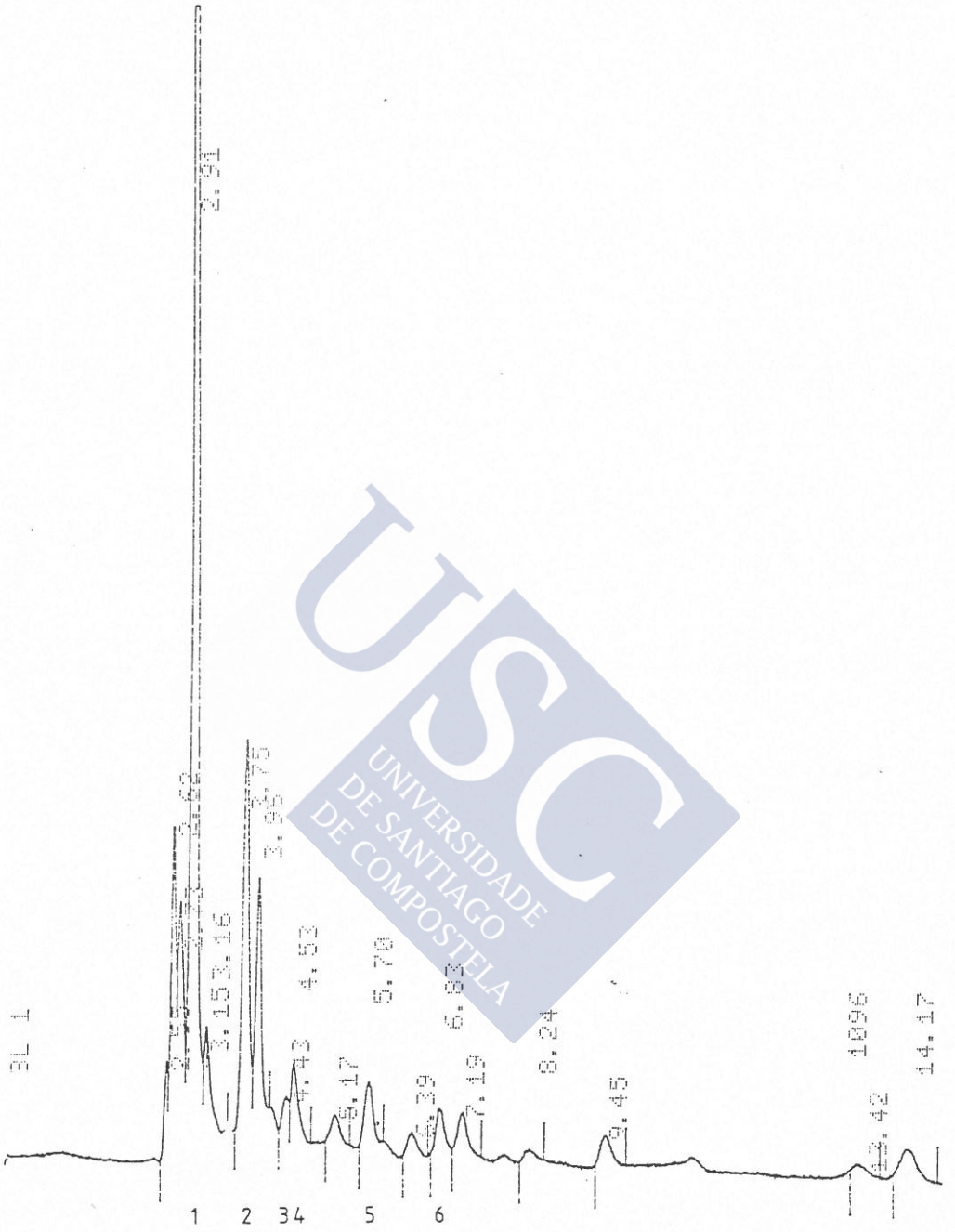


Fig.12. Cromatograma de la muestra nº 45 perteneciente a la DO Ribeiro

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

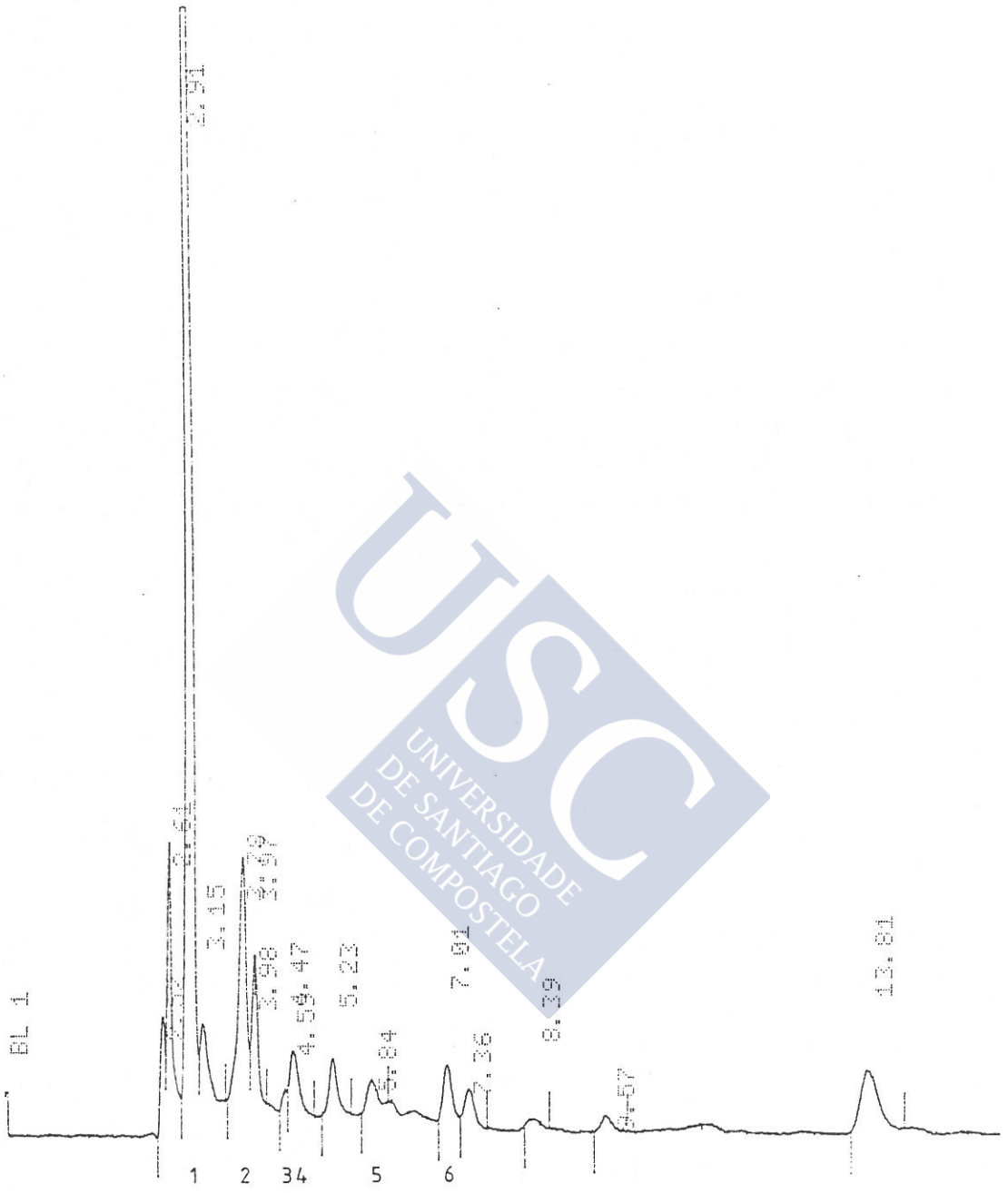


Fig.13. Cromatograma de la muestra nº 47 perteneciente a la DO Valdeorras

Tabla 25

Identificación de los picos de los principales ácidos orgánicos del vino obtenidos mediante CLAE.

1	Tartárico
2	Málico
3	Láctico
4	Acético
5	Cítrico
6	Succínico

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

a 43.1 meq/l (media 33.2), y entre 16.0 y 48.1 meq/l (media 29.6) en los de la DO Valdeorras.

En cuanto al ácido málico, los resultados están comprendidos entre 0.00 y 26.40 meq/l (media 7.21) para los vinos de la DO Rías Baixas. En el estudio de cada una de las subzonas, los vinos del Salnés contienen entre 0.55 y 7.13 meq/l (media 3.21) de ácido málico, los del Condado, entre 0.00 y 21.80 meq/l (media 6.94), y los del Rosal, entre 12.00 y 26.40 meq/l (media 21.20).
Los resultados encontrados en los vinos de la DO Ribeiro oscilan entre 0.58 y 27.20 meq/l (media 10.99), y entre 0.27 y 29.50 meq/l (media 12.43) en los de la DO Valdeorras.

El ácido cítrico varía entre 0.00 y 13.30 meq/l (media 2.92) en los vinos de la DO Rías Baixas, con valores entre 0.00 y 3.75 meq/l (media 1.18) para los vinos del Salnés, entre 0.00 y 13.30 meq/l (media 5.69) para los del Condado, y entre 1.17 y 3.44 meq/l (media 2.27) para los del Rosal.
El contenido de ácido cítrico en los vinos de la DO Ribeiro está entre 0.00 y 5.48 meq/l (media 2.00) y en la DO Valdeorras, oscila entre 0.00 y 2.05 meq/l (media 1.41).

los valores de ácido láctico se encuentran entre 2.3 y 94.8 meq/l (media 46.9) en los vinos de la DO Rías Baixas. Los vinos de la subzona Salnés presentan entre 20.9 y 94.8 meq/l (media 67.8), los del Condado, entre 5.1 y 60.5 meq/l (media 32.6), y los del Rosal, entre 2.3 y 25.8 meq/l (media 10.7).

En los vinos de la DO Ribeiro se encuentran entre 0.0 y 39.4 meq/l (media 8.3), y en los de la DO Valdeorras, entre 0.8 y 19.9 meq/l (media 8.5).

Para el ácido acético, los resultados obtenidos oscilan entre 0.57 y 9.02 meq/l (media 3.68), para la DO Rías Baixas, con la excepción de la muestra 17, que presenta un valor anómalo de 22.00 meq/l. Los vinos del Salnés contienen entre 1.40 y 6.13 meq/l (media 3.34), los del Condado, exceptuando la muestra 17, entre 0.57 y 9.02 meq/l (media 4.81), y los del Rosal, entre 1.97 y 3.52 meq/l (media 2.60).
Los vinos de la DO Ribeiro presentan valores de ácido acético comprendidos entre 0.57 y 10.25 meq/l (media 2.88), y los de la DO Valdeorras, entre 3.54 y 6.90 meq/l (media 5.19), con un valor excepcionalmente alto de 16.20 meq/l para la muestra 50.

Los valores de ácido succínico para los vinos de la DO Rías Baixas se hallan comprendidos entre 2.61 y 12.50 meq/l (media 7.23), entre 2.61 y 10.10 meq/l (media 6.48) para los vinos del Salnés, entre 7.71 y 12.50 meq/l (media 9.17) para los del Condado, y entre 3.27 y 6.13 meq/l (media 5.17) para los del Rosal.
Los vinos de la DO Ribeiro presentan entre 0.91 y 7.68 meq/l (media 4.61), y los de la DO Valdeorras, entre 5.02 y 8.88 meq/l (media 6.87).

El contenido total en ácidos orgánicos se calcula sumando los valores encontrados para cada ácido en las diferentes muestras.
Los resultados para los vinos de la DO Rías Baixas oscilan entre 64 y 136 meq/l (media 92). Para la zona

del Salnés, los valores oscilan entre 60 y 136 meq/l (media 109), entre 64 y 97 meq/l (media 79) en los vinos del Condado, y entre 67 y 68 meq/l (media 68), en los vinos del Rosal.
En cuanto a la DO Ribeiro, las cantidades varían entre 44 y 85 meq/l (media 62), y entre 60 y 77 meq/l (media 68) para los de la DO Valdeorras.

La determinación de fosfatos en el vino se lleva a cabo por el método propuesto, con dilución de la muestra y lectura espectrofotométrica directa en la región visible del espectro del color desarrollado al reaccionar los fosfatos con el reactivo molibdato-vanadato. Previamente se ha comprobado que el color de la solución diluída de vino no interfiere ya que la pendiente de las rectas de calibrado obtenidas por sobrecarga del vino con cantidades crecientes de fosfatos coincide prácticamente con la de las rectas obtenidas con escalas patrón de fosfatos en agua. El método propuesto presenta un Cv% de 1.20.

Los vinos de la DO Rías Baixas presentan un contenido en fosfatos de 3.31 a 20.90 meq/l (media 9.74). En la subzona del Salnés, los valores encontrados oscilan entre 3.31 y 9.73 meq/l (media 7.33), mientras que los del Condado se hallan entre 6.00 y 15.60 meq/l (media 12.21), y los del Rosal entre 7.33 y 20.90 meq/l (media 11.98).
Los de la DO Ribeiro presentan entre 6.13 y 11.80 meq/l (media 8.82), y los de la DO Valdeorras entre 4.77 y 13.30 meq/l (media 7.94).

Para el método de determinación de cloruros en vinos se ha encontrado un Cv% de 1.88.

Los cloruros presentes en los vinos de la DO Rías Baixas oscilan entre 0.31 y 1.57 meq/l (media 0.74). En los vinos del Salnés se encuentran entre 0.31 y 1.50 meq/l (media 0.66), en los del Condado entre 0.40 y 1.57 meq/l (media 0.91), y en los del Rosal, entre 0.41 y 0.69 meq/l (media 0.59).
En los de la DO Ribeiro se encuentran entre 0.31 y 1.31 meq/l (media 0.62), y en los de la DO Valdeorras, entre 0.10 y 0.76 meq/l (media 0.38).

Los miliequivalentes aniónicos totales se calculan sumando los valores obtenidos para cada anión. En la DO Rías Baixas oscilan entre 67 y 144 meq/l (media 103), con valores entre 67 y 144 meq/l (media 117) en los vinos del Salnés, entre 78 y 112 meq/l (media 92) en los del Condado, y entre 76 y 97 meq/l (media 83) en los del Rosal.
En la DO Ribeiro se encue4ntran entre 54 y 96 meq/l (media 71), y en la DO Valdeorras, entre 74 y 82 meq/l (media 75).

En la determinación espectrofotométrica del sodio y del potasio, el Cv% encontrado ha sido de 4.4 y de 2.25, respectivamente.

Los valores encontrados para el sodio en los vinos de la DO Rías Baixas se hallan entre 0.2 y 4.2 meq/l (media 0.91), en los vinos del Salnés, entre 0.4 y 4.2 meq/l (media 0.67), en los del Condado, entre 0.2 y 2.1

meq/l (media 0.68), y en los del Rosal, entre 1.1 y 4.0 meq/l (media 2.3).
En los de la DO Ribeiro, los valores oscilan entre 0.2 y 1.5 meq/l (media 0.65), y en los de la DO Valdeorras, los vinos presentan de 0.4 a 0.7 meq/l (media 0.52) de sodio.

El potasio varía, en los vinos de la DO Rías Baixas, desde 5.5 a 49.1 meq/l (media 19.8), con valores entre 5.5 y 35.9 meq/l (media 14.1) para los vinos del Salnés, entre 11.0 y 49.1 meq/l (media 30.5) para los del Condado, y entre 12.6 y 14.1 meq/l (media 13.6) par los del Rosal.
En los vinos de la DO Ribeiro, el potasio varía desde 13.1 a 22.7 meq/l (media 15.9), y en los de la DO Valdeorras, desde 11.1 a 25.4 meq/l (media 17.3).

La valoración del calcio y del magnesio se realiza mediante complexometría, con un Cv% de 1.86 y 2.31, respectivamente.

Los contenidos de calcio de los vinos de la DO Rías Baixas se encuentran entre 2.28 y 6.21 meq/l (media 3.54), con resultados entre 2.28 y 6.21 meq/l (media 3.32) en vinos del Salnés, entre 3.03 y 4.71 meq/l (media 3.69) en los del Condado, y entre 3.75 y 4.05 meq/l (media 3.94) en los del Rosal.
En la DO Ribeiro, los vinos contienen de 2.51 a 3.47 meq/l (media 2,.95), y en la DO Valdeorras, de 2.01 a 3.23 meq/l (media 2.62).

En la DO Rías Baixas, los vinos contienen de 2.43 a 9.32 meq/l (media 6.08) de magnesio, con valores de

2.43 a 9.32 meq/l (media 5.92) para los vinos del Salnés, de 5.87 a 7.19 meq/l (media 6.33) para los del Condado, y de 5.89 a 6.14 meq/l (media 6.02) para los del Rosal.
Los vinos de la DO Ribeiro contienen de 2.80 a 5.16 meq/l (media 4.26), y los de la DO Valdeorras, de 4.86 a 6.47 meq/l (media 5.36).

El hierro en los vinos se determina por un método que implica una modificación del método oficial español, con aplicación de la segunda derivada del espectro (Fig. 14). Las posibles interferencias por el color del vino diluído se han comprobado previamente por comparación de las pendientes de las rectas de calibrado obtenidas con soluciones patrón y con el vino sobrecargado, encontrando que son prácticamente coincidentes, pudiendo establecer, de este modo, la validez del método propuesto. El Cv% obtenido es de 3.95.

El contenido en hierro varía de 0.047 a 0.939 meq/l (media 0.364) en los vinos de la DO Rías Baixas, con valores entre 0.047 y 0.935 meq/l (media 0.405) para los vinos del Salnés, entre 0.062 y 0.379 meq/l (media 0.189) para los vinos del Condado, y entre 0.175 y 0.939 meq/l (media 0.636) para los vinos del Rosal.
De 0.090 a 0.259 meq/l (media 0.197) contienen los vinos de la DO Ribeiro, y de 0.068 a 0.155 meq/l (media 0.107) los vinos de la DO Valdeorras.

El método espectrofotométrico propuesto para el manganeso, también con aplicación de la segunda derivada (Fig. 15), presenta un Cv% de 1.91

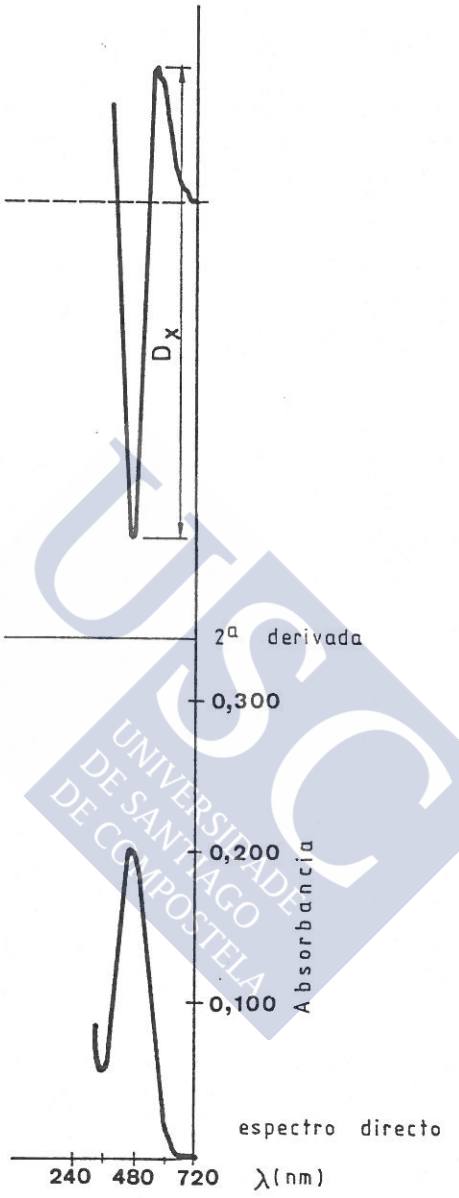


Fig.14. Espectro directo UV/VIS y segunda derivada de un patrón de hierro

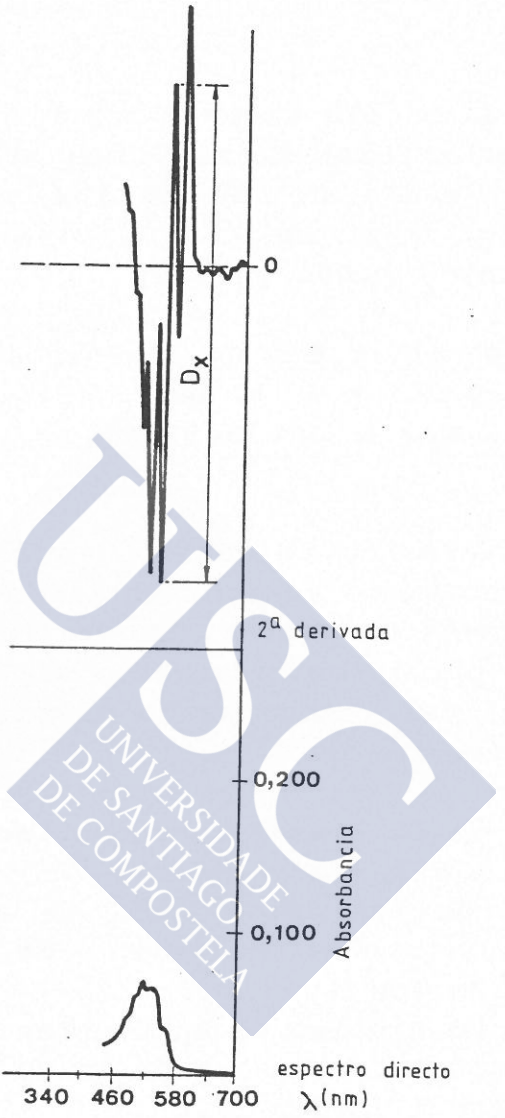


Fig.15. Espectro directo UV/VIS y segunda derivada de un patrón de manganeso

Este parámetro oscila entre 0.082 y 0.291 meq/l (media 0.157) en la DO Rías Baixas, con valores de 0.082 a 0.243 meq/l (media 0.128) en los vinos del Salnés, entre 0.169 y 0.291 meq/l (media 0.212) en los del Condado, y entre 0.094 y 0.139 meq/l (media 0.124) en los del Rosal.
Los resultados obtenidos en los vinos de la DO Ribeiro varían entre 0.084 y 0.352 meq/l (media 0.186), y entre 0.109 y 0.212 meq/l (media 0.148) en los de la DO Valdeorras.

Los miliequivalentes catiónicos totales se determinan mediante intercambio iónico, haciendo pasar un volumen de vino a través de resinas que retienen los cationes, cambiándolos por iones hidrógeno, valorándose el aumento de acidez, tal y como se ha descrito anteriormente. El Cv% obtenido fue de 0.93.

Los vinos de la DO Rías Baixas contienen de 24.6 a 52.1 meq/l (media 36.1), con valores de 24.6 a 45.5 meq/l (media 31.9) en los del Salnés, de 31.4 a 52.1 meq/l (media 41.9) en los del Condado, y de 32.7 a 40.8 meq/l (media 36.3) en los del Rosal.
En los de la DO Ribeiro se encuentran entre 26.0 y 41.5 meq/l (media 30.9), y en los de la DO Valdeorras, entre 23.2 y 31.4 meq/l (media 27.8)

La determinación de los componentes volátiles del vino se lleva a cabo mediante cromatografía de gases. Se emplea una columna rellena de Carbopack C recubierta con un 0.2% de Carbowax 1500 para el análisis simultáneo de los componentes volátiles mayoritarios: acetaldehído, metanol, etanol, propanol, isobutanol, alco-

hol amílico activo (2-metil-1-butanol), alcohol isoamílico (3-metil-1-butanol), 2-feniletanol, acetato de etilo y lactato de etilo (Fig. 16, 17, 18, 19, 20, 21 y 22). En la tabla 26 se identifican los picos obtenidos. El Cv% obtenido para cada uno de estos parámetros es de 3.41, 3.88, 0.63, 5.42, 5.20, 3.57, 1.82, 2.77, 4.07 y 3.53, respectivamente.

Aunque se detecta en varias muestras la presencia de ácido acético (Fig. 23), cuyo pico aparece inmediatamente detrás del correspondiente al estándar interno, no se ha podido cuantificar al ser la respuesta del cromatógrafo variable para este componente, determinándose junto con los demás ácidos orgánicos mediante cromatografía líquida de alta resolución.

El 2,3-butanodiol, identificado asimismo en numerosas muestras con esta columna (Fig. 16, 18, 19, 20, 21 y 22), no ha podido ser cuantificado dadas las bajas concentraciones que se hallan en estos vinos y el elevado factor de respuesta, en estas condiciones de trabajo.

Mediante el método puesto a punto se consigue, con inyección directa del vino, separar y cuantificar el 2-feniletanol, cuyo pico aparece detrás del pico de la glicerina. Este componente, tal y como se refleja en los antecedentes bibliográficos, se determina normalmente previa concentración de la muestra, mientras que en las condiciones propuestas por nosotros este paso no es necesario.

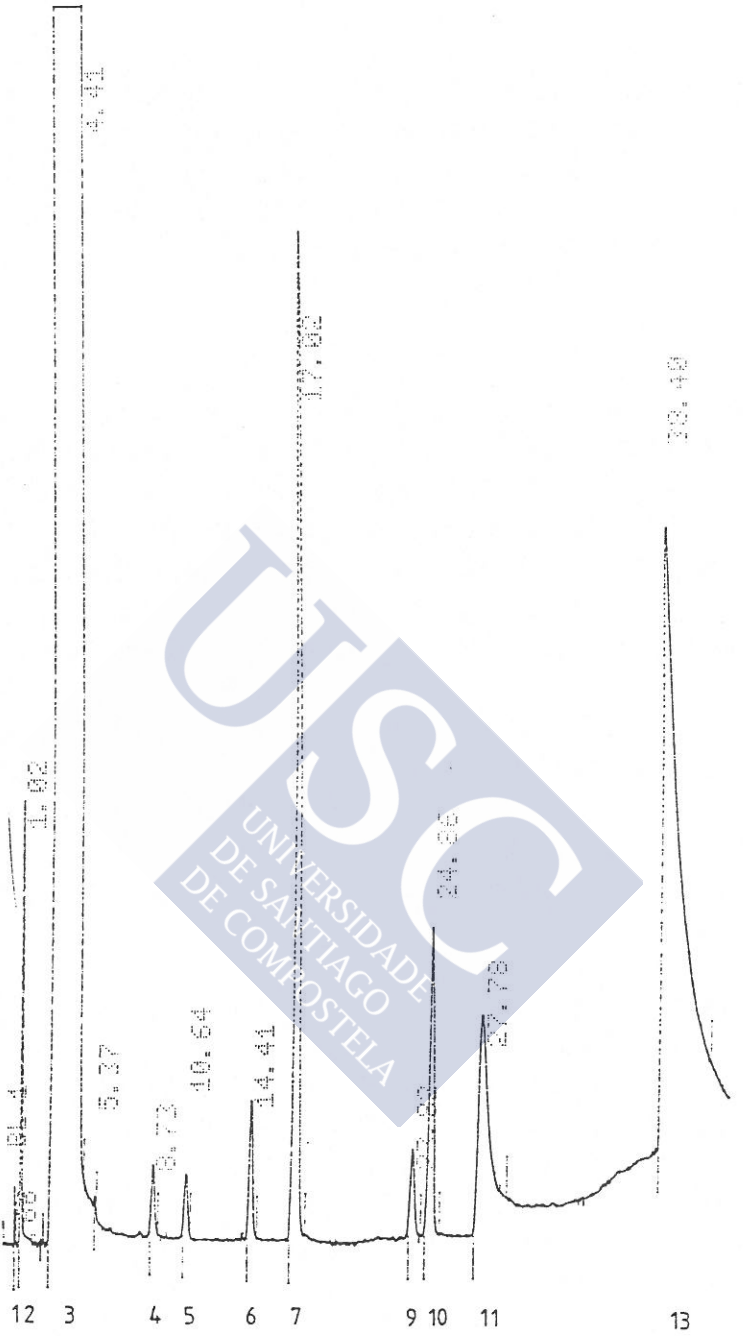


Fig.16. Cromatograma de un patrón artificial de vino obtenido con columna rellena de Carbopack C recubierto de Carbowax 1500 al 0.2%

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

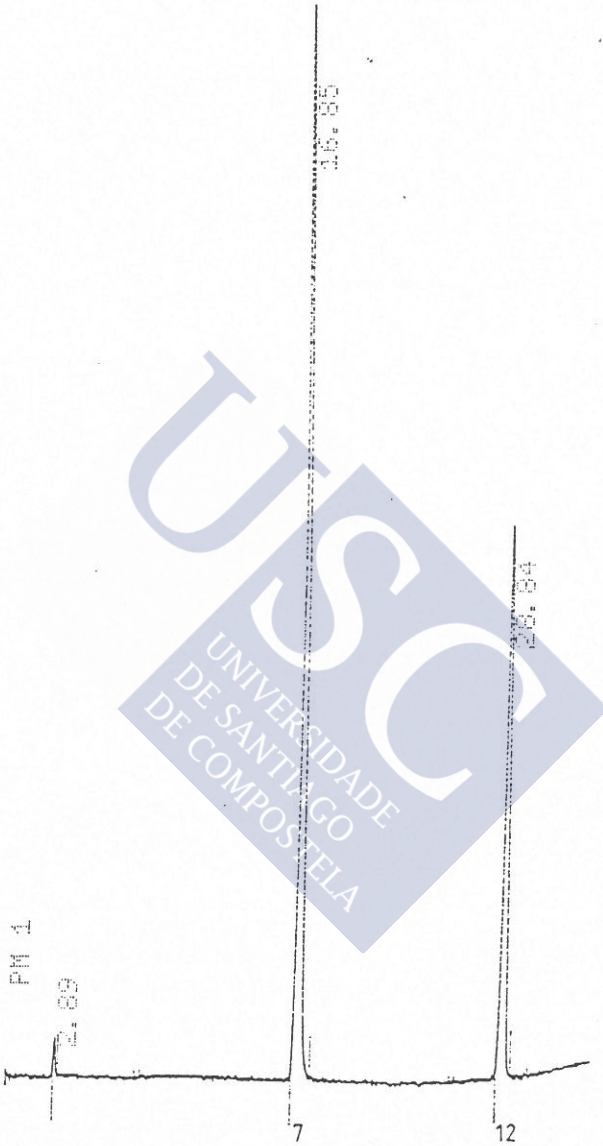


Fig.17. Cromatograma de un patrón de lactato de etilo en agua obtenido con columna rellena de Carbopack C recubierto de Carbowax 1500 al 0.2%

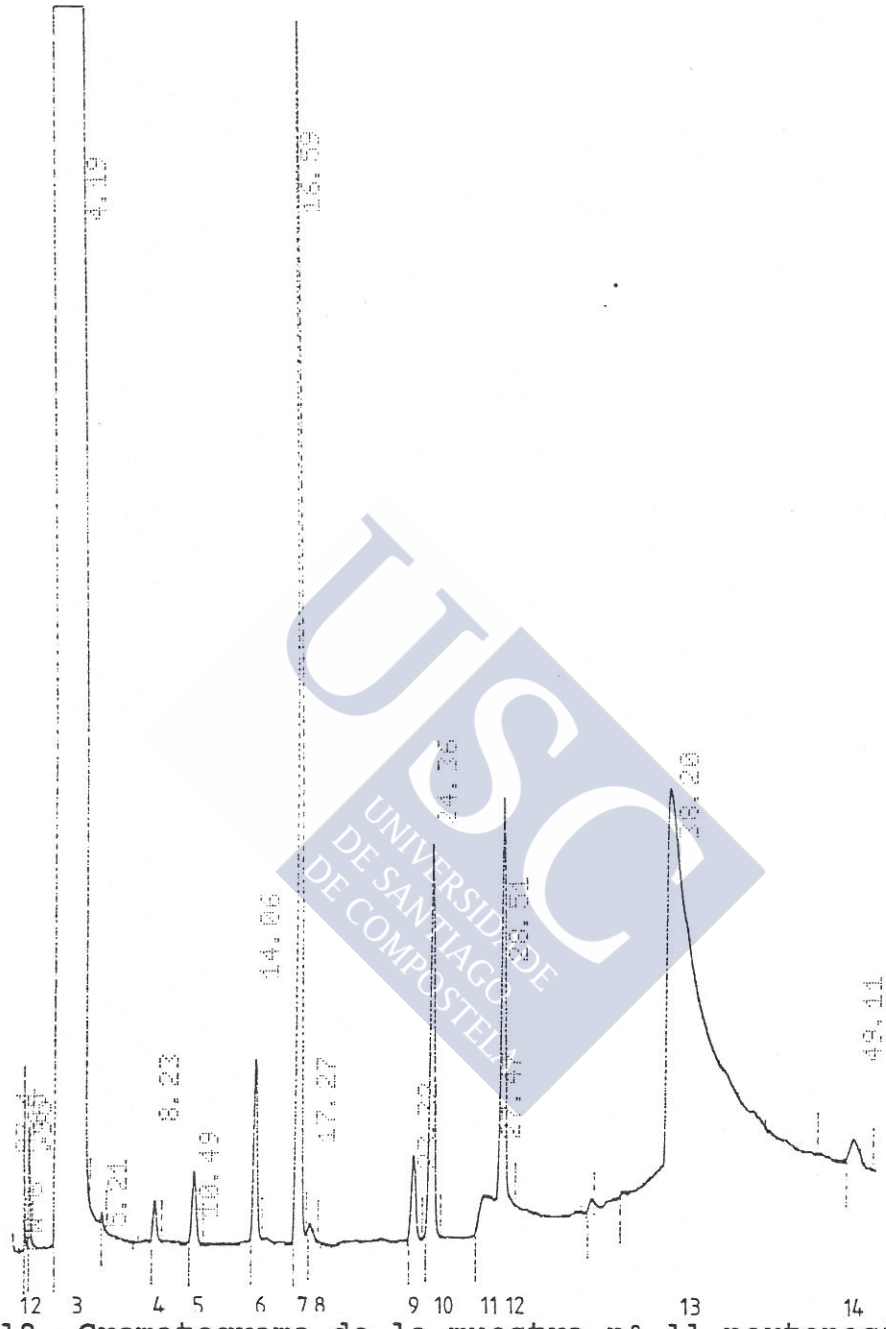


Fig.18. Cromatograma de la muestra nº 11 perteneciente a la DO Rías Baixas, subzona Salnés, obtenido con columna rellena de Carbopack C recubierto de Carbowax 1500 al 0.2%

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

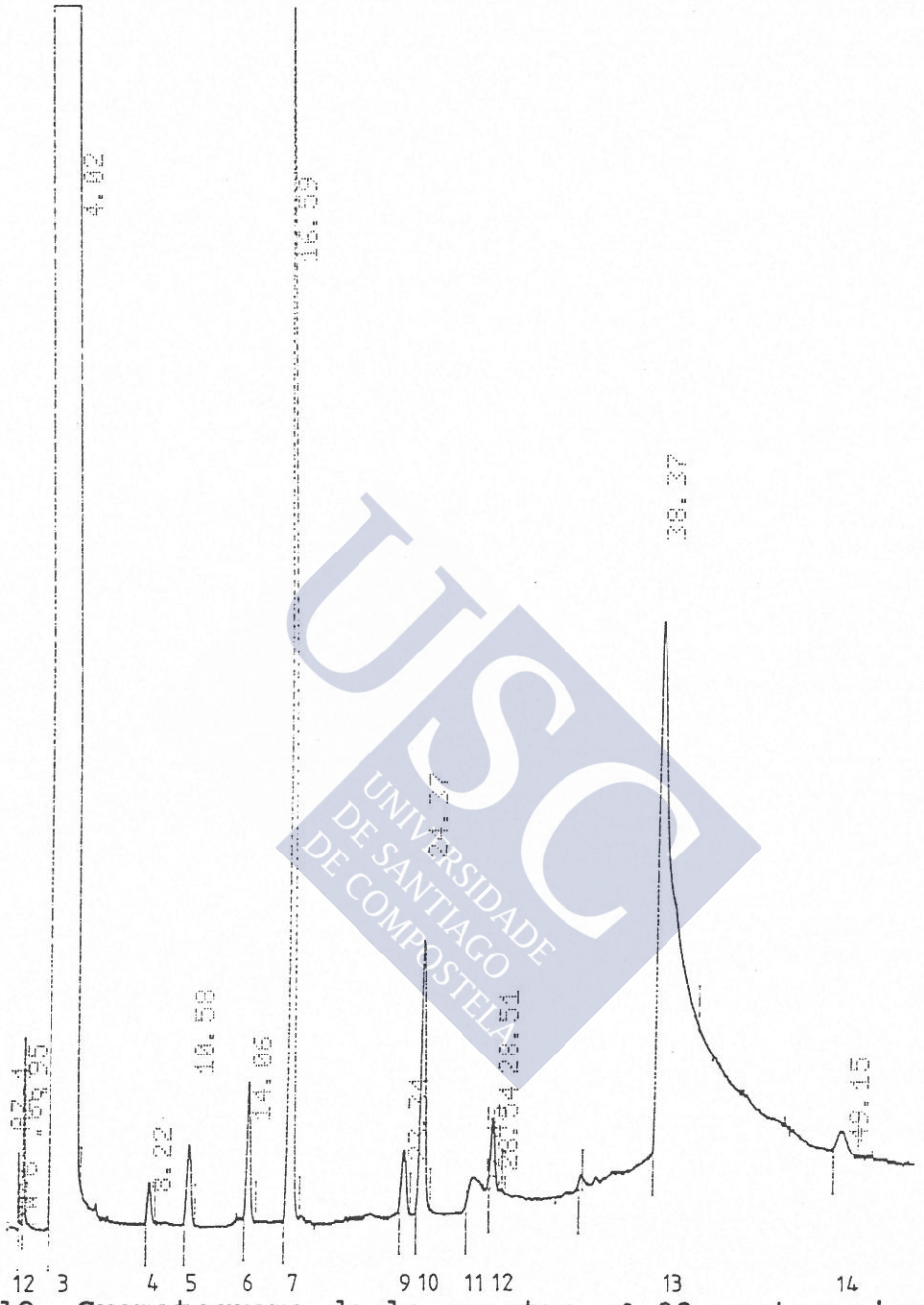


Fig.19. Cromatograma de la muestra nº 22 perteneciente a la DO Rías Baixas, subzona Condado, obtenido con columna rellena de Carbopack C recubierto de Carbowax 1500 al 0.2%

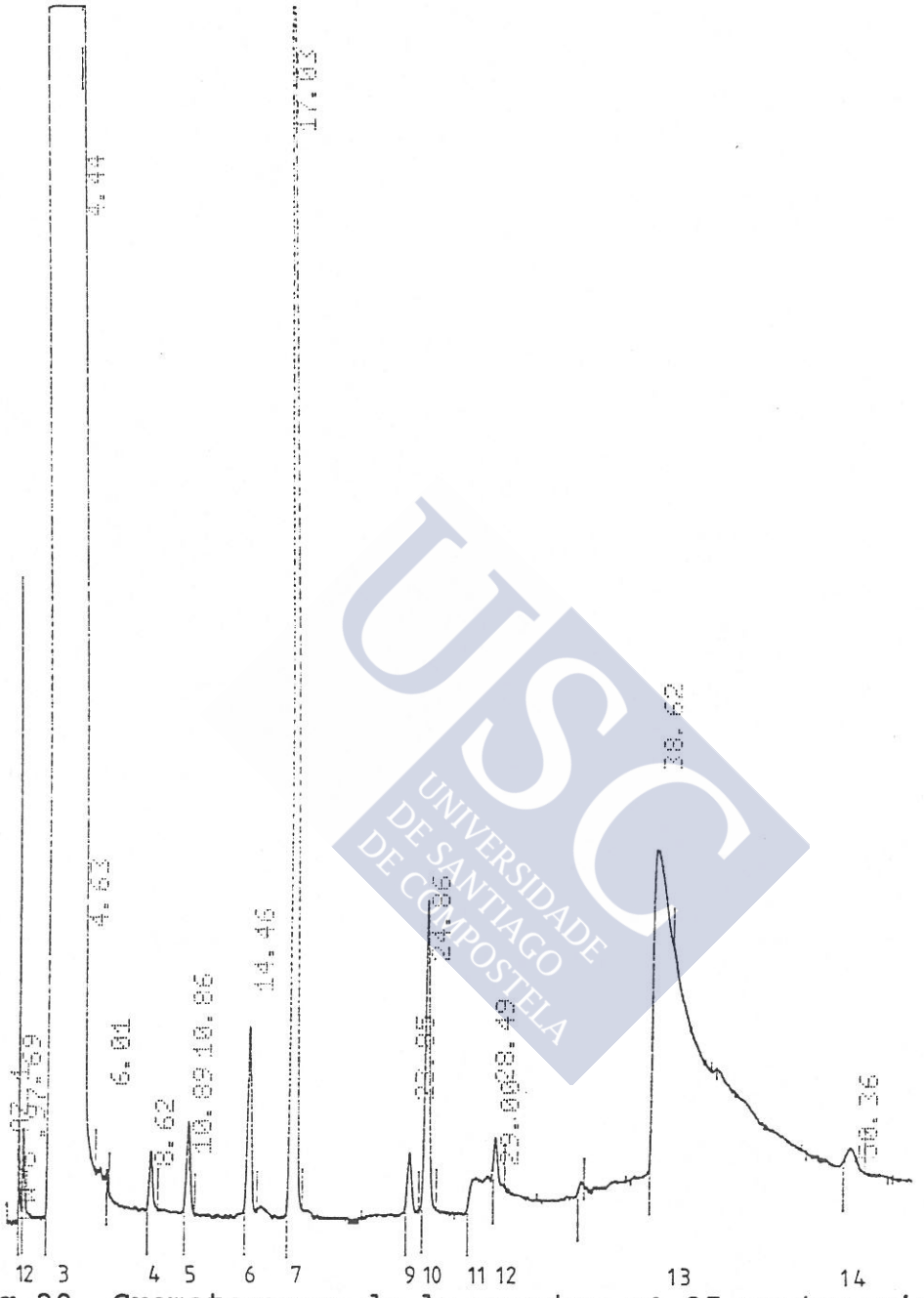


Fig.20. Cromatograma de la muestra nº 25 perteneciente a la DO Rías Baixas, subzona Rosal, obtenido con columna rellena de Carbopack C recubierto de Carbowax 1500 al 0.2%

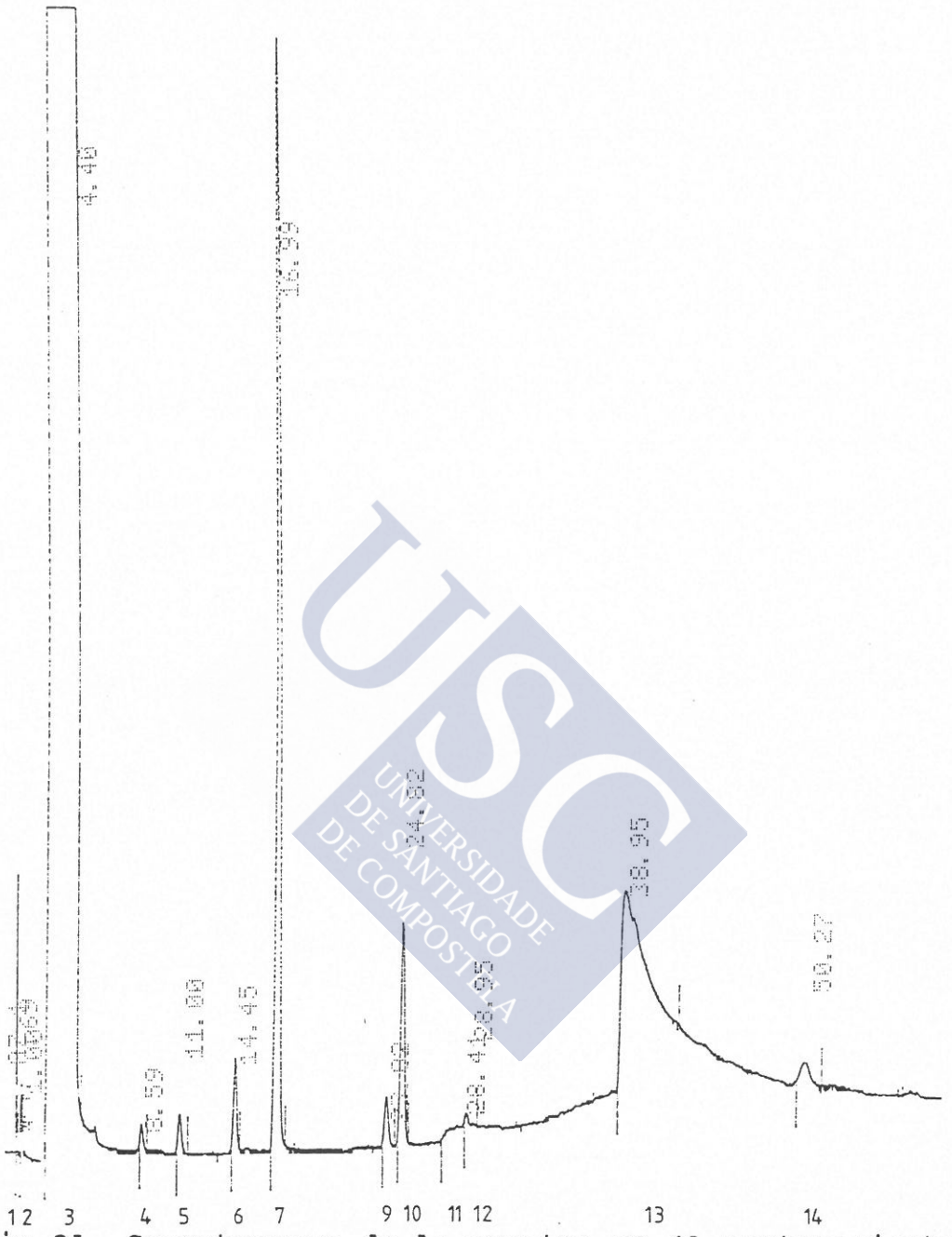


Fig.21. Cromatograma de la muestra nº 41 perteneciente a la DO Ribeiro, obtenido con columna rellena de Carbopack C recubierto de Carbowax 1500 al 0.2%

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

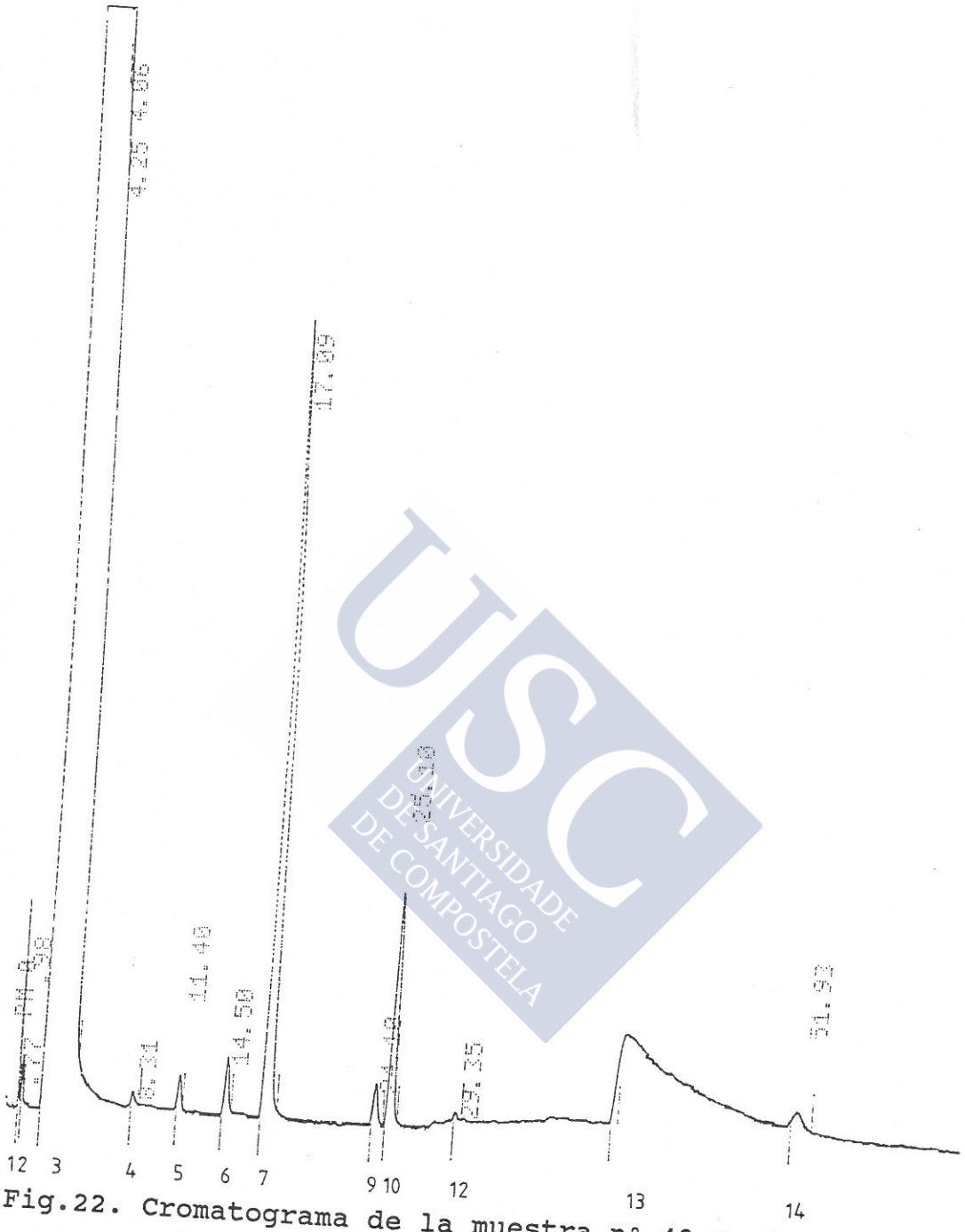


Fig.22. Cromatograma de la muestra nº 49 perteneciente a la DO Valdeorras, obtenido con columna rellena de Carbopack C recubierto de Carbowax 1500 al 0.2%

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Fig.23. Cromatograma de un patrón de ácido acético en agua obtenido con columna rellena de Carbopack C recubierto de Carbowax 1500 al 0.2%

Tabla 26

Identificación de los principales picos obtenidos mediante cromatografía de gases con columna rellena de Carbopack C recubierto con Carbowax 1500

1	Acetaldehído
2	Metanol
3	Etanol
4	Propanol
5	Acetato de etilo
6	Isobutanol
7	n-Butanol (estándar interno)
8	Acido acético
9	Alcohol amílico activo (2-metil-1-butanol)
10	Alcohol isoamílico (3-metil-1-butanol)
11	2,3-Butanodiol
12	Lactato de etilo
13	Glicerina
14	2-Feniletanol

Tabla 27

Identificación de los principales picos obtenidos mediante cromatografía de gases con columna rellena de Porapak Q.

1	Etanol
2	n-Butanol
3	Glicerina

La identificación del pico número 14 como 2-feniletanol se realizó por comparación de los tiempos de retención con un patrón de la sustancia pura en etanol al 10% (V/V) (Fig. 24), y por sobrecarga del vino. Además se obtuvo el espectro infrarrojo de un extracto etéreo de vino, comparándolo con un espectro de 2-feniletanol puro en éter, poniéndose de manifiesto las funciones características de la molécula (Fig. 25).

El acetaldehído se encuentra en los vinos de la DO Rías Baixas en cantidades que varían desde 16 a 901 mg/l (media 80), obteniéndose valores de 40 a 901 mg/l (media 72) en los vinos del Salnés, de 16 a 225 mg/l (media 91) en los del Condado, y de 50 a 130 mg/l (media 79) en los del Rosal.
El contenido de los vinos de la DO Ribeiro se halla entre 61 y 471 mg/l (media 124), y en los vinos de la DO Valdeorras entre 38 y 167 mg/l (media 89).

El metanol oscila entre 31 y 188 mg/l (media 72) en los vinos de la DO Rías Baixas, con resultados de 36 a 103 mg/l (media 49) en los vinos del Salnés, de 37 a 188 mg/l (media 122) en los del Condado y de 31 a 40 mg/l (media 36) en los del Rosal.
Los valores encontrados en los vinos de la DO Ribeiro se hallan entre 33 y 77 mg/l (media 48) y entre 14 y 120 mg/l (media 46) en los de la DO Valdeorras.

En cuanto al etanol, los vinos de la DO Rías Baixas poseen entre 8.5 y 13.3 %(V/V) (media 11.5), con valores entre 8.5 y 13.3 %(V/V) (media 12.1) en los vinos del Salnés, entre 9.0 y 12.9 %(V/V) (media 10.6)

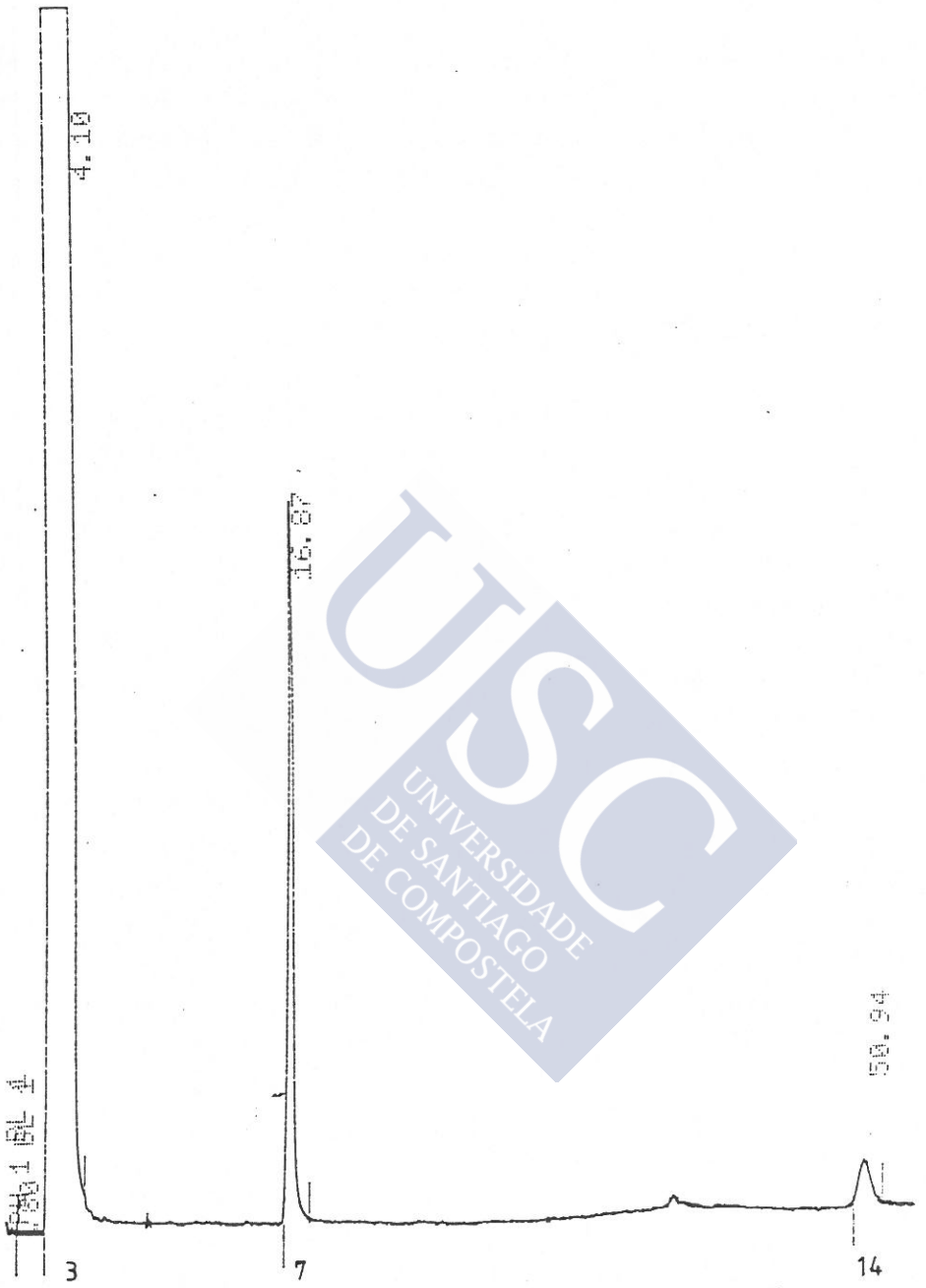


Fig.24. Cromatograma de un patrón de 2-feniletanol en etanol al 10% obtenido con columna rellena de Carbopack C recubierto de Carbowax 1500 al 0.2%

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

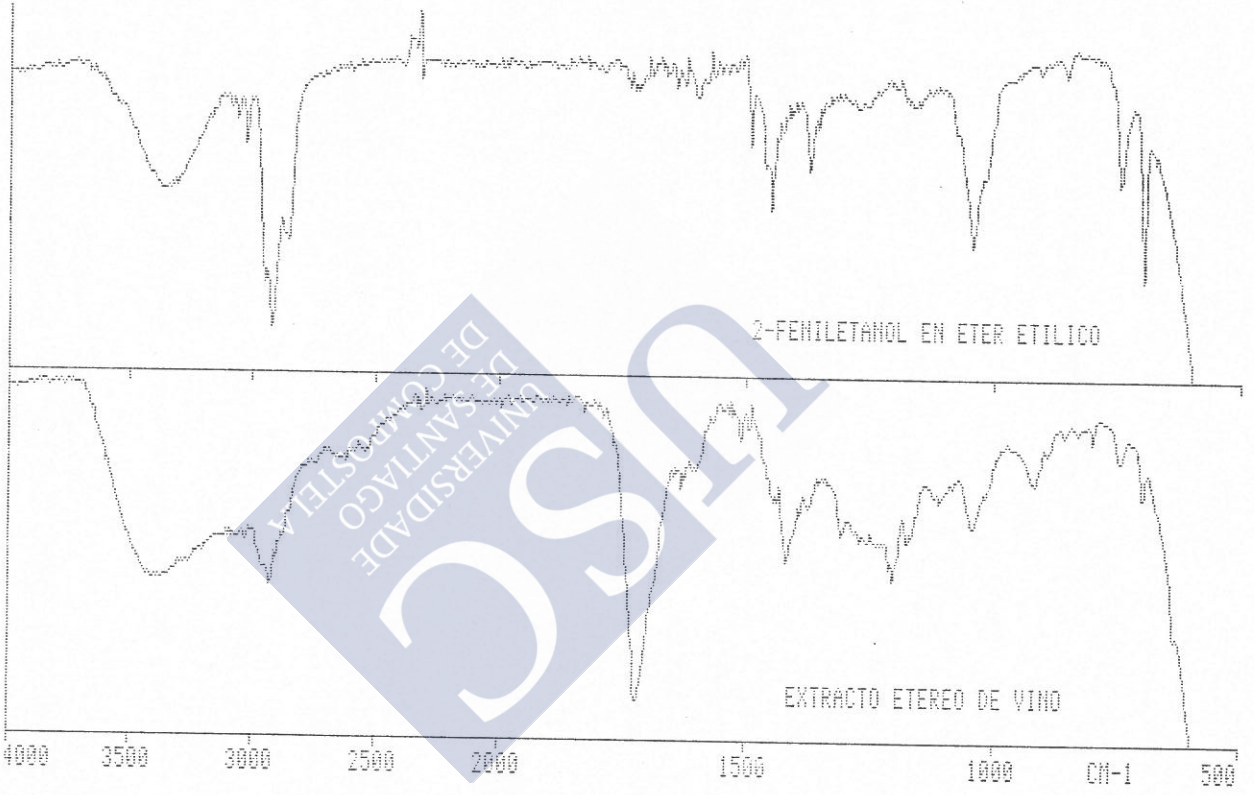


Fig.25. Espectro infrarrojo de una solución patrón de 2-feniletanol en éter etílico y de un extracto etéreo de vino

en los del Condado, y entre 10.9 y 12.6 %(V/V) (media 11.7) en los del Rosal.
Los vinos de la DO Ribeiro contienen entre 10.1 y 13.9 %(V/V) (media 11.2) y los de la DO Valdeorras, entre 11.0 y 14.4 %(V/V) (media 12.8).

Para los vinos de la DO Rías Baixas, los valores de propanol encontrados se sitúan entre 21 y 61 mg/l (media 32), con un resultado excepcional de 175 mg/l para la muestra 17. Los vinos del Salnés contienen entre 21 y 61 mg/l (media 28), los del Condado, entre 21 y 45 mg/l (media 29), exceptuando el valor encontrado para la muestra 17, perteneciente a esta subzona; y los vinos del Rosal contienen entre 25 y 28 mg/l (media 27) de propanol.
Los de la DO Ribeiro poseen entre 12 y 28 mg/l (media 18), y los de la DO Valdeorras, entre 8 y 16 mg/l (media 12).

Los valores de isobutanol oscilan entre 27 y 128 mg/l (media 60) en los vinos de la DO Rías Baixas, conteniendo los del Salnés de 28 a 128 mg/l (media 59), los del Condado, de 49 a 92 mg/l (media 64), y los del Rosal, de 27 a 73 mg/l (media 51).
Los de la DO Ribeiro poseen entre 22 y 68 mg/l (media 44), y los de la DO Valdeorras, entre 36 y 45 mg/l (media 40).

Los resultados de alcohol amílico activo en los vinos de la DO Rías Baixas se encuentran entre 11 y 28 mg/l (media 19), con valores entre 12 y 28 mg/l (media 19) en los vinos del Salnés, entre 17 y 28 mg/l (media 22)

en los vinos del Condado, y entre 11 y 19 mg/l (media 15) en los del Rosal.
Los vinos de la DO Ribeiro contienen entre 9 y 29 mg/l (media 18), y los de la DO Valdeorras, entre 13 y 26 mg/l (media 19).

El contenido de alcohol isoamílico en los vinos de la DO Rías Baixas varía de 151 a 288 mg/l (media 208), encontrándose entre 151 y 288 mg/l (media 200) en los vinos del Salnés, entre 161 y 284 mg/l (media 227) en los del Condado, y entre 154 y 235 mg/l (media 187) en los del Rosal.
En los vinos de la DO Ribeiro, los valores se encuentran entre 112 y 284 mg/l (media 189), y en los de la DO Valdeorras, entre 209 y 227 mg/l (media 202).

En los vinos de la DO Rías Baixas se han obtenido resultados comprendidos entre 0 y 34 mg/l (media 16) de 2-feniletanol, oscilando entre 0 y 27 mg/l (media 10) para los vinos del Salnés, entre 12 y 34 mg/l (media 23) en los del Condado, y entre 14 y 18 mg/l (media 16) para los del Rosal.
En los vinos de la DO Ribeiro, los valores de 2-feniletanol se encuentran entre 0 y 80 mg/l (media 27), y en los de la DO Valdeorras, entre 0 y 33 mg/l (media 21).

El acetato de etilo varía entre 8 y 272 mg/l (media 112) en los vinos de la DO Rías Baixas, con valores entre 8 y 123 mg/l (media 99) en los vinos del Salnés, entre 70 y 272 mg/l (media 143) en los del Condado, y entre 52 y 107 mg/l (media 86) en los del Rosal.
En los de la DO Ribeiro, varía entre 35 y 122 mg/l

(media 58), y en los de la DO Valdeorras, entre 55 y 237 mg/l (media 147).

Los vinos de la DO Rías Baixas contienen entre 1 y 467 mg/l (media 189) de lactato de etilo. Los del Salnés, entre 1 y 467 mg/l (media 283), los del Condado, entre 24 y 369 mg/l (media 121), y los del Rosal, entre 24 y 41 mg/l (media 33).
En los vinos de la DO Ribeiro se encuentran de 0 a 89 mg/l (media 28), y en los de la DO Valdeorras, de 11 a 44 mg/l (media 32).

Debido a la mala respuesta obtenida para la glicerina con esta columna, ha sido necesario el empleo de una columna rellena de Porapak Q para su determinación, mediante isoterma a 240 ^{o}C en tan sólo 15 minutos. Utilizando el mismo estándar interno, el n-butanol, permite la determinación simultánea de etanol y glicerina (Fig. 26, 27, 28, 29, 30 y 31). En la tabla 27 se identifican los principales picos de los cromatogramas. En el estudio de precisión el Cv% encontrado para la glicerina fue de 3.99.

La glicerina encontrada oscila entre 2.15 y 8.16 g/l (media 4.93) en los vinos de la DO Rías Baixas, con la excepción de la muestra 17 que no contiene glicerina, debida probablemente a su degradación microbiana. Los vinos del Salnés contienen entre 2.15 y 8.16 g/l (media 4.12), los del Condado, exceptuando a la muestra 17, entre 4.57 y 7.48 g/l (media 5.53), y los del Rosal, entre 2.29 y 4.30 g/l (media 3.51)
En los vinos e la DO Ribeiro, se hallan valores entre

Fig.26. Cromatograma de un patrón artificial de vino obtenido con columna rellena de Porapak Q

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Fig.27. Cromatograma de la muestra nº 15 perteneciente a la DO Rías baixas, subzona Salnés, obtenido con columna rellena de Porapak Q

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Fig.28. Cromatograma de la muestra nº 18 perteneciente a la DO Rías Baixas, subzona Condado, obtenido con columna rellena de Porapak Q

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Fig.29. Cromatograma de la muestra nº 25 perteneciente a la DO Rías Baixas, subzona Rosal, obtenido con columna rellena de Porapak Q

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Fig.30. Cromatograma de la muestra nº 33 perteneciente a la DO Ribeiro, obtenido con columna rellena de Porapak Q

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Fig.31. Cromatograma de la muestra nº 47 perteneciente a la DO Valdeorras, obtenido con columna rellena de Porapak Q

1.80 y 7.40 g/l (media 3.89) de glicerina, y en los de la DO Valdeorras, entre 4.06 y 6.53 g/l (media 5.16).

4.3. DISCUSION DE LOS RESULTADOS DEL ANALISIS FISICO-QUIMICO

Se han comparado, utilizando gráficos de barras, los resultados obtenidos para los vinos de las tres DO estudiadas, siguiendo el mismo orden mantenido anteriormente.

El pH de los vinos estudiados se encuentra entre valores que se consideran normales en los vinos, no superando, salvo alguna excepción, el valor de 3.50. Se puede afirmar que, en general, los vinos de la DO Ribeiro son algo más ácidos, mientras que los valores más altos de pH corresponden a los vinos del Condado, dentro de la DO Rías Baixas (Fig. 32).

El contenido en extracto seco total más bajo corresponde a los vinos de la DO Ribeiro, con diferencia notable frente a los de la DO Rías Baixas, cuyos valores medios son superiores. La media en la DO Valdeorras se ve afectada por la existencia de una muestra con un valor de extracto superior a 26.0 g/l (Fig. 33).

Los grupos de vinos considerados no difieren sustancialmente en cuanto a contenido en cenizas, con excepción de los vinos del Condado, que presentan valores más elevados, tal y como se observa en la figura (Fig. 34).

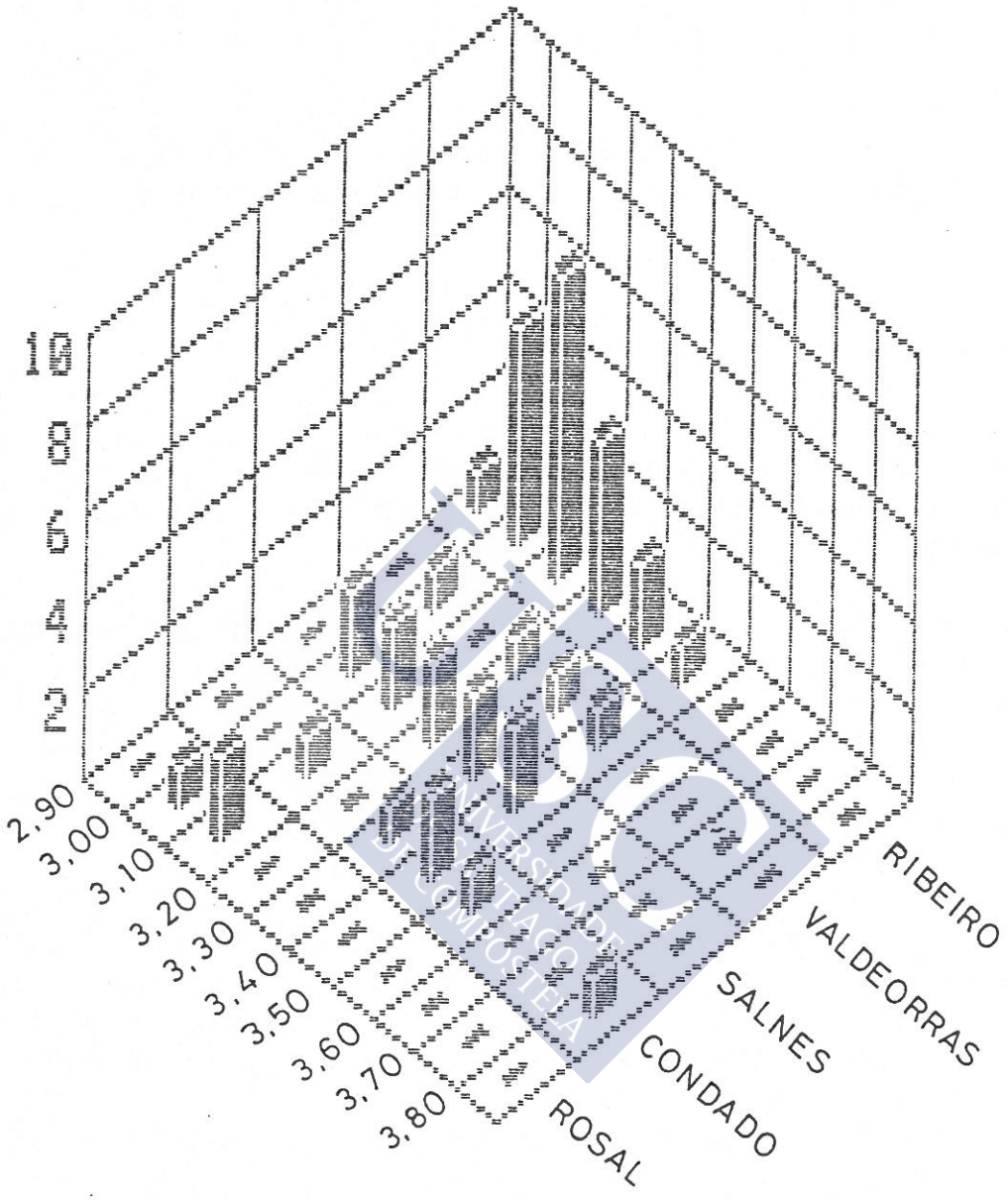


Fig.32. Distribución del valor de pH en los grupos de vinos estudiados

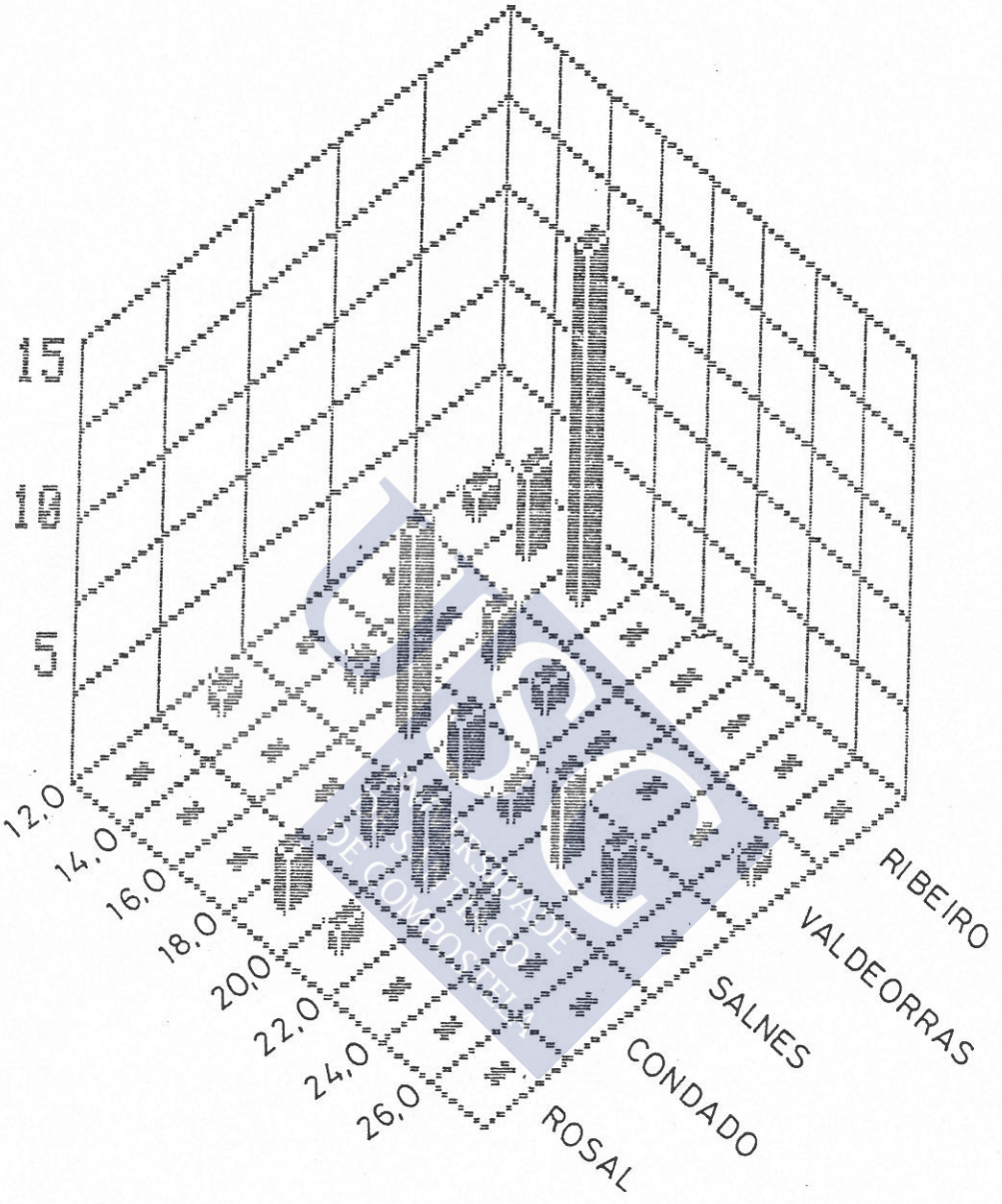


Fig.33. Distribución del contenido en extracto seco (g/l) en los grupos de vinos estudiados

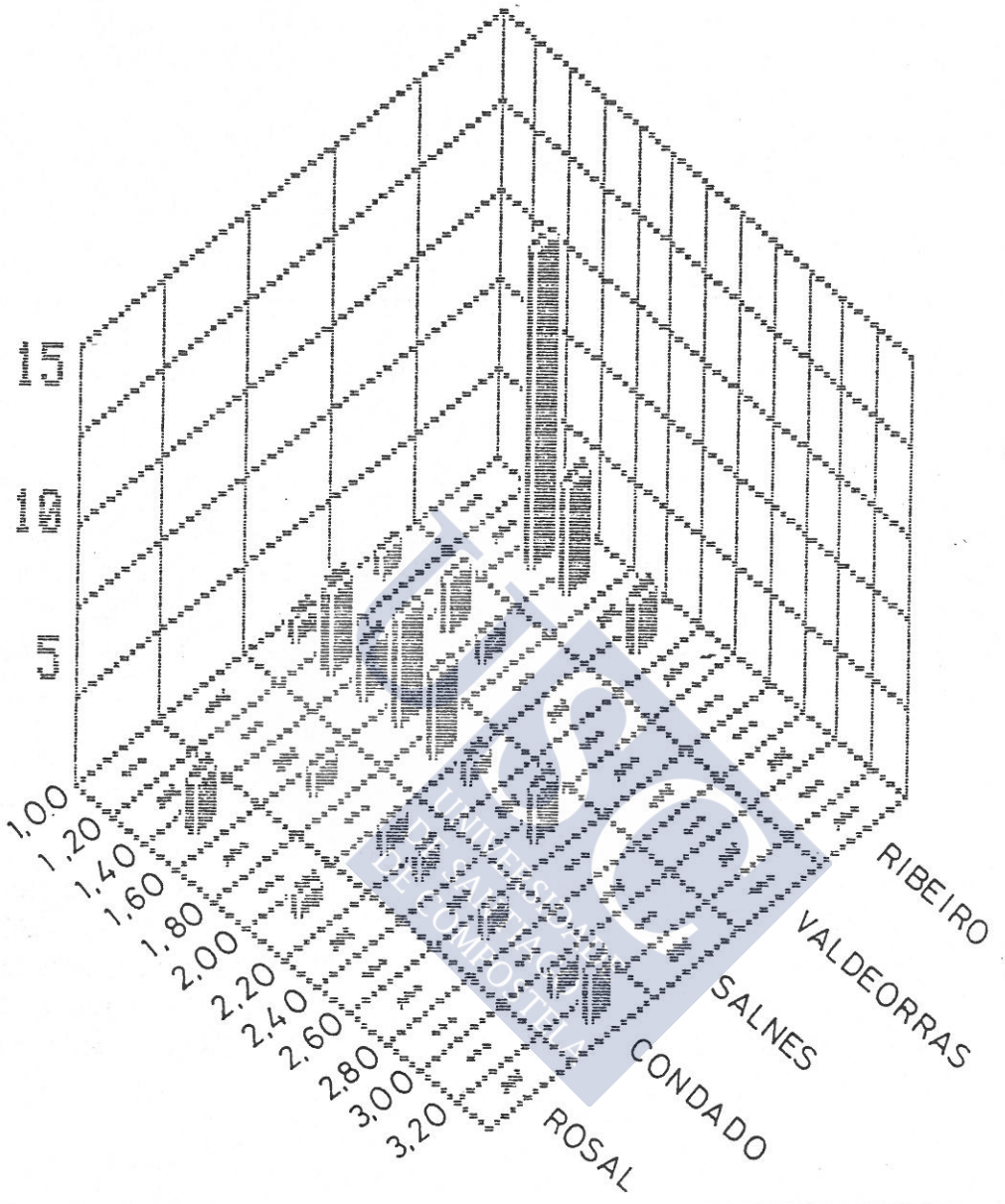


Fig.34. Distribución del contenido en cenizas (g/l) en los grupos de vinos estudiados

Los valores más altos de alcalinidad de las cenizas corresponden a la DO Rías Baixas, en especial a los vinos del Salnés y del Condado, lo que indica que poseen mayor cantidad de ácidos orgánicos salificados. No se ha encontrado diferencia entre las DO Ribeiro y Valdeorras (Fig. 35).

Existe una clara diferencia entre el contenido de ácido tartárico, menor en las muestras de la DO Rías Baixas, y las otras zonas estudiadas, especialmente frente a la DO Ribeiro, que presenta los valores más elevados, salvo una de las muestras de la DO Valdeorras que contiene más de 45.0 meq/l, desplazando la media obtenida para esta DO (Fig. 36).

Las muestras de la DO Rías Baixas son las que presentan, asimismo, una menor cantidad de ácido málico, exceptuando a las del Rosal, con valores similares a los encontrados en las DO Ribeiro y Valdeorras (Fig. 37). Esto se relaciona con la fermentación maloláctica, efectuada por la mayoría de los vinos del Salnés y del Condado, en la que las bacterias lácticas consumen ácido málico para originar láctico.

El valor medio de ácido cítrico más elevado lo presentan los vinos de la DO Rías Baixas, debido a las muestras del Condado, varias de las cuales superan los 5 meq/l. Las de la DO Valdeorras son las de menor contenido, no sobrepasando, en general, los 2 meq/l de ácido cítrico. Las muestras de la DO Ribeiro no alcanzan los 6 meq/l (Fig. 38).

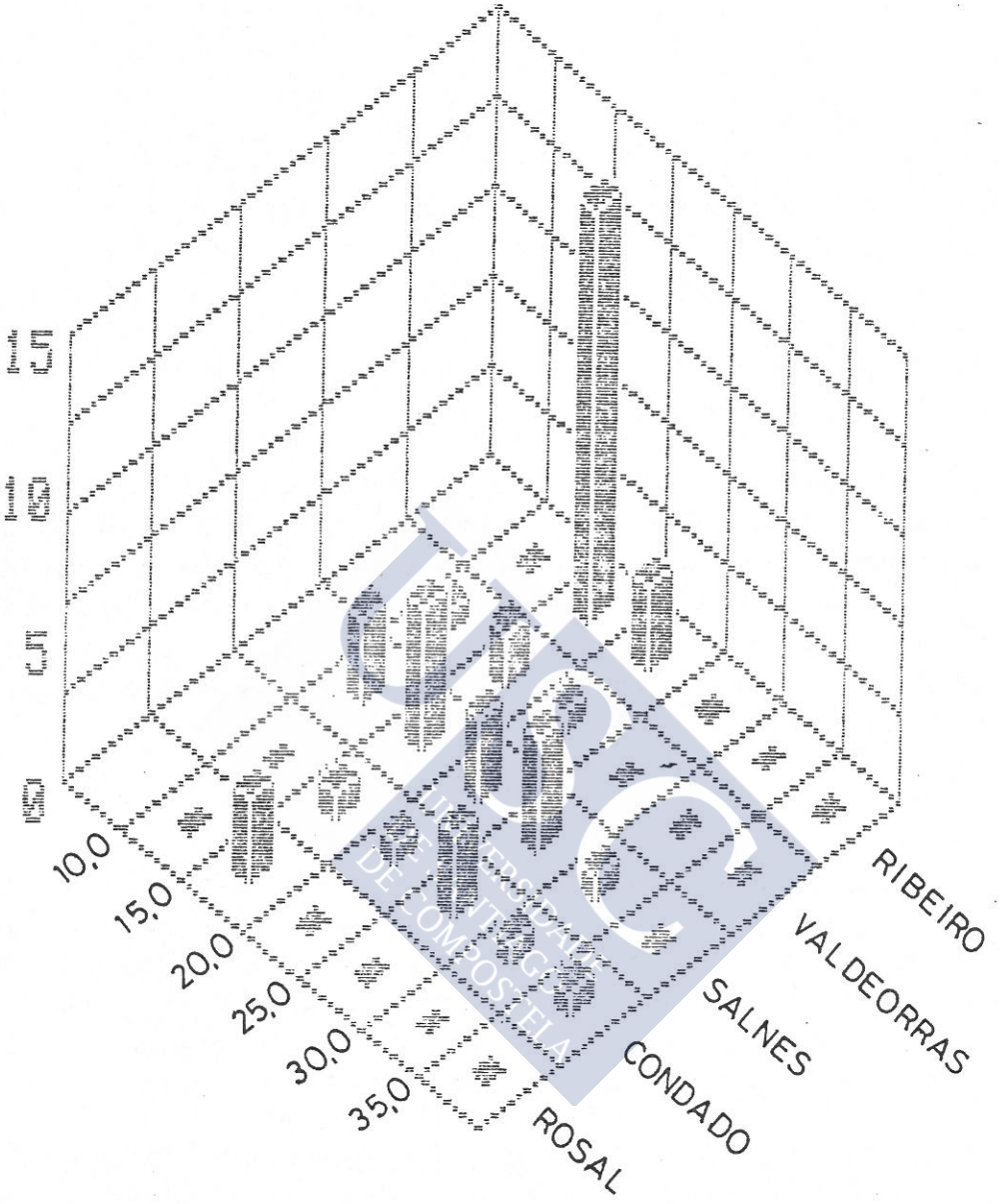


Fig.35. Distribución del valor de la alcalinidad de las cenizas (meq/l) en los grupos de vinos estudiados

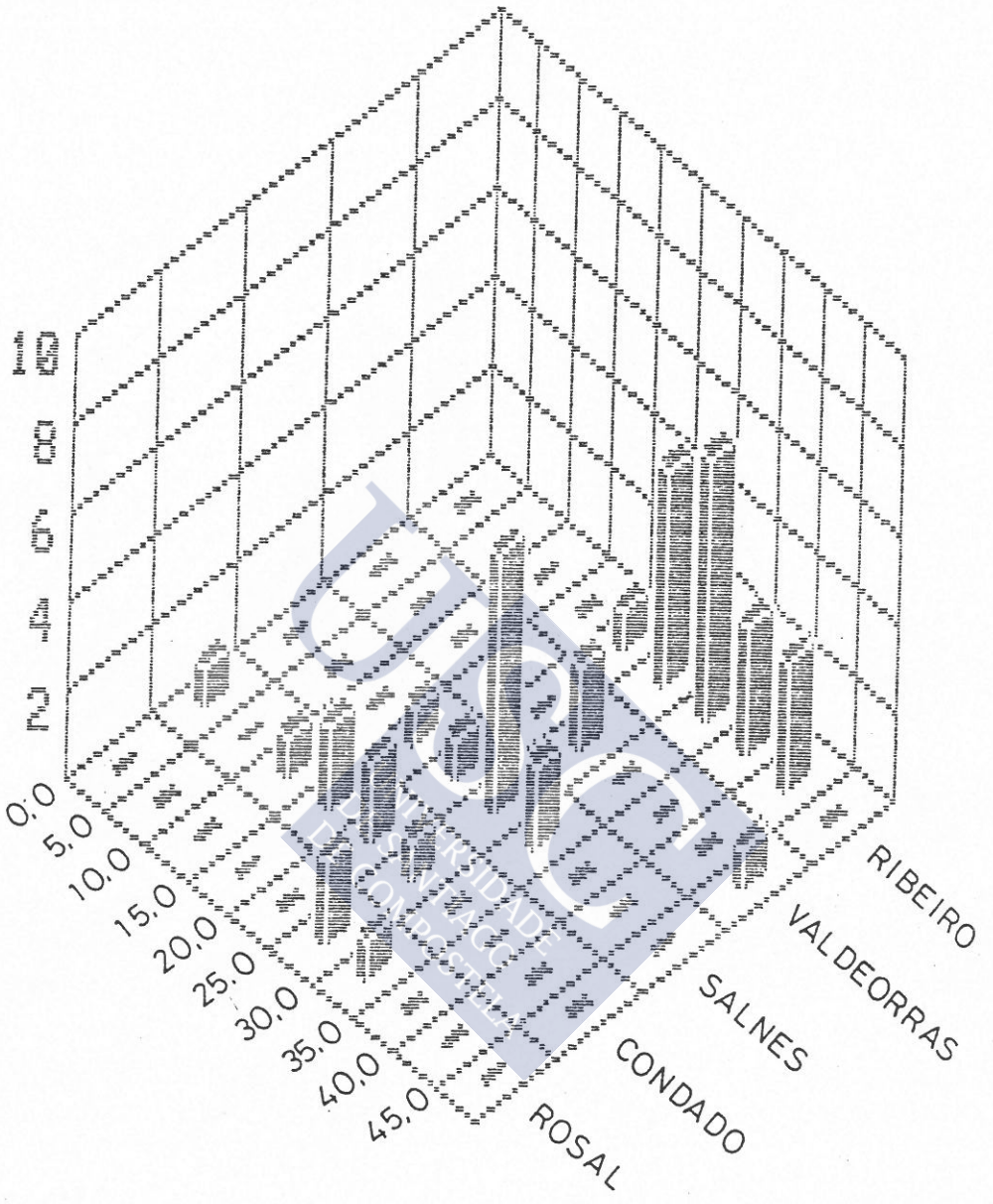


Fig.36. Distribución del contenido en ácido tartárico (meq/l) en los grupos de vinos estudiados

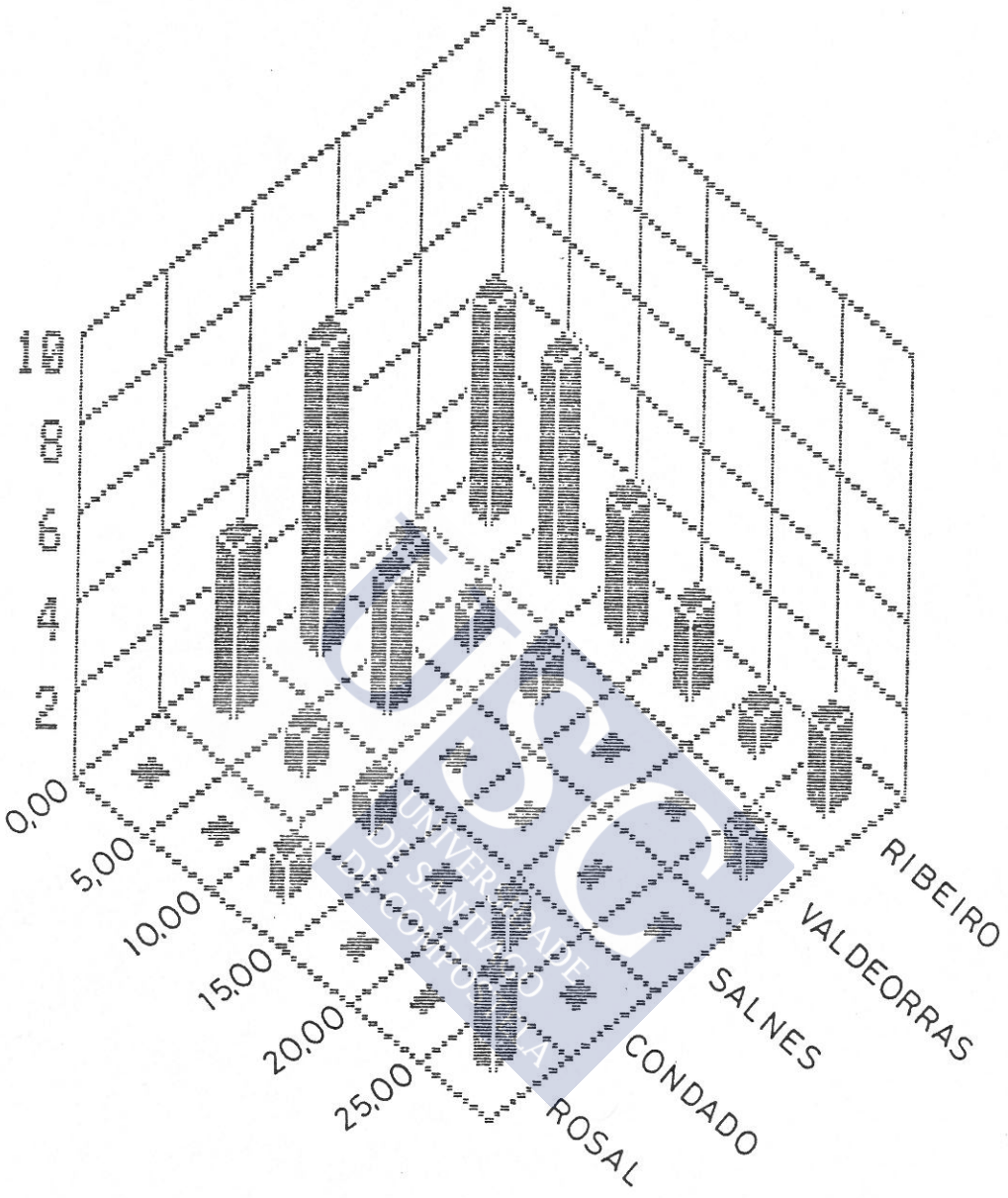


Fig.37. Distribución del contenido en ácido málico (meq/l) en los grupos de vinos estudiados

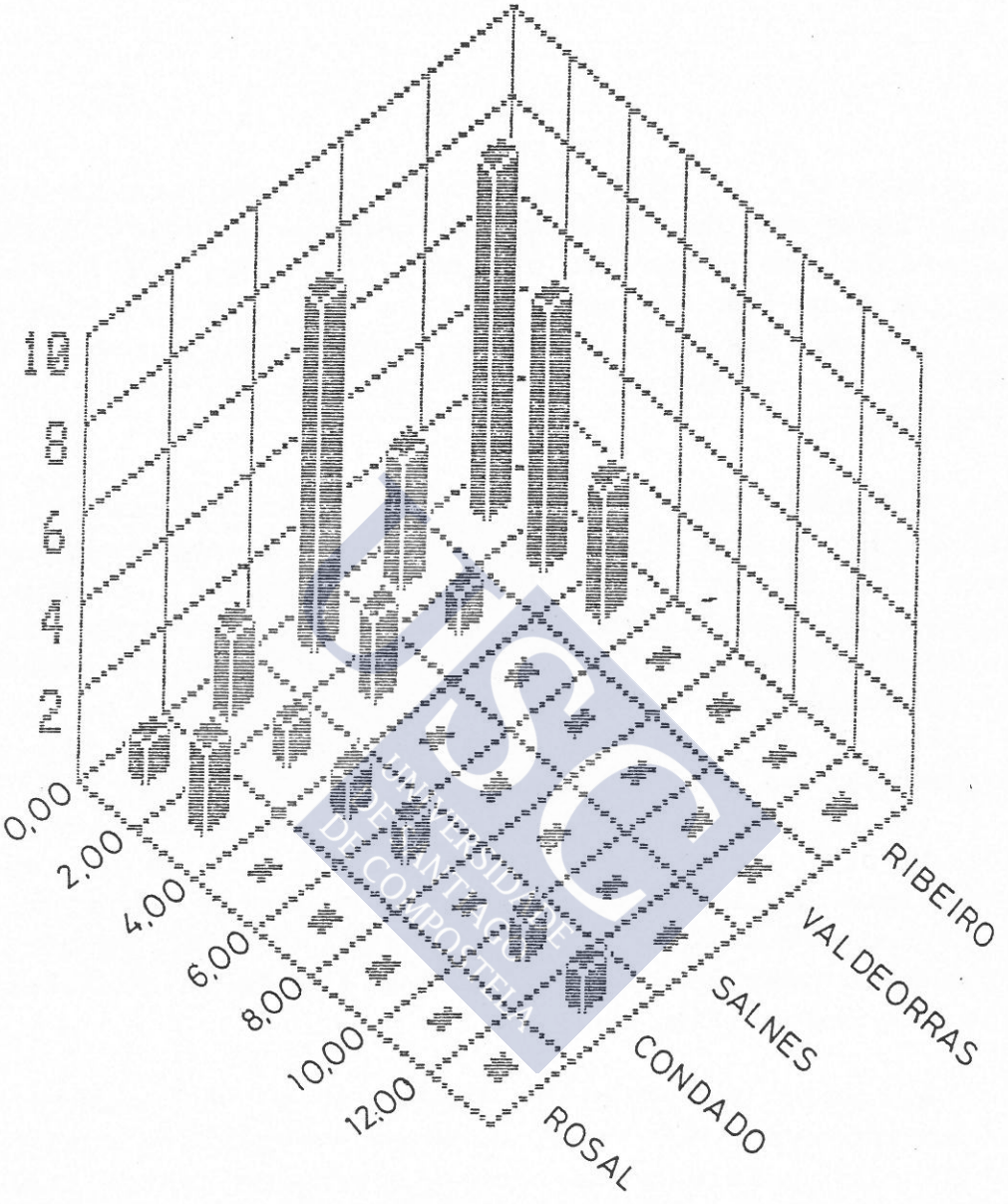


Fig.38. Distribución del contenido en ácido cítrico (meq/l) en los grupos de vinos estudiados

El contenido de ácido láctico está, como era de esperar, inversamente relacionado con el de ácido málico. Por tanto, se comprueba que son los vinos del Salnés y del Condado los que poseen más ácido láctico, mientras que los de las DO Ribeiro y Valdeorras, así como los del Rosal, contienen menos, por debajo de 10 meq/l (Fig. 39).

En general, las cantidades de ácido acético se encuentran entre los valores normales y no peligrosos para los vinos, por debajo de 12 meq/l, aunque se observa el desplazamiento de una muestra perteneciente a la DO Valdeorras y otra del Condado, con valores excepcionalmente altos (Fig. 40). Los vinos de la DO Ribeiro y los de la zona del Rosal son los que presentan, en conjunto, menos ácido acético.

Los mayores contenidos de ácido succínico se hallan en los vinos de la DO Rías Baixas, y dentro de ella, en los del Condado. Los vinos de la DO Valdeorras presentan también valores altos y los de la DO Ribeiro, los más bajos (Fig. 41).

No existen diferencias importantes en cuanto al contenido medio del total de ácidos orgánicos entre las DO Ribeiro y Valdeorras, con valores semejantes también a los de las zonas del Condado y del Rosal. Destaca, sin embargo, el elevado contenido en ácidos orgánicos de los vinos del Salnés, debido a la influencia en este parámetro del contenido en ácido láctico (Fig. 42).

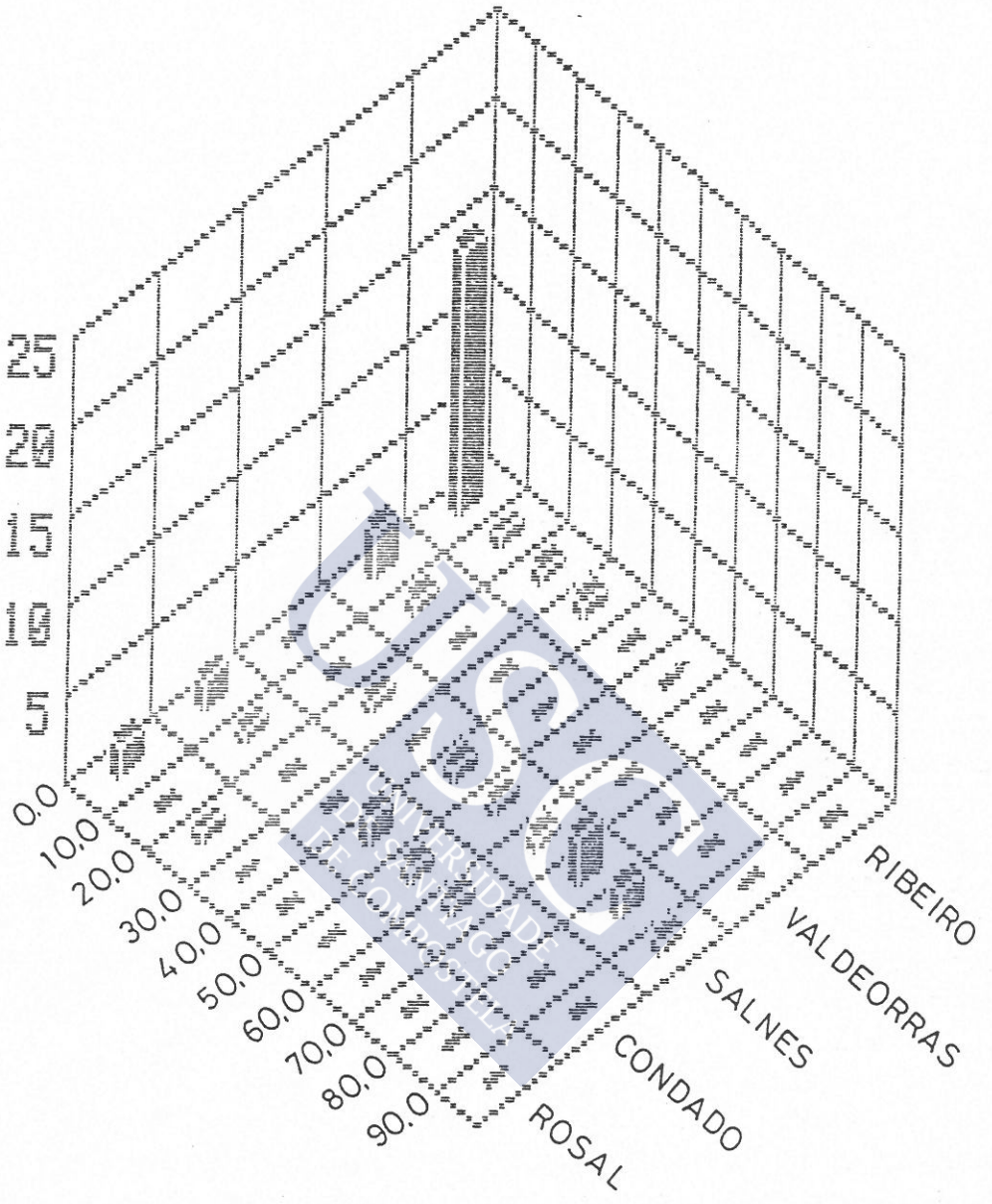


Fig.39. Distribución del contenido en ácido láctico (meq/l) en los grupos de vinos estudiados

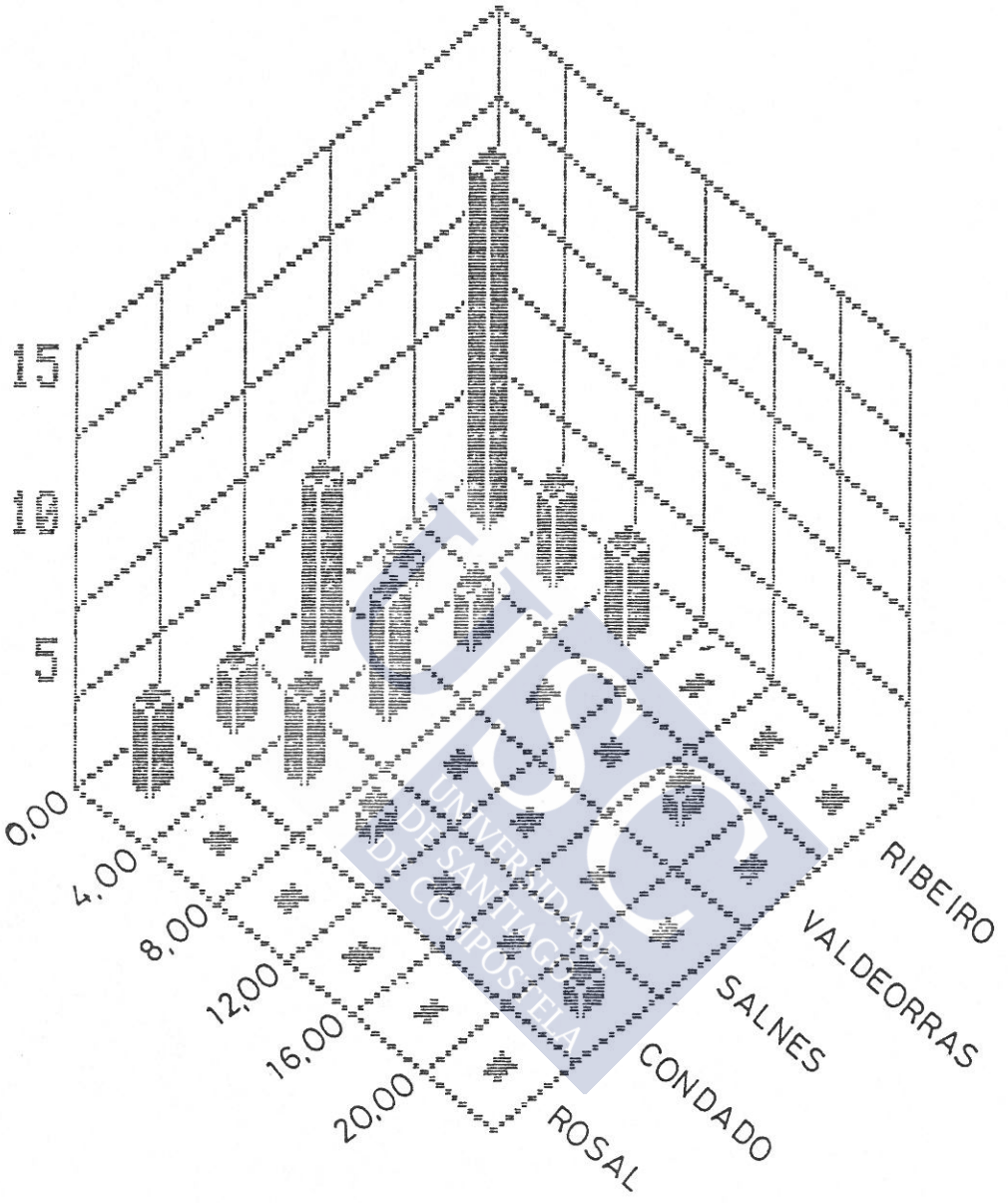


Fig.40. Distribución del contenido en ácido acético (meq/l) en los grupos de vinos estudiados

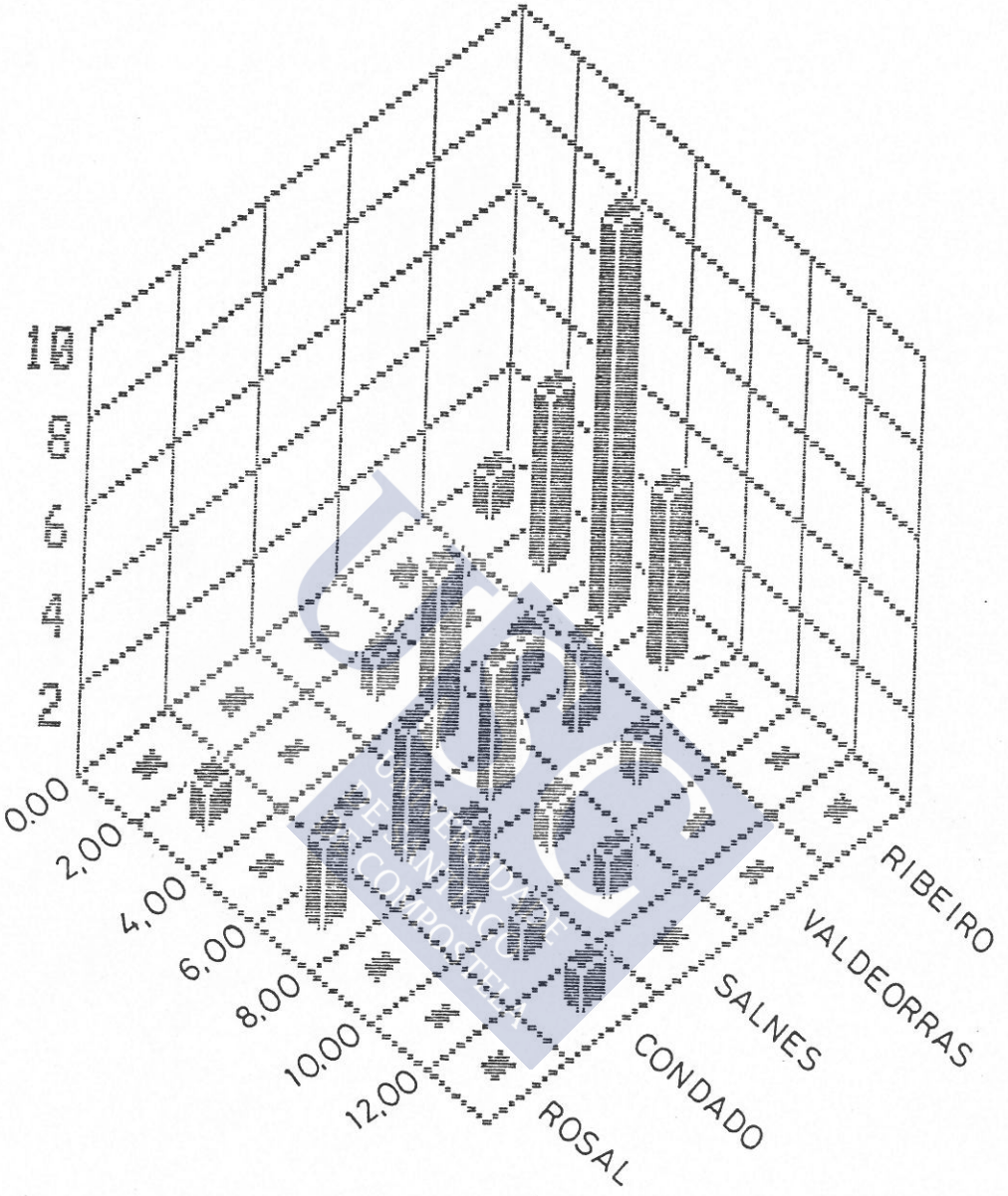


Fig.41. Distribución del contenido en ácido succínico (meq/l) en los grupos de vinos estudiados

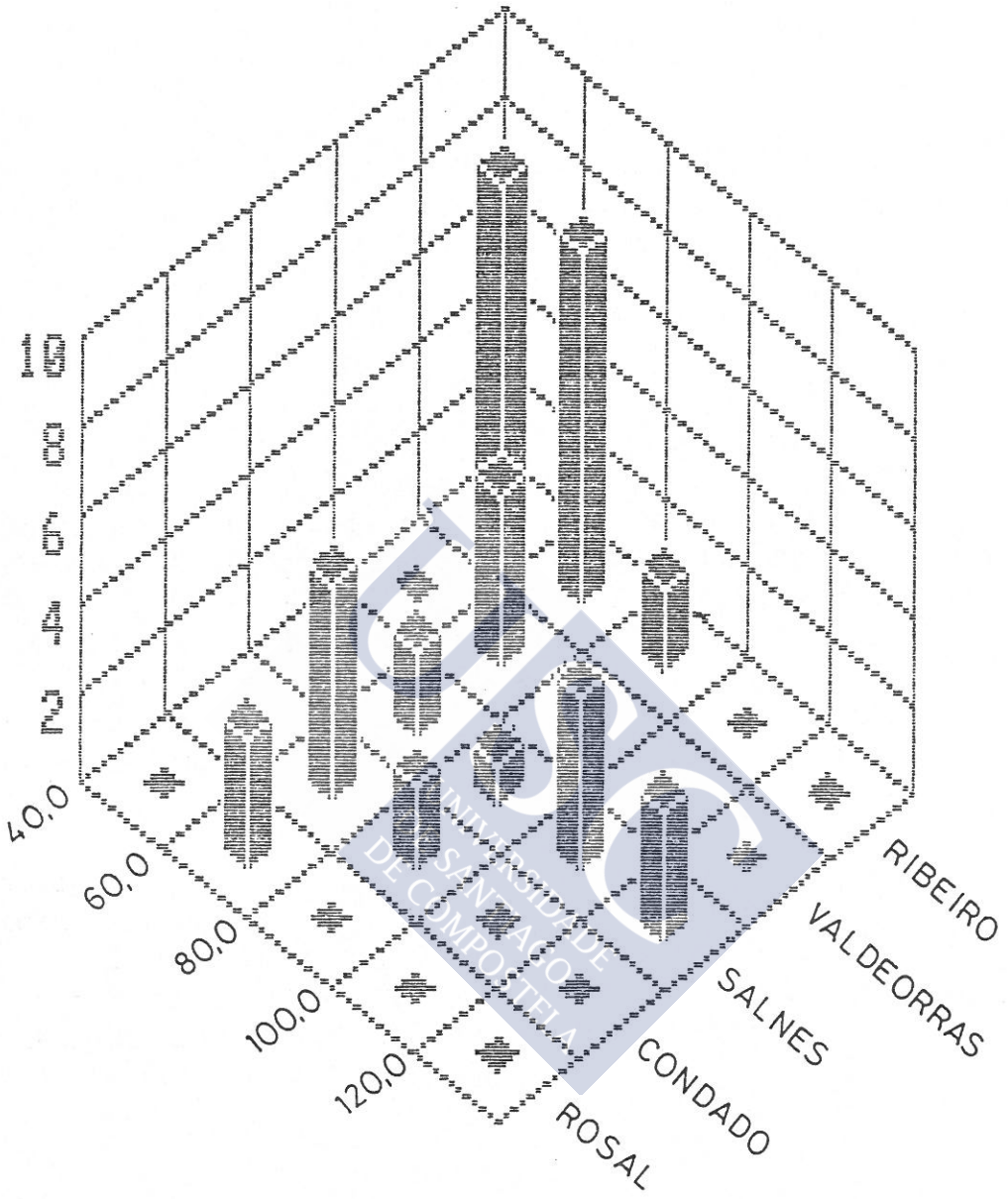


Fig.42. Distribución del contenido total en ácidos orgánicos (meq/l) en los grupos de vinos estudiados

Con respecto a los elementos minerales, hay que considerar que algunos de ellos, como los fosfatos, el potasio o el calcio, pueden variar enormemente en función de la cantidad y tipo de abonado que se haya efectuado en las viñas, impidiendo así que exista, a veces, una relación directa entre el tipo de suelo y el contenido en minerales.
Por otro lado, las diferencias entre los suelos en las DO gallegas no se pueden considerar estrictamente de forma global o general. Las variaciones son importantes dentro, incluso, de un espacio geográfico reducido. Baste simplemente señalar que parte del viñedo de mayor calidad de las DO Ribeiro y Valdeorras se ubica en terrazas, en las faldas de colinas y montes. La composición de los suelos en las mismas puede ser totalmente distinta de la encontrada en los suelos de las mismas laderas no excavadas y en los fondos de los valles.
Dado además que las parcelas cultivadas en Galicia tienen en general muy poca extensión, en la elaboración de vinos con variedades autóctonas es preciso, en muchas ocasiones, la mezcla de uvas procedentes de distintas parcelas, no siempre ubicadas en suelos de igual composición.

La media del contenido en fosfatos no difiere especialmente, considerando globalmente las tres zonas estudiadas. Sin embargo, es notable la mayor cantidasd de este componente en los vinos del Condado y del Rosal, como se observa en la figura (Fig. 43).

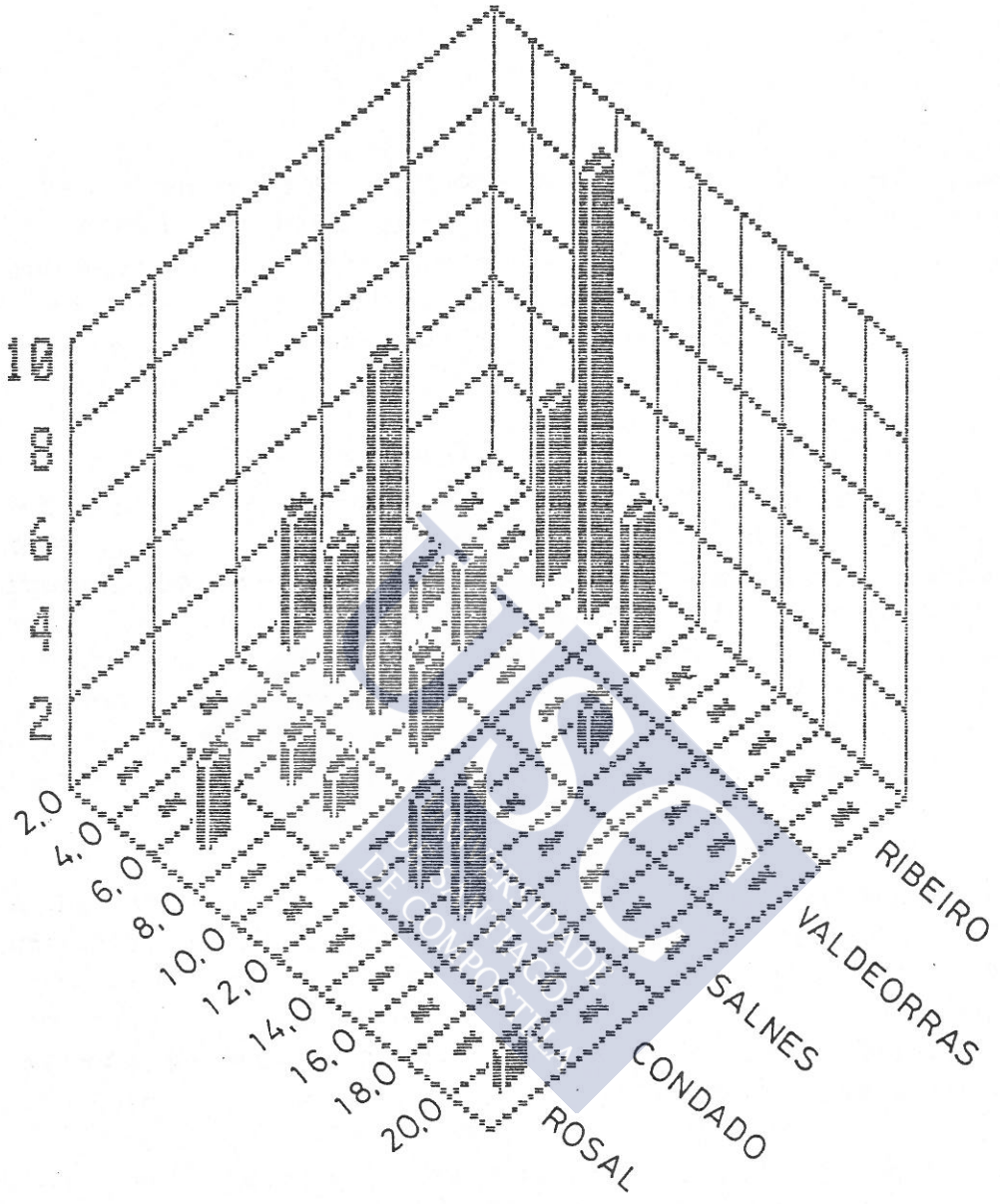


Fig.43. Distribución del contenido en fosfatos (meq/l) en los grupos de vinos estudiados

Se observa un mayor contenido medio en cloruros en los vinos de la DO Rías Baixas frente a los de las demás DO, siendo los de Valdeorras los que poseen menores valores, en función, posiblemente, del asentamiento de los viñedos, progresivamente más alejados del mar (Fig. 44).

El contenido en miliequivalentes aniónicos es mayor en los vinos del Salnés y del Condado, dentro de la DO Rías Baixas, mientras que los de la subzona del Rosal, perteneciente a esta DO y los de las DO Ribeiro y Valdeorras son bastante similares (Fig. 45).

Las concentraciones de sodio siguen una evolución paralela a la de cloruros, disminuyendo a medida que los viñedos se encuentran más hacia el interior de Galicia (Fig. 46).

El potasio es más abundante en los vinos el Condado, no habiendo diferencias destacadas entre los demás grupos (Fig. 47).

Aparentemente, los suelos de la DO Valdeorras son algo más calizos que los de las otras zonas, aunque esto no siempre es verdad, tal y como se ha señalado, y en cualquier caso, no implica que el contenido en calcio de los vinos elaborados en esta zona sea mayor. Es más, son los vinos de la DO Rías Baixas los que presentan una media más alta (Fig. 48), sin duda debido a la adición de cal a las viñas o, lo que es muy frecuente también en la zona, al aprovechamiento para abonado de los caparazones de los moluscos y otros materiales

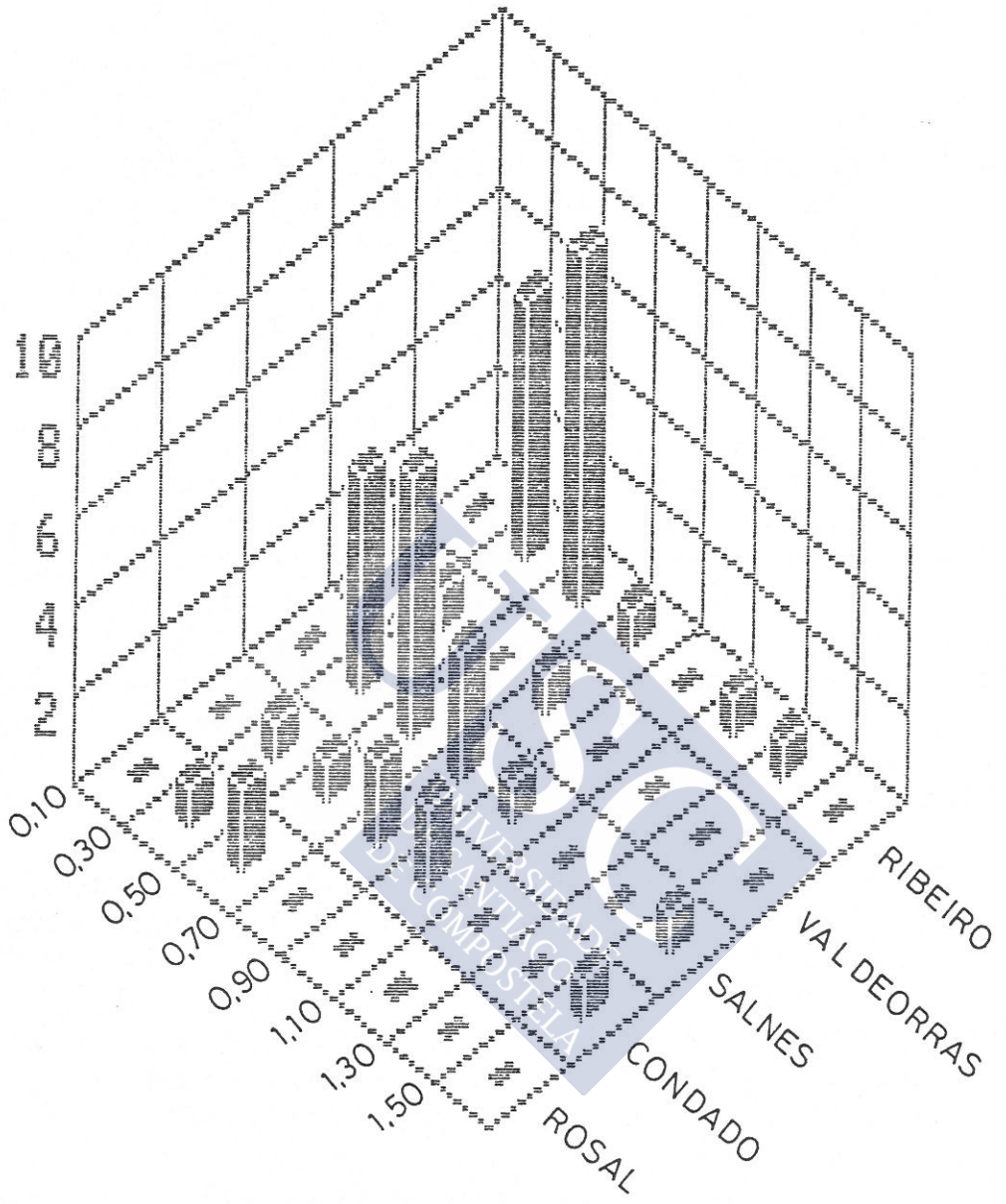


Fig.44. Distribución del contenido en cloruros (meq/l) en los grupos de vinos estudiados

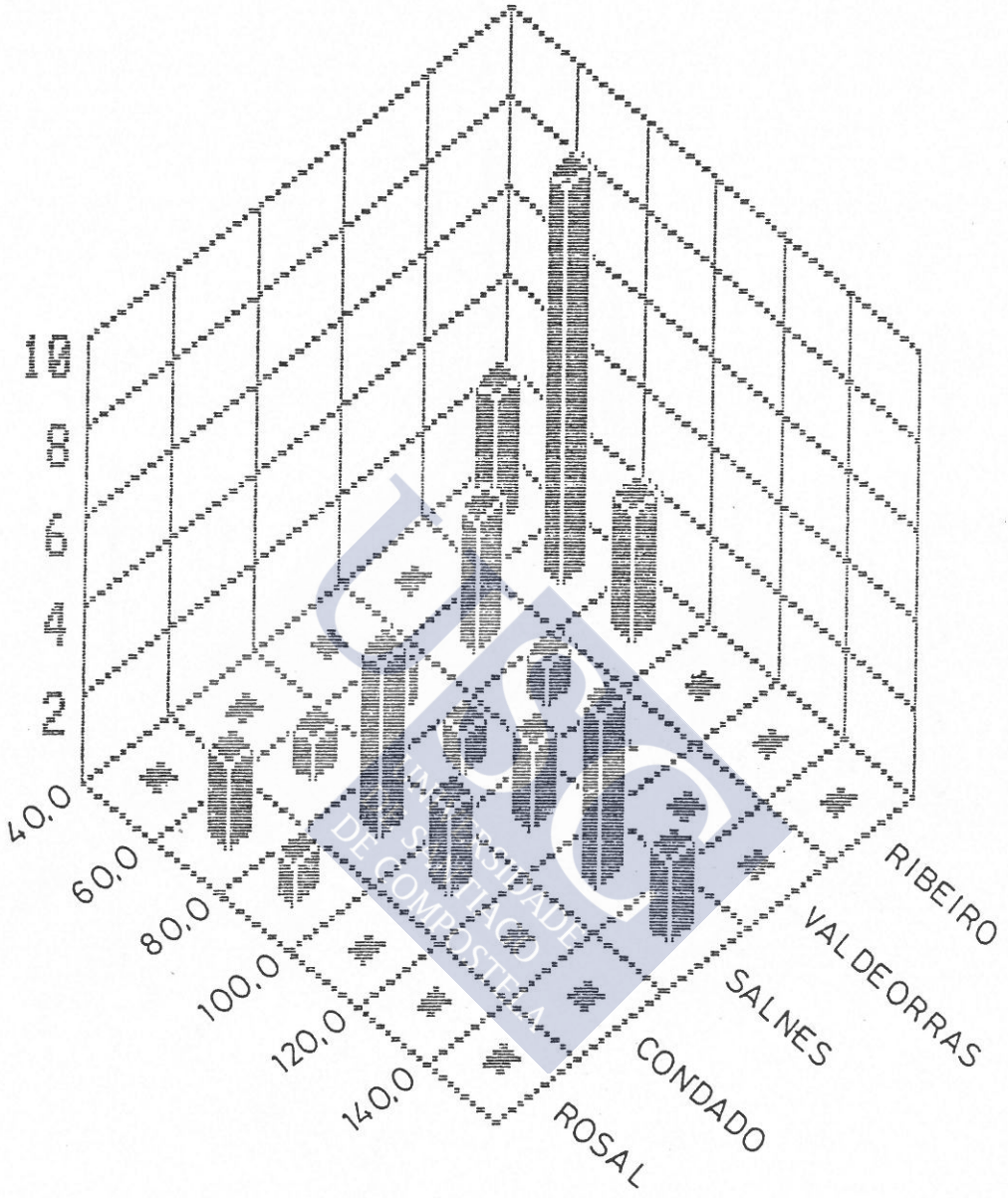


Fig.45. Distribución de los miliequivalentes aniónicos por litro (meq/l) en en los grupos de vinos estudiados

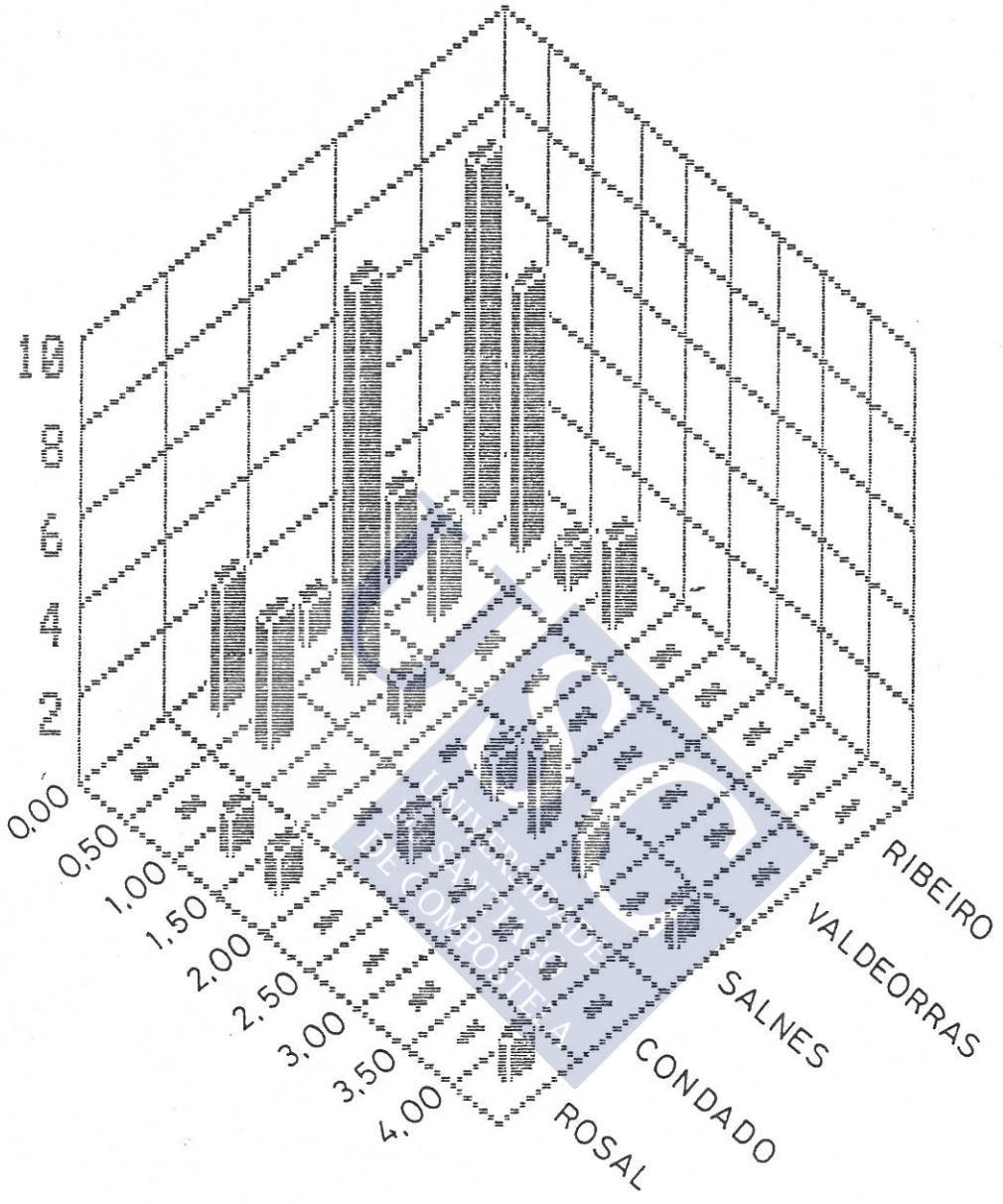


Fig.46. Distribución del contenido en sodio (meq/l) en los grupos de vinos estudiados

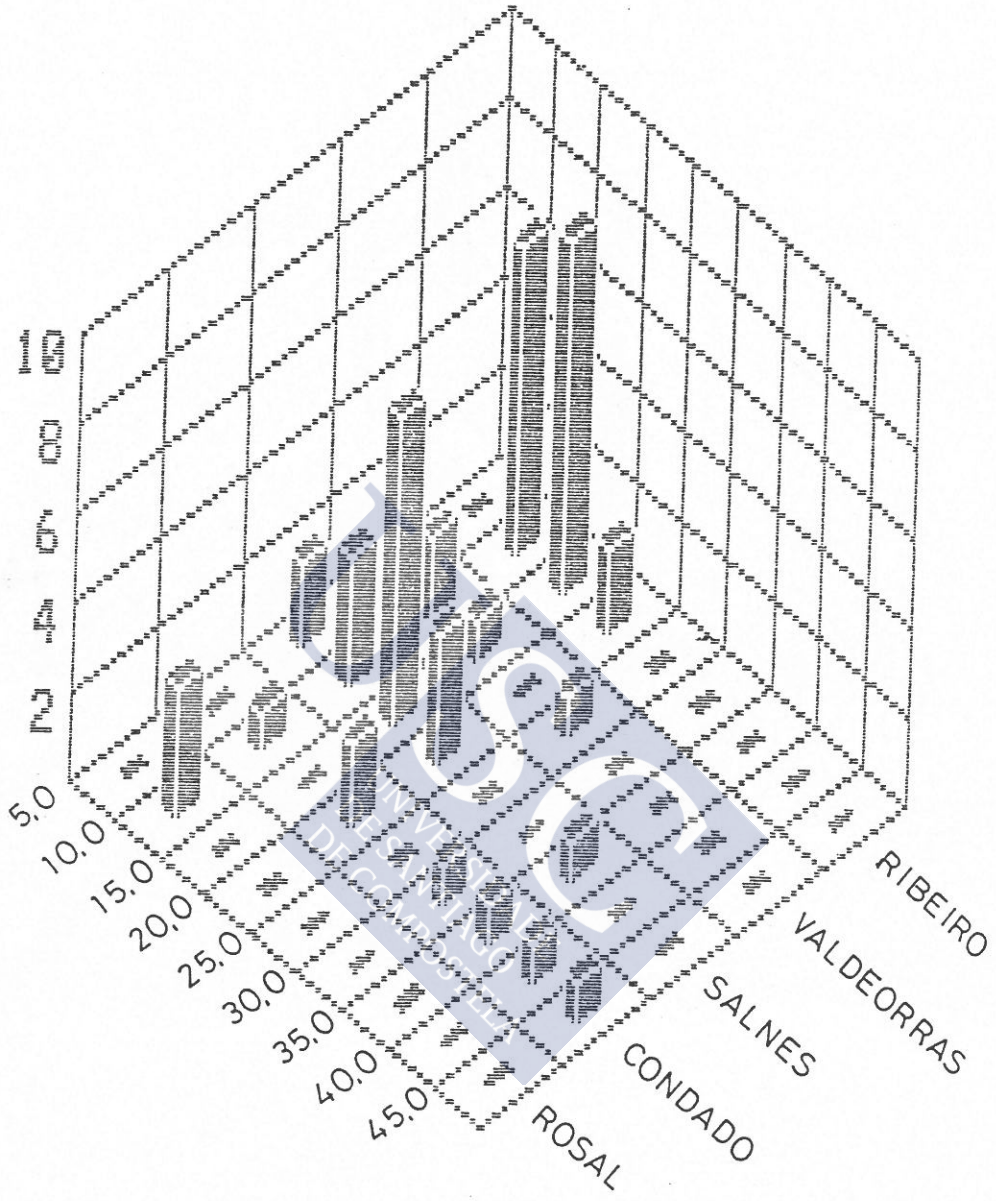


Fig.47. Distribución del contenido en potasio (meq/l) en los grupos de vinos estudiados

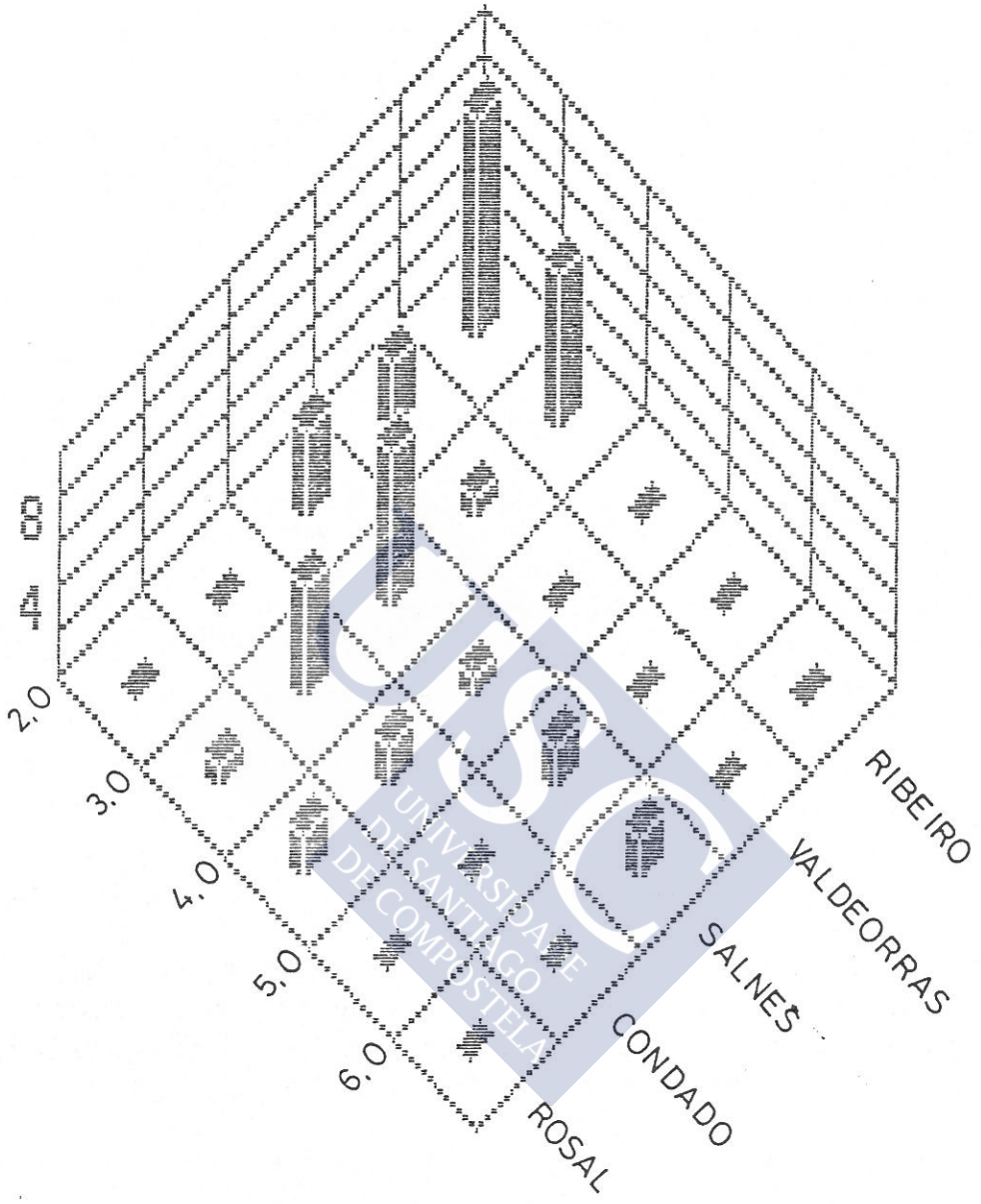


Fig.48. Distribución del contenido en calcio (meq/l) en los grupos de vinos estudiados

calizos procedentes de las industrias conserveras que se encuentran a lo largo de todo el litoral.

En cuanto al magnesio, son los vinos de la DO Ribeiro los que poseen menor cantidad (Fig. 49).

El uso de una tecnología de tipo artesanal aporta a algunos vinos de la DO Rías Baixas mayores cantidades de hierro, elevando la media de este catión en los vinos, frente a los de las otras DO (Fig. 50).

Las cifras medias de manganeso no difieren sustancialmente entre las zonas consideradas, siendo ligeramente superiores en la DO Ribeiro (Fig. 51).

Son los vinos de la DO Rías Baixas los que poseen valores más elevados de miliequivalentes catiónicos totales, en especial los del Condado. Los de la DO Valdeorras presentan los valores más bajos (Fig. 52).

Aunque la media de acetaldehído es bastante similar en las tres DO, hay que tener en cuenta la existencia de algunas muestras del Salnés con contenidos superiores a 300 mg/l, tal y como se refleja en la Fig. 53.

El metanol se sitúa, en general, por debajo de los 50 mg/l, excepto en el caso de los vinos del Condado que poseen una media superior a 100 mg/l (Fig. 54). El metanol, como ya se ha mencionado, no procede de la fermentación sino de las partes sólidas de la vendimia, por lo que, a mayor maceración de las mismas, mayor cantidad de metanol en el vino. Esta forma de vinificar

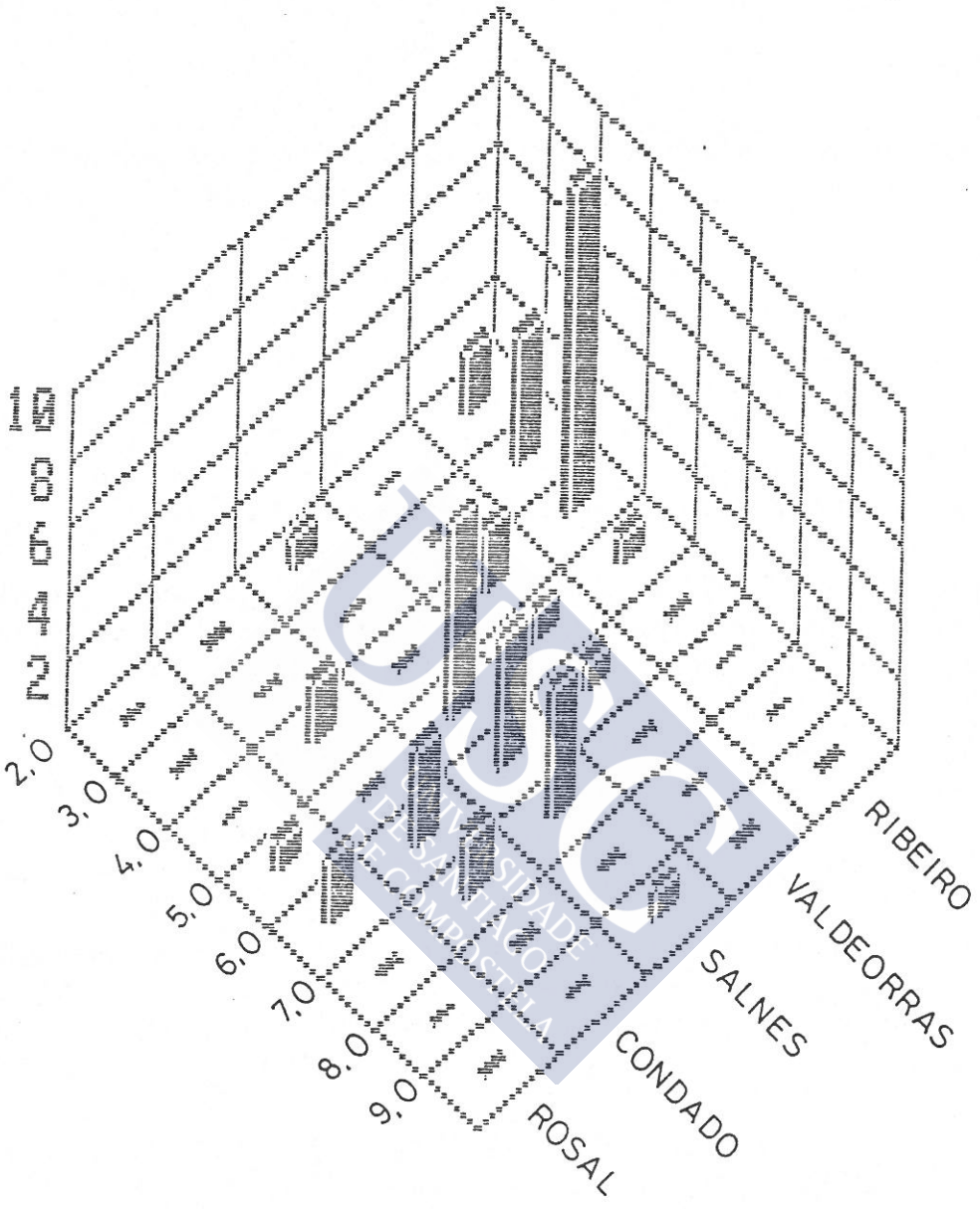


Fig.49. Distribución del contenido en magnesio (meq/l) en los grupos de vinos estudiados

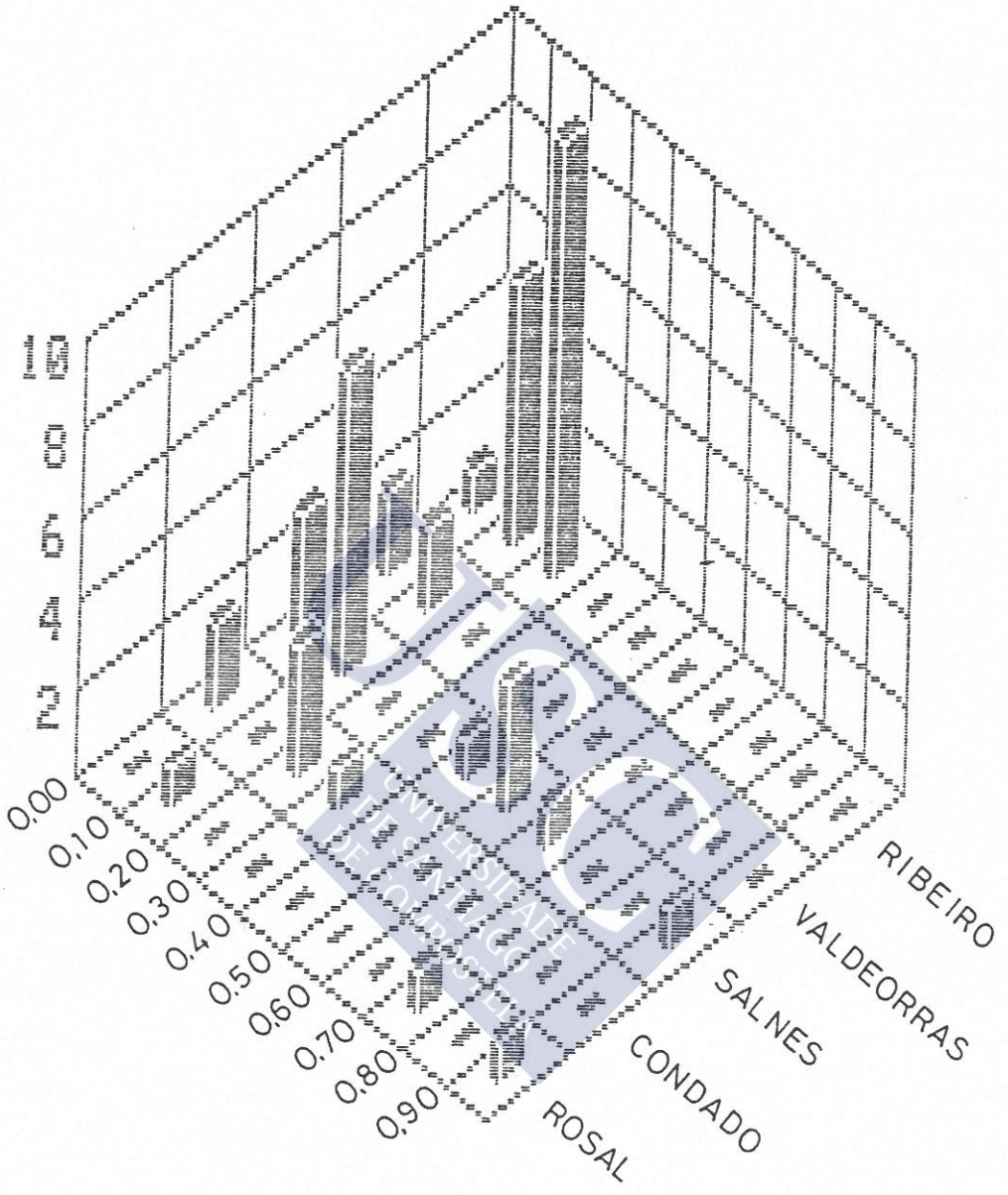


Fig.50. Distribución del contenido en hierro (meq/l) en los grupos de vinos estudiados

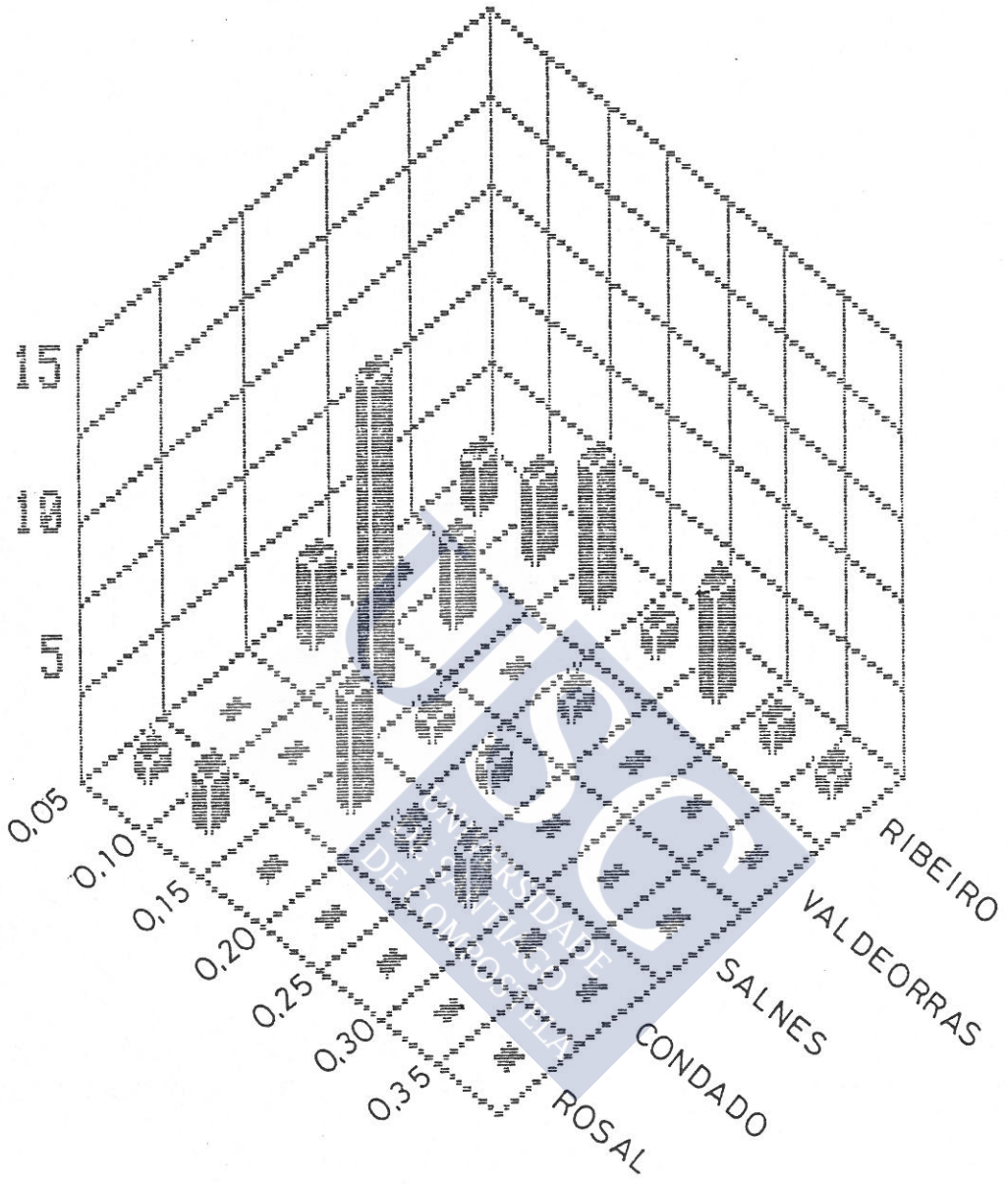


Fig.51. Distribución del contenido en manganeso (meq/l) en los grupos de vinos estudiados

los vinos blancos, con los mostos en contacto prolongado con los hollejos, está bastante extendida en la zona del Condado, donde los vinos se caracterizan por un color dorado, más o menos intenso, y no se descarta, a nivel artesanal, la mezcla de uvas tintas o de sus orujos, aunque ahora la legislación no lo autorice.

Los valores de etanol se encuentran muy dispersos entre 8.5 y 14.5% (V/V) en todas las zonas (Fig. 55), con valores medios similares en las DO Rías Baixas y Ribeiro, y mayores en la DO Valdeorras, como era previsible en función de las características climáticas y de situación y orientación del viñedo.

El propanol es más abundante en los vinos de la DO Rías Baixas, mientras que en los de las otras DO no se aprecia una diferencia tan clara. Destacan especialmente los vinos del Salnés, de los cuales más de la mitad poseen valores de propanol superiores a 30 mg/l (Fig. 56).

Prácticamente lo mismo se puede afirmar de isobutanol, siendo las muestras del Salnés las que presentan mayor dispersión (Fig. 57).

Los valores medios encontrados para el alcohol amílico son prácticamente iguales en todos los casos estudiados, existiendo un mayor agrupamiento dentro del intervalo de concentración de 16 a 22 mg/l (Fig. 58).

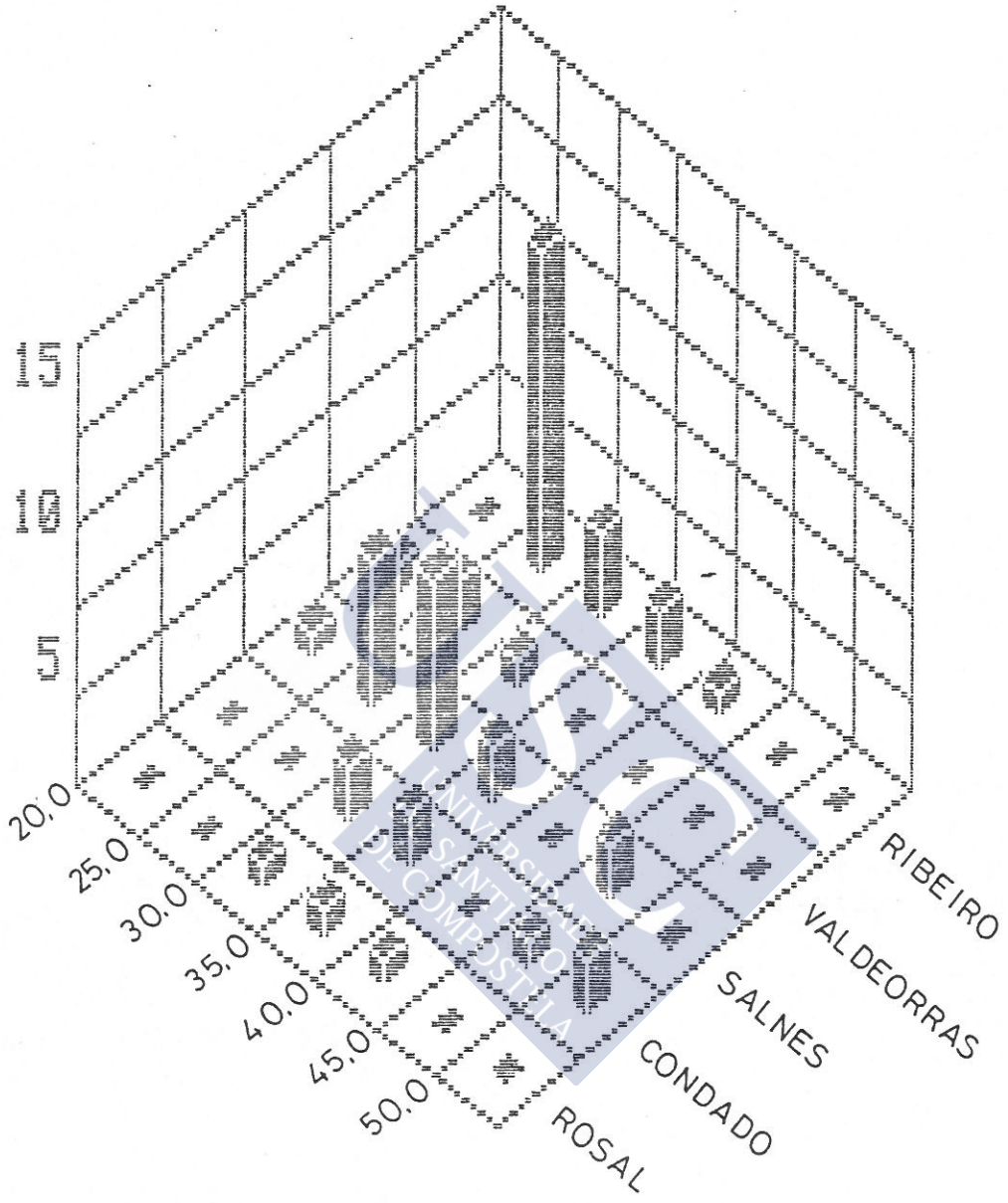


Fig.52. Distribución de los miliequivalentes catiónicos totales por litro (meq/l) en los grupos de vinos estudiados

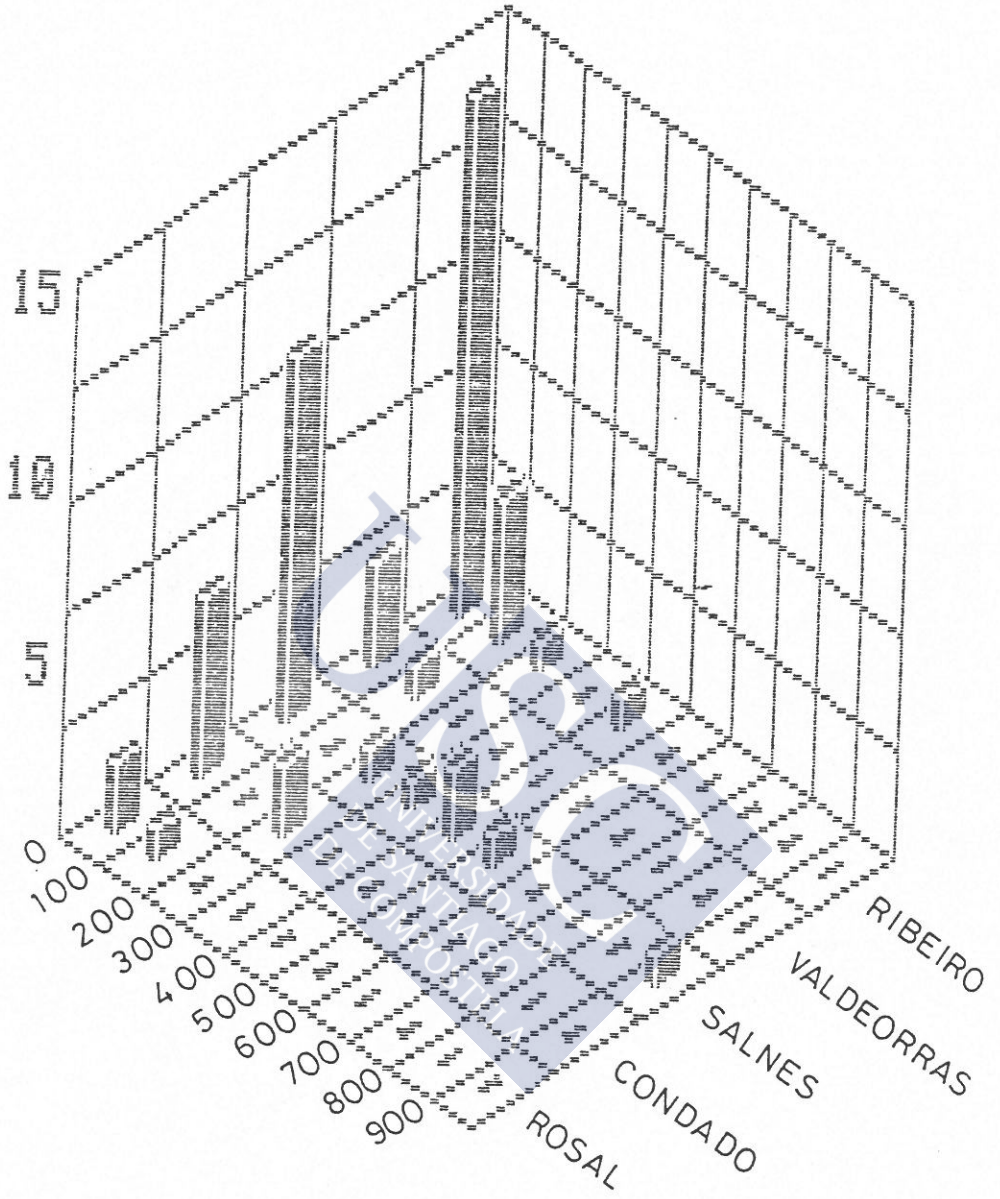


Fig.53. Distribución del contenido en acetaldehído (mg/l) en los grupos de vinos estudiados

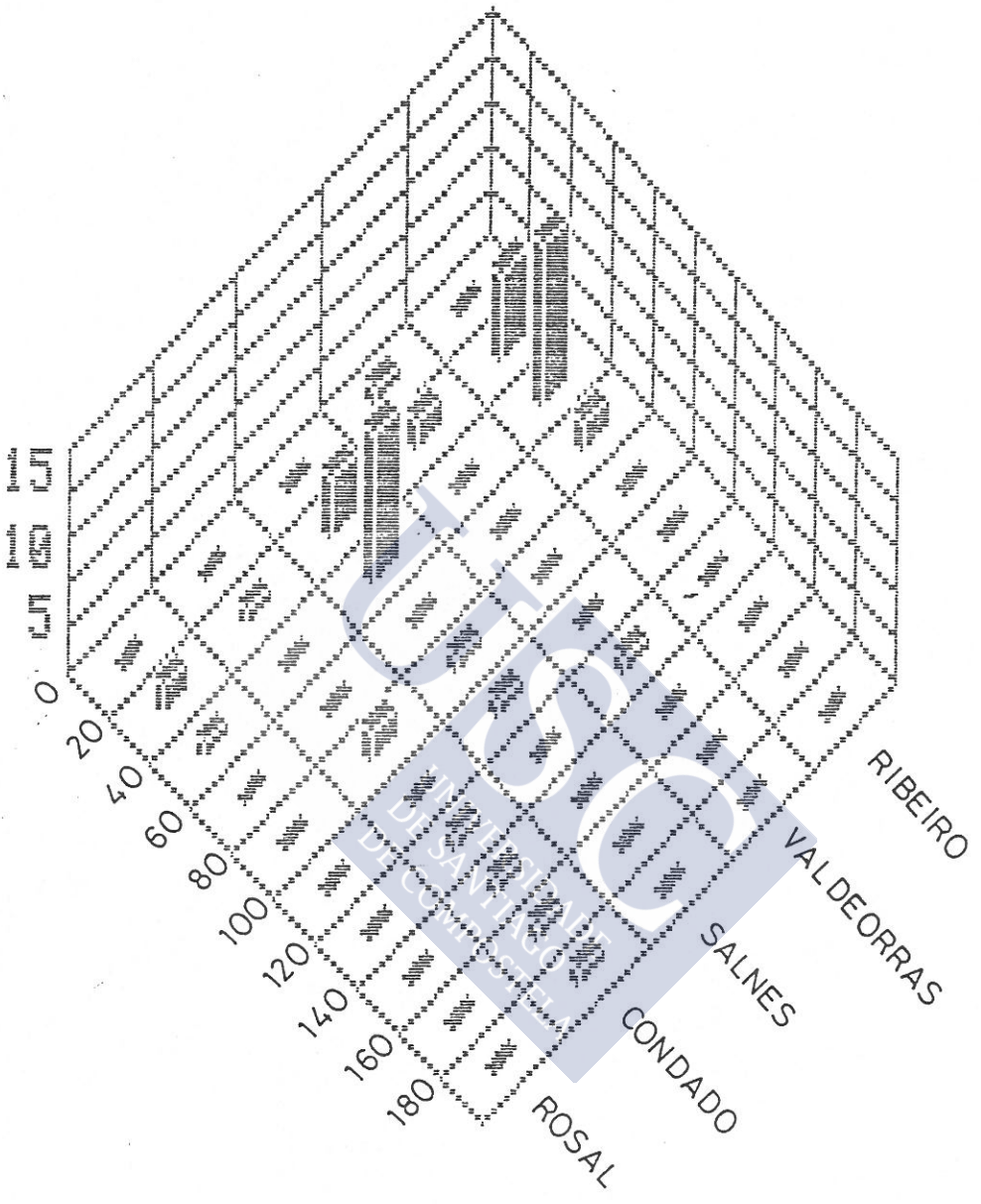


Fig.54. Distribución del contenido en metanol (mg/l) en los grupos de vinos estudiados

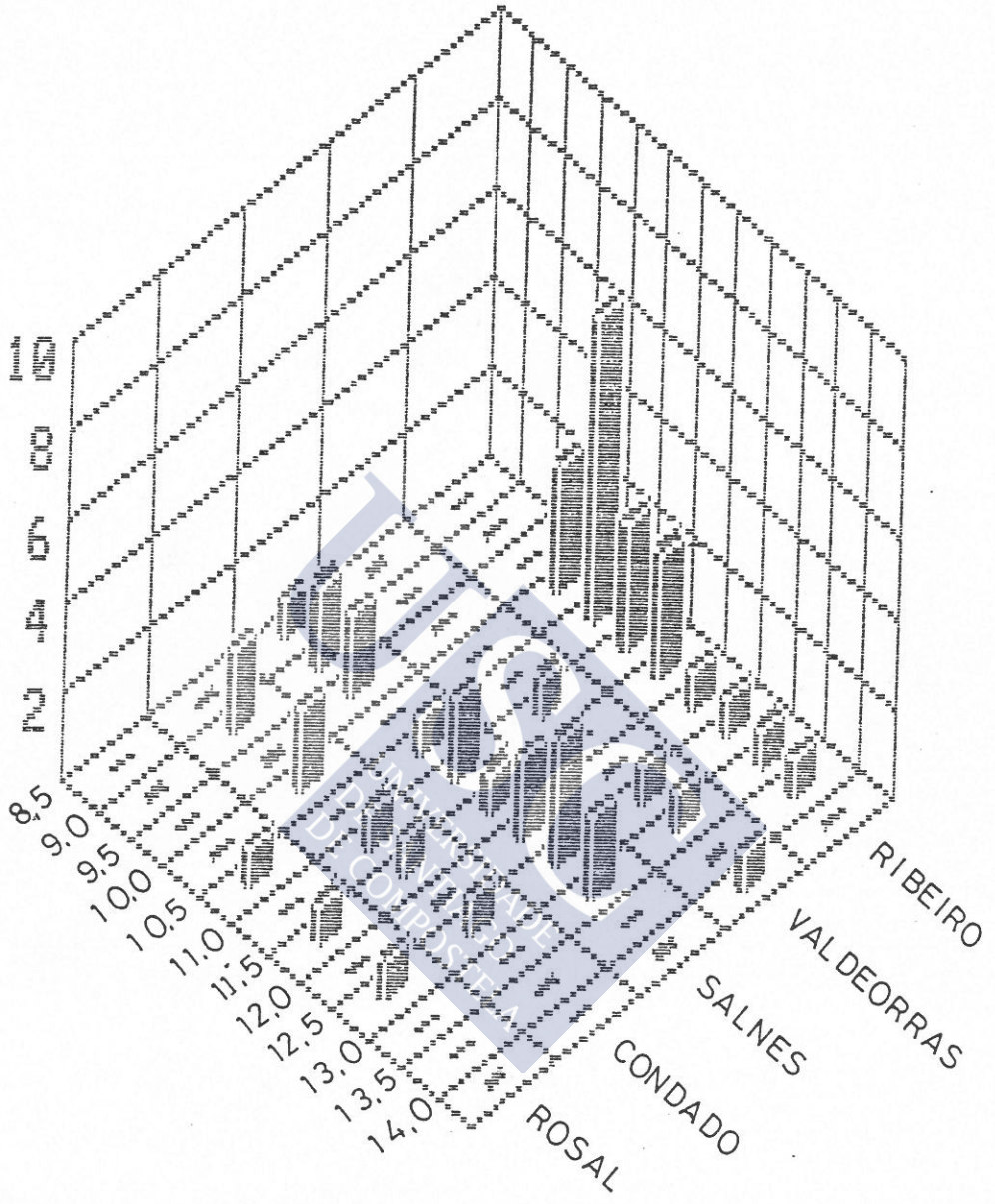


Fig.55. Distribución del contenido en etanol (% V/V) en los grupos de vinos estudiados

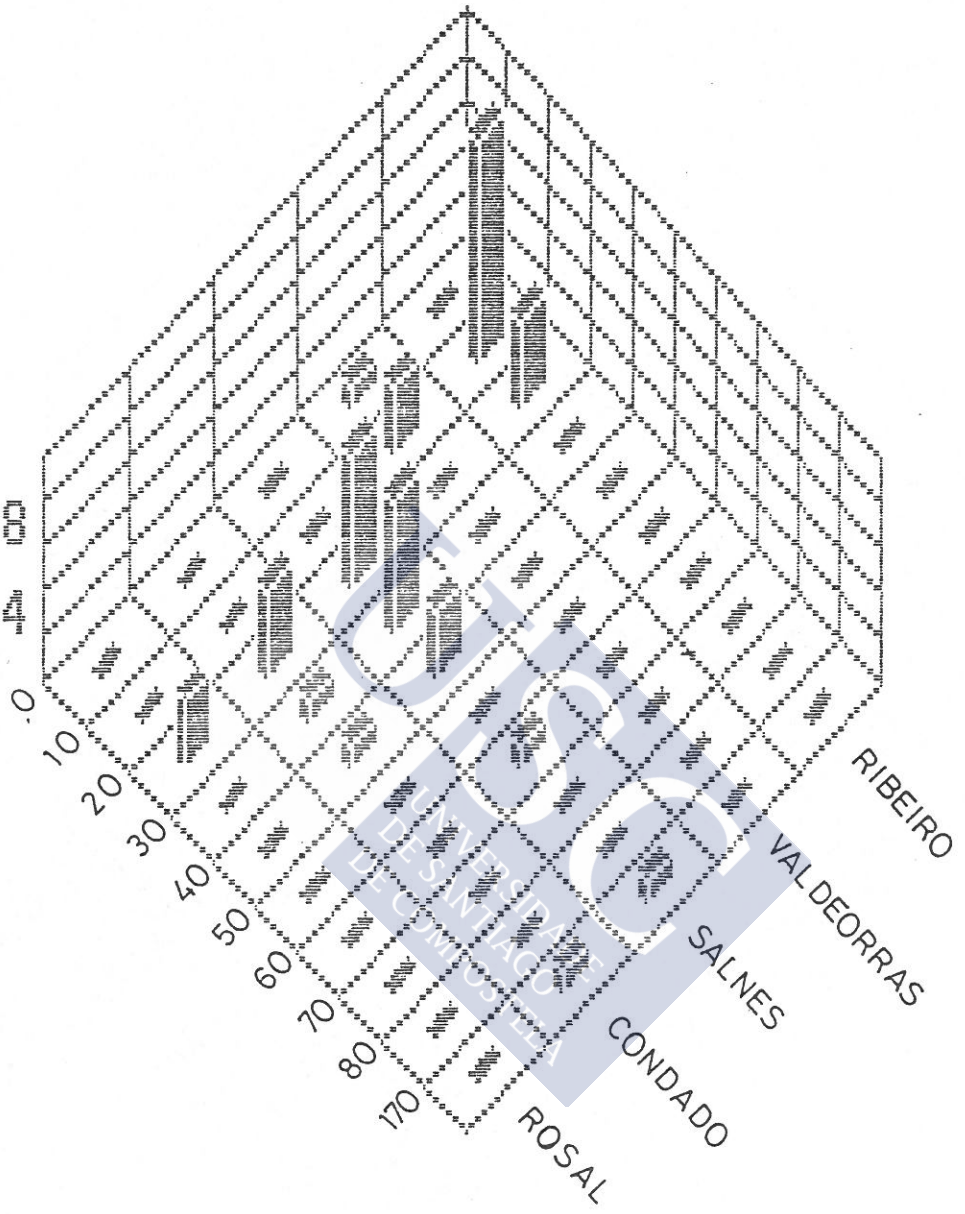


Fig.56. Distribución del contenido en propanol (mg/l) en los grupos de vinos estudiados

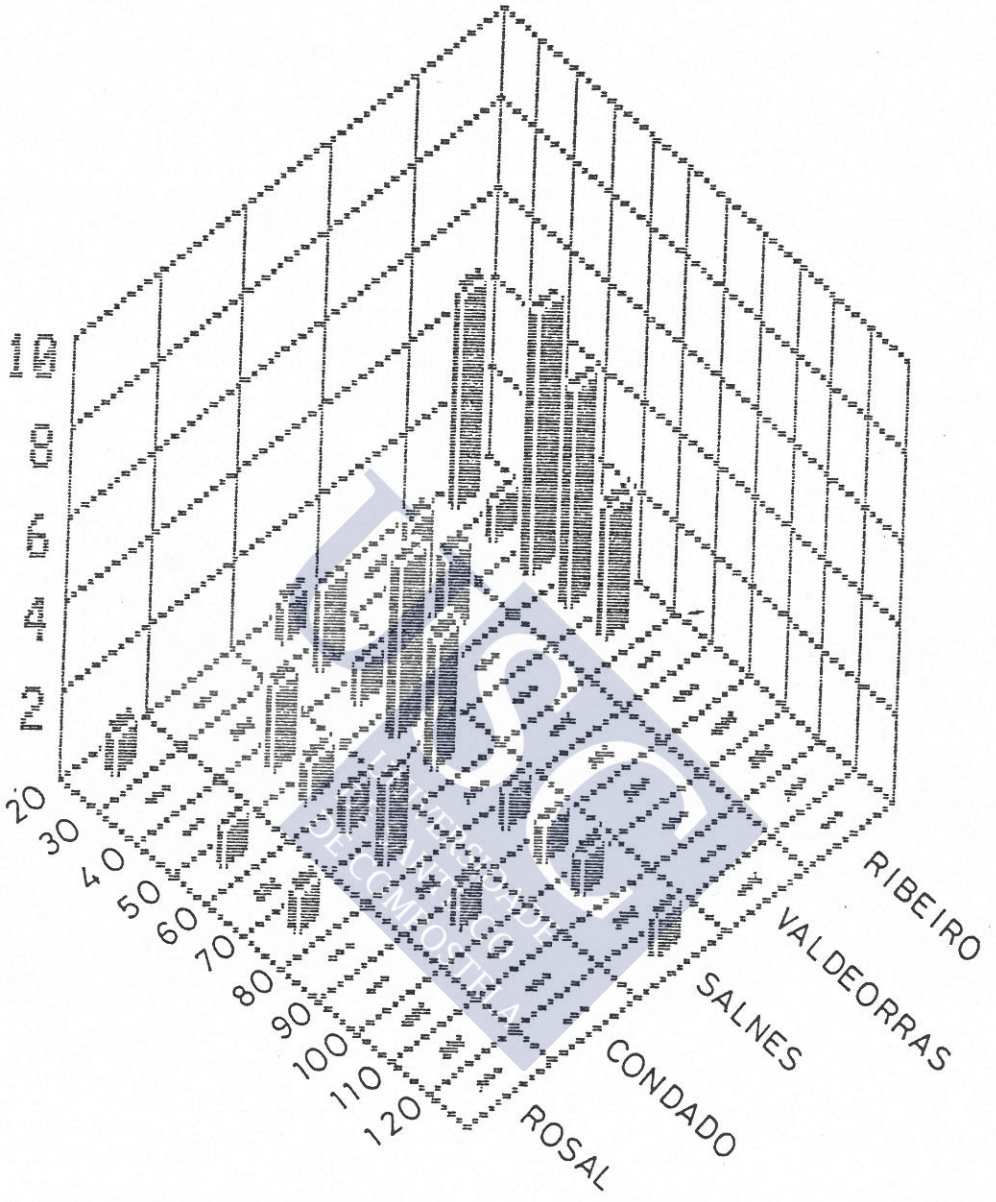


Fig.57. Distribución del contenido en isobutanol (mg/l) en los grupos de vinos estudiados

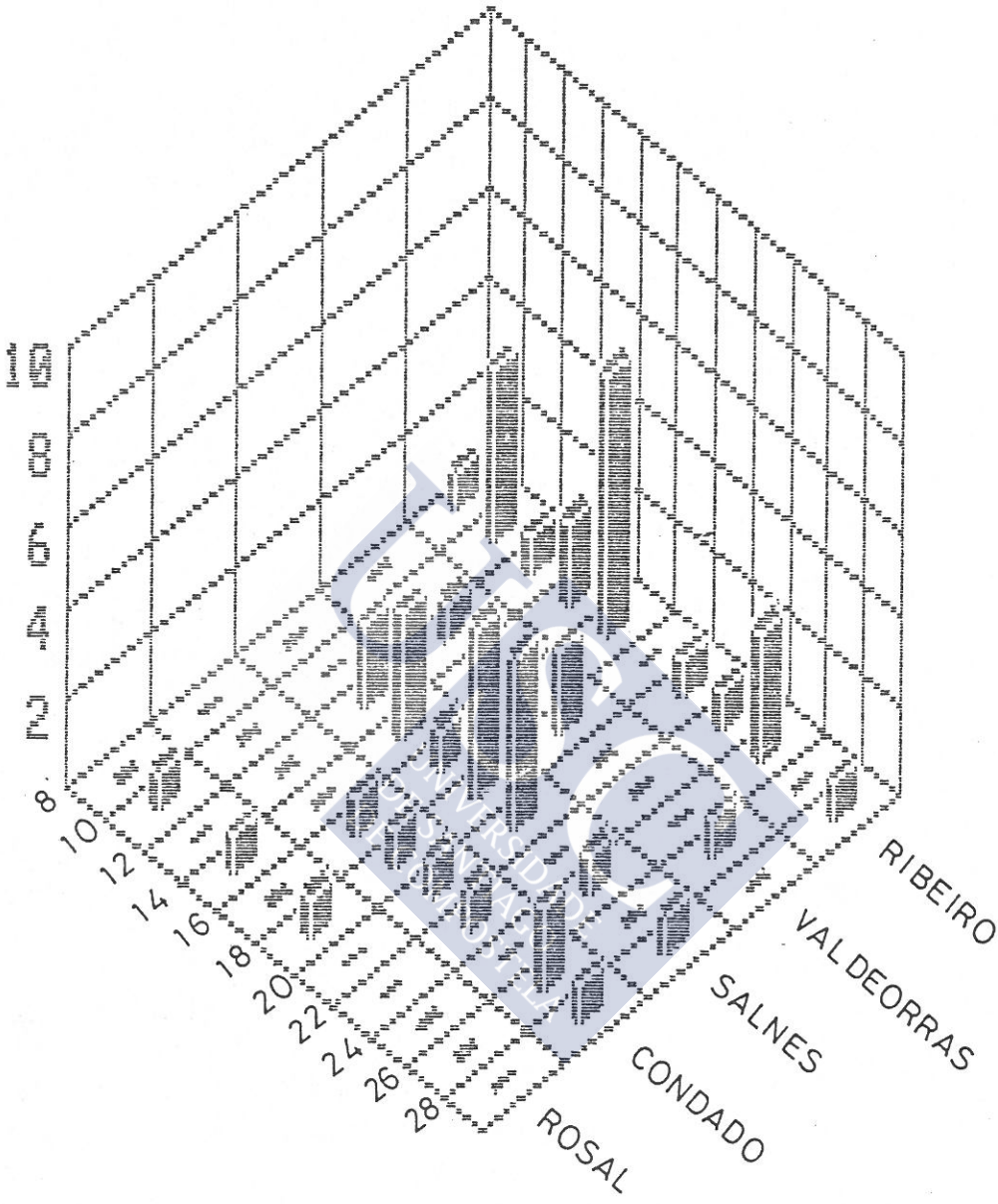


Fig.58. Distribución del contenido en alcohol amílico activo (mg/l) en los grupos de vinos estudiados

En el caso del alcohol isoamílico, la situación es muy similar. Las medias son muy coincidentes en todos los casos, pudiendo señalarse en la DO Ribeiro mayor agrupamiento de muestras en los intervalos de concentración más bajos (Fig. 59).

El 2-feniletanol no supera los 40 mg/l, excepto en unas muetras de la DO Ribeiro, corespondiendo a esta zona los valores más altos, frente a la DO Rías Baixas, con los más bajos, especialmente en las muestras del Salnés (Fig. 60).

Los valores medios de glicerina más elevados corresponden a las DO Rías Baixas y Valdeorras, siendo más bajo para la DO Ribeiro (Fig. 61).

En cuanto al acetato de etilo, destacan los valores encontrados en la DO Ribeiro, mucho más bajos, en general, que en las otras DO Los vinos del Rosal y los de la DO Valdeorras presentan una cantidad media de acetato de etilo muy similar (Fig. 62).

Se observan grandes diferencias entre los vinos al considerar al lactato de etilo, componente que se origina sobre todo en la fermentación maloláctica. Mientras que los vinos de la DO Ribeiro y Valdeorras, junto con los del Rosal, no han sufrido este proceso, o lo han hecho en menor proporción, los del Salnés y algunos del Condado han completado esta fermentación, apareciendo en ellos cantidades más elevadas de lactato de etilo (Fig. 63).

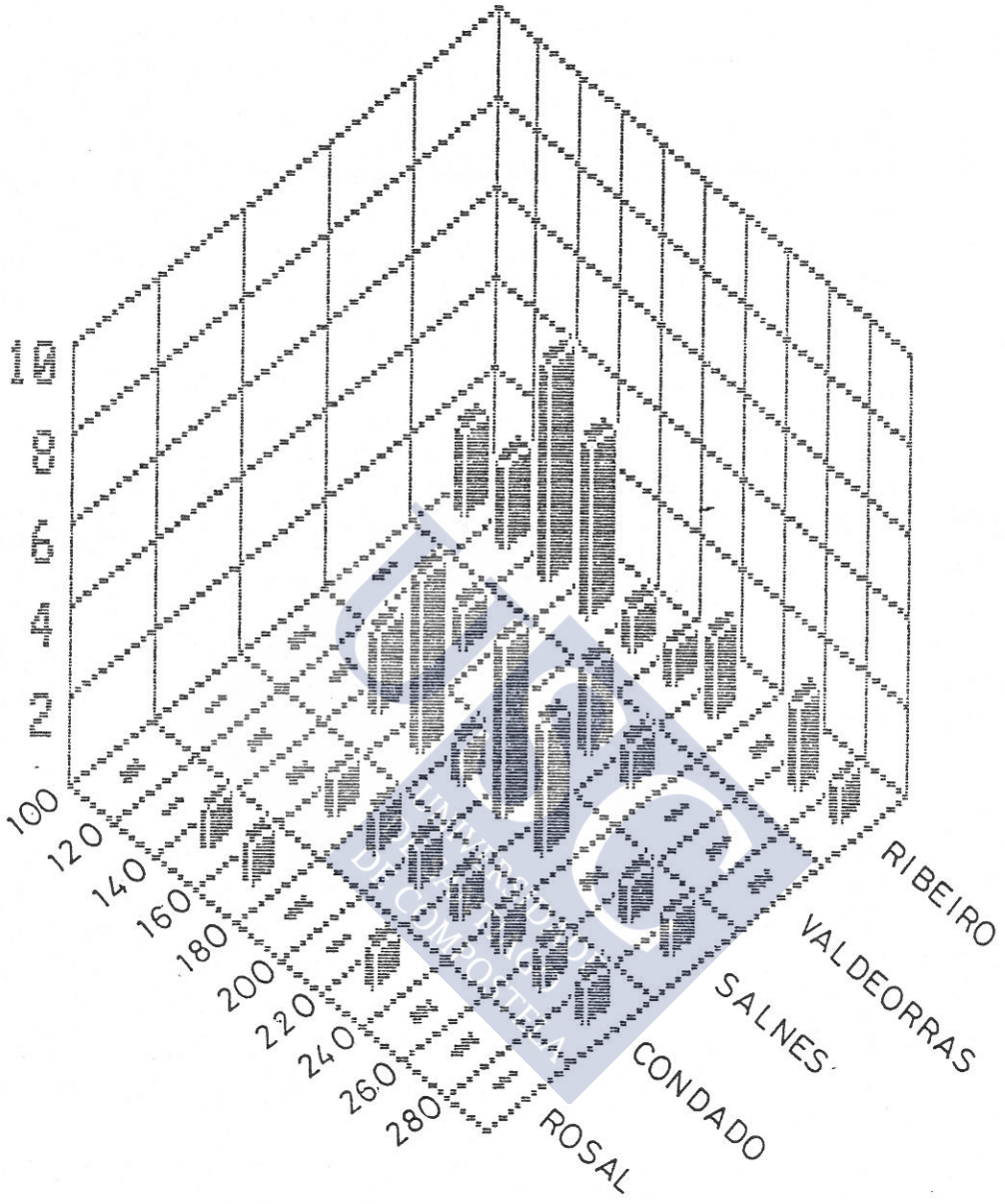


Fig.59. Distribución del contenido en alcohol isoamílico (mg/l) en los grupos de vinos estudiados

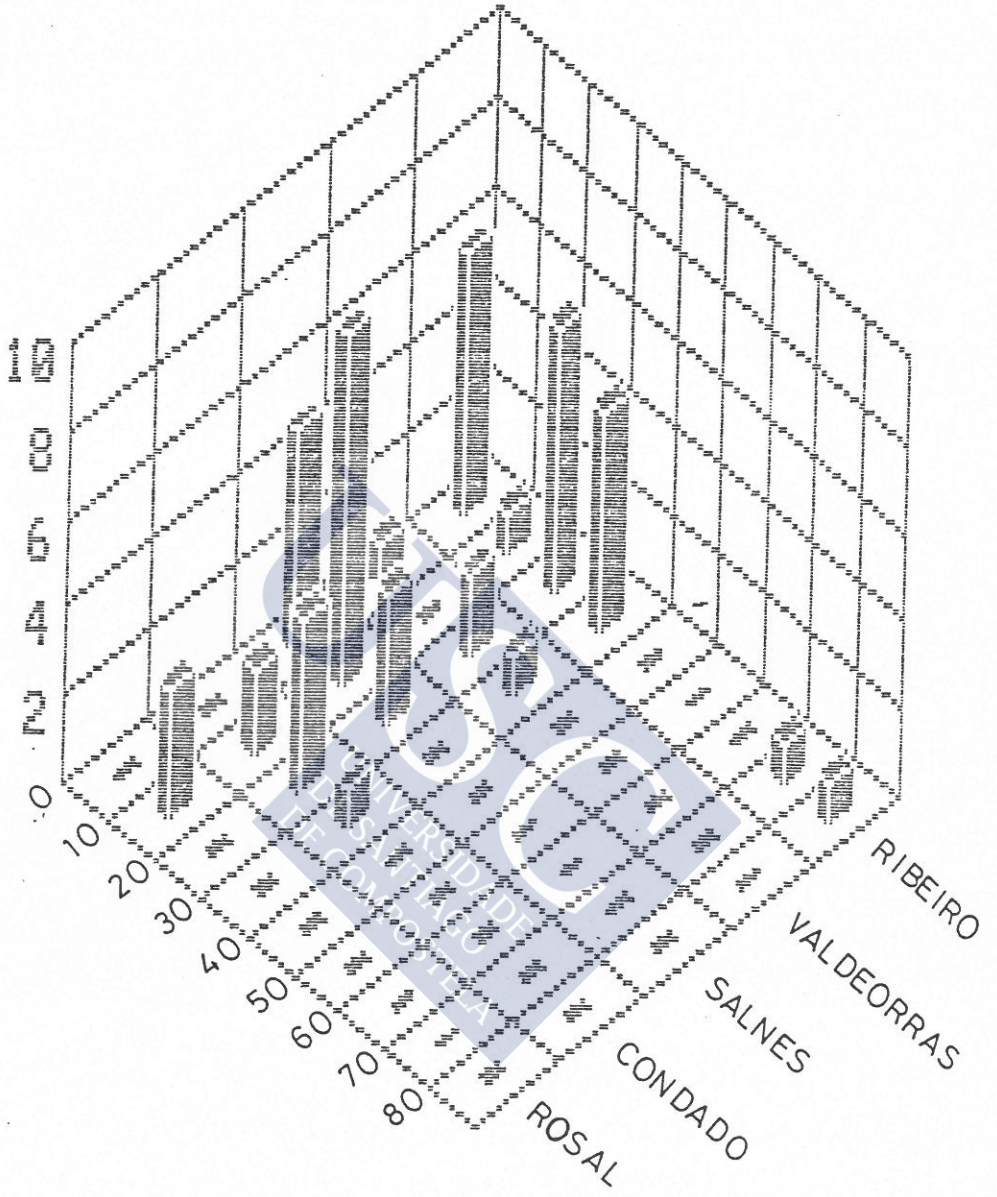


Fig.60. Distribución del contenido en 2-feniletanol (mg/l) en los grupos de vinos estudiados

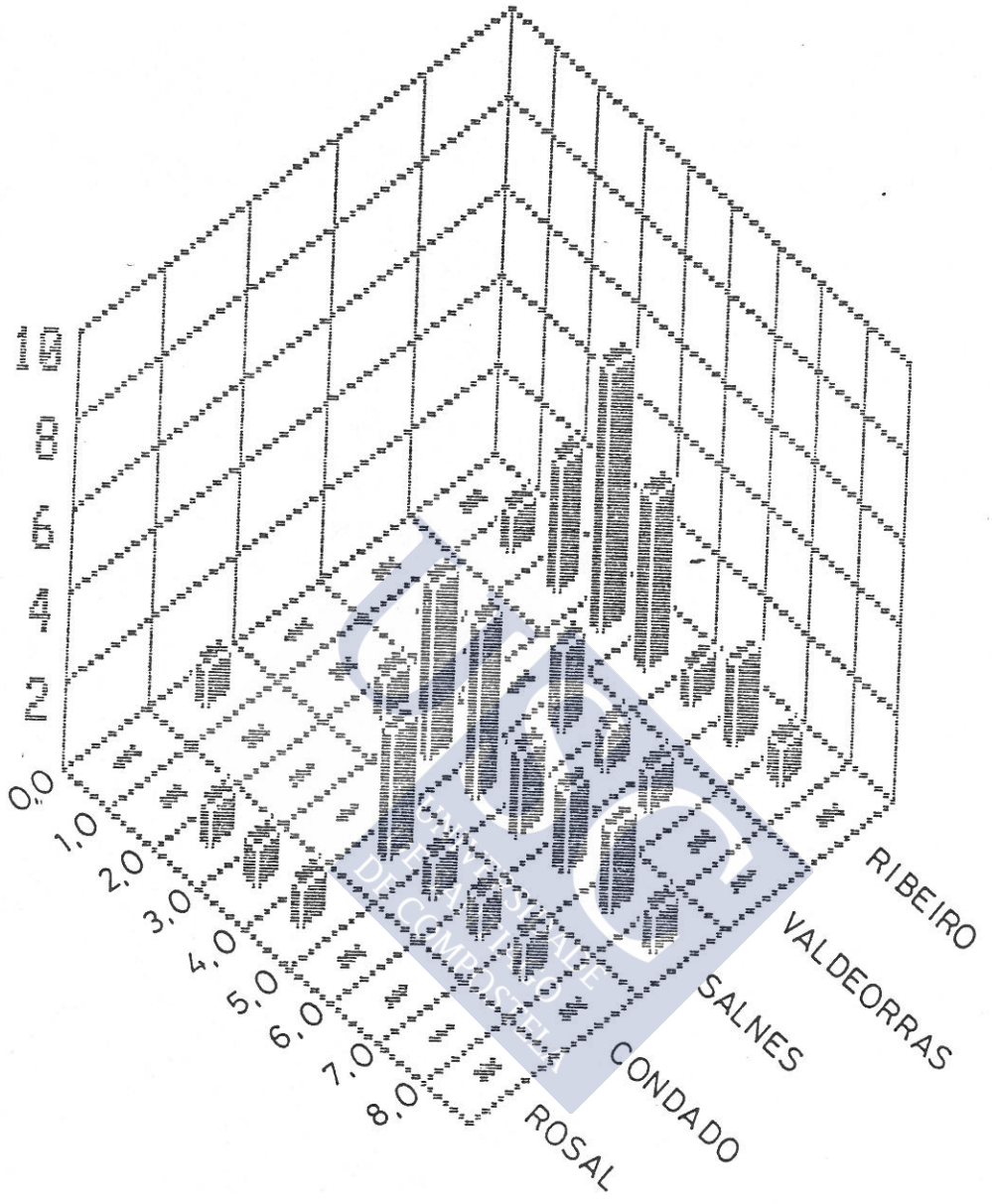


Fig.61. Distribución del contenido en glicerina (g/l) en los grupos de vinos estudiados

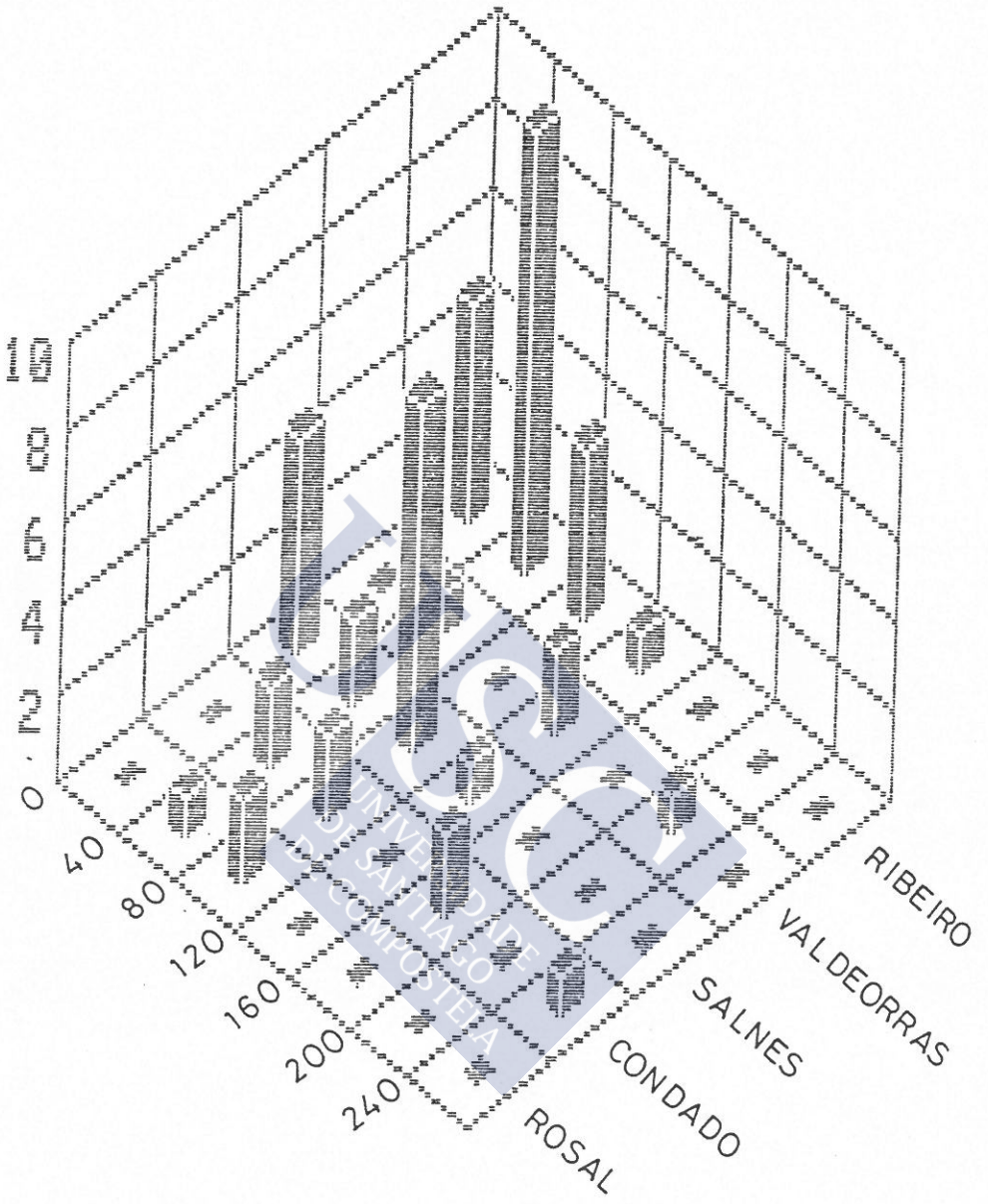


Fig.62. Distribución del contenido en acetato de etilo (mg/l) en los grupos de vinos estudiados

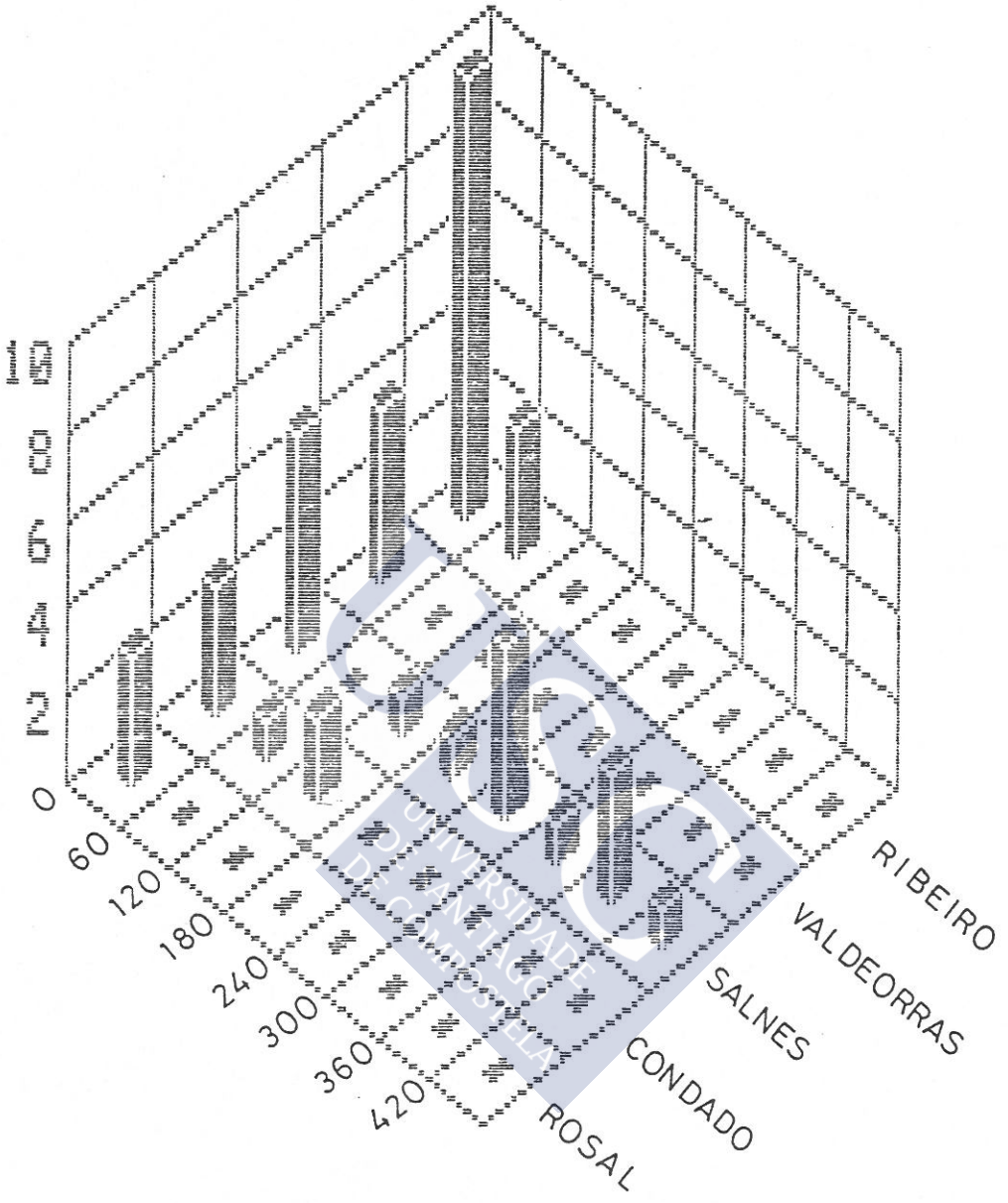


Fig.63. Distribución del contenido en lactato de etilo (mg/l) en los grupos de vinos estudiados

4.4. ANALISIS DISCRIMINANTE

Una vez efectuado el análisis físico-químico de las muestras, se procede a intentar la diferenciación entre los distintos grupos de vinos considerados. Para ello se aplica el programa P7M del paquete estadístico BMDP, versión de abril de 1987, con ayuda de D. José Luis Simón del Centro de Cálculo de la Universidad de Santiago de Compostela.

Las etapas seguidas en el análisis son las que se resumen a continuación:

1. Discriminación entre las tres DO Rías Baixas, Ribeiro y Valdeorras.

2. Discriminación entre las DO Rías Baixas y Ribeiro.

3. Discriminación entre cinco grupos, las zonas del Salnés, Condado y Rosal, pertenecientes a la DO Ríaas Baixas, y las DO Ribeiro y Valdeorras

4. Discriminación entre las zonas del Salnés, Condado y Rosal de la DO Rías Baixas.

Seguidamente se exponen los resultados encontrados en cada una de las etapas y la discusión de los mismos.

1. Discriminación entre las tres DO Rías Baixas, Ribeiro y Valdeorras

Las funciones de clasificación encontradas cuando la "fuerza de entrada" o "umbral de discriminación" F es igual a 4, aparecen en la tabla 28, al igual que los porcentajes de clasificación correcta para cada uno de los grupos.

En la tabla 29 figuran las variables seleccionadas en función de su capacidad discriminante, mientras que en la tabla 30 se puede observar la clasificación incorrecta de algunas de las muestras.

En la Fig. 64 se representan las variables canónicas obtenidas, observándose claramente el desplazamiento hacia el grupo Ribeiro de las muestras mal clasificadas.

2. Discriminación entre las DO Rías Baixas y Ribeiro

La obtención de un porcentaje de clasificación no satisfactorio de la DO Valdeorras es debido, probablemente, a la existencia de un menor número de muestras pertenecientes a dicha DO Por ello se planteó la posible discriminación entre los dos grupos mayoritarios y, de hecho, comercialmente más impor-tantes, de momento, en Galicia, las DO Rías Baixas y Ribeiro.

Las funciones de clasificación encontradas se exponen

Tabla 28. Funciones de clasificación y porcentajes de clasificación correcta (DO Rías Baixas, Ribeiro y Valdeorras) con F=4

CLASSIFICATION FUNCTIONS

GROUP = VARIABLE	RIASBAIX	RIB	VAL
12 LACTICO	.30357	.19041	.14654
19 CALCIO	33.15054	24.80537	20.58096
20 MAGNESIO	10.81782	7.95627	8.22706
27 PROPANOL	.24971	.19535	.05441
33 ACETETIL	-.09703	-.06586	.01458
CONSTANT	-97.19611	-54.76559	-52.09834

CLASSIFICATION MATRIX

GROUP	PERCENT CORRECT	NUMBER OF CASES CLASSIFIED INTO GROUP - riasbaix	RIB	VAL
riasbaix	90.0	18	2	0
RIB	100.0	0	15	0
VAL	75.0	0	1	3
TOTAL	92.3	18	18	3

Tabla 29. Variables seleccionadas según su capacidad discriminante (DO Rías Baixas, Ribeiro y Valdeorras) con F=4

STEP NUMBER	VARIABLE ENTERED	REMOVED	F VALUE TO ENTER OR REMOVE
1	20 magnesio		14.2175
2	19 calcio		12.7797
3	12 lactico		10.9632
4	33 acetetil		5.3869
5	27 propanol		7.9231

NUMBER OF VARIABLES INCLUDED	U-STATISTIC	APPROXIMATE F-STATISTIC	DEGREES OF FREEDOM	
1	.5587	14.217	2.00	36.00
2	.3229	13.297	4.00	70.00
3	.1963	14.246	6.00	68.00
4	.1480	13.196	8.00	66.00
5	.0990	13.943	10.00	64.00

Tabla 30. Clasificación de las muestras en grupos (DO Rías Baixas, Ribeiro y Valdeorras) con F=4

	INCORRECT CLASSIFICATIONS	MAHALANOBIS D-SQUARE FROM AND POSTERIOR PROBABILITY FOR GROUP					
GROUP	riasbaix	riasbaix		RIB		VAL	
CASE							
7		4.1	1.000	21.9	.000	40.3	.000
8		5.6	.999	20.3	.001	29.9	.000
9		2.5	1.000	21.2	.000	34.4	.000
10	RIB	14.9	.119	10.9	.880	25.9	.000
11		5.3	1.000	33.5	.000	52.0	.000
12		4.9	.982	12.9	.018	23.8	.000
13		14.4	1.000	35.3	.000	41.5	.000
14		2.0	1.000	18.9	.000	38.7	.000
15	RIB	6.1	.451	6.0	.468	9.5	.081
16		4.9	1.000	30.6	.000	51.5	.000
17		32.7	1.000	53.2	.000	70.3	.000
18		7.8	1.000	28.0	.000	44.1	.000
19		5.4	1.000	21.6	.000	28.2	.000
20		8.6	.983	23.6	.001	16.7	.017
21		2.3	1.000	18.9	.000	33.9	.000
22		.5	.999	13.7	.001	22.6	.000
23		3.5	.974	10.7	.026	27.7	.000
24		1.6	1.000	17.2	.000	32.6	.000
25		4.0	.995	14.6	.005	25.9	.000
26		5.1	.967	11.9	.033	32.8	.000
GROUP	RIB	riasbaix		RIB		VAL	
CASE							
27		20.8	.000	3.7	.521	3.8	.479
28		16.4	.000	1.0	.998	14.6	.001
29		16.2	.000	.7	.999	15.0	.001
30		15.0	.001	.3	.997	12.7	.002
31		20.7	.000	.8	.997	12.4	.003
32		27.1	.000	2.4	.997	13.8	.003
33		22.4	.000	1.4	.997	12.9	.003
34		6.6	.374	5.5	.626	25.1	.000
35		12.3	.003	.9	.996	15.7	.001
36		14.1	.001	.9	.995	12.3	.003
37		17.5	.000	1.1	.999	15.9	.001
38		8.2	.033	2.5	.909	8.9	.038
39		14.8	.001	1.7	.860	5.3	.139
40		14.5	.001	.0	.997	12.2	.002
42		13.7	.002	.7	.998	16.7	.000

PAGE 14 BMDP7M

GROUP	VAL	riasbaix		RIB		VAL	
CASE							
47		45.3	.000	20.3	.000	2.3	1.000
48		35.3	.000	32.5	.000	7.6	1.000
49	RIB	33.0	.000	6.4	.698	8.1	.302
50		16.2	.001	7.7	.072	2.6	.927

Fig.64. Representación de las variables canónicas (DO Rías Baixas, Ribeiro y Valdeorras) con F=4. A= Rías Baixas, B= Ribeiro, C= Valdeorras

en la tabla 31, al igual que los porcentajes de clasificación correcta.

En la tabla 32 se presentan las variables seleccionadas en función de su capacidad discriminante.

En la tabla 33 se pone de manifiesto que todas las muestras se sitúan correctamente dentro de su grupo de origen.

En la figura 65 se representa el histograma de las variables canónicas.

3. Discriminación entre las zonas del Salnés, Condado y Rosal, pertenecientes a la DO Rías Baixas, y las DO Ribeiro y Valdeorras.

Se ha querido probar si era posible diferenciar todos los grupos de vinos estudiados, separando los pertenecientes a la DO Rías Baixas en sus tres grupos.

Las funciones de clasificación obtenidas se exponen en la tabla 34, así como los porcentajes de clasificación correcta para cada grupo de vinos.

Las variables seleccionadas en orden a su capacidad discriminante se encuentran en la tabla 35.

Los casos de clasificación incorrecta dentro de cada grupo se observan en la tabla 36.

Tabla 31. Funciones de clasificación y porcentajes de clasificación correcta (DO Rías Baixas y Ribeiro) con F=4

CLASSIFICATION FUNCTIONS

GROUP =	RIASBAIX	RIB
VARIABLE		
5 ALCALCEN	.08306	1.02021
9 TARTARIC	-.03752	1.07217
10 MALICO	.79846	-.04511
12 LACTICO	.54693	.14344
19 CALCIO	35.70323	21.77872
20 MAGNESIO	12.78922	6.66665
CONSTANT	-116.49539	-74.34862

CLASSIFICATION MATRIX

GROUP	PERCENT CORRECT	NUMBER OF CASES CLASSIFIED INTO GROUP -	
		riasbaix	RIB
riasbaix	100.0	20	0
RIB	100.0	0	15
TOTAL	100.0	20	15

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Tabla 32. Variables seleccionadas según su capacidad discriminante (DO Rías Baixas y Ribeiro) con F=4

STEP NUMBER	VARIABLE ENTERED	VARIABLE REMOVED	F VALUE TO ENTER OR REMOVE
1	20 magnesio		27.3316
2	19 calcio		20.8225
3	12 lactico		21.9148
4	9 tartaric		5.0259
5	10 malico		10.6540
6	5 alcalcen		10.0485
7	16 milcan		5.5582
8		10 malico	.3522

NUMBER OF VARIABLES INCLUDED	U-STATISTIC	APPROXIMATE F-STATISTIC	DEGREES OF FREEDOM	
1	.5470	27.332	1.00	33.00
2	.3314	32.286	2.00	32.00
3	.1941	42.897	3.00	31.00
4	.1663	37.607	4.00	30.00
5	.1216	41.898	5.00	29.00
6	.0893	47.484	6.00	28.00
7	.0742	48.120	7.00	27.00
6	.0752	57.410	6.00	28.00

Tabla 33. Clasificación de las muestras en grupos (DO Rías Baixas y Ribeiro) con F=4

	INCORRECT CLASSIFICATIONS	MAHALANOBIS D-SQUARE FROM AND POSTERIOR PROBABILITY FOR GROUP -			
ROUP	riasbaix	riasbaix		RIB	
CASE					
7		4.0	1.000	56.1	.000
8		6.2	1.000	43.3	.000
9		3.0	1.000	54.9	.000
10		15.1	1.000	34.9	.000
11		6.0	1.000	63.6	.000
12		10.2	1.000	40.7	.000
13		15.8	1.000	63.0	.000
14		2.8	1.000	58.9	.000
15		7.8	1.000	42.0	.000
16		8.2	1.000	85.3	.000
17		16.1	1.000	73.0	.000
18		10.3	1.000	56.5	.000
19		7.2	1.000	51.3	.000
20		1.9	1.000	59.1	.000
21		3.1	1.000	53.8	.000
22		3.2	1.000	35.5	.000
23		6.5	1.000	62.9	.000
24		4.7	1.000	65.9	.000
25		4.1	1.000	49.5	.000
26		3.9	1.000	37.0	.000
ROUP	RIB	riasbaix		RIB	
CASE					
27		51.5	.000	.5	1.000
28		44.1	.000	1.2	1.000
29		61.7	.000	5.3	1.000
30		49.9	.000	1.5	1.000
31		54.7	.000	2.1	1.000
32		70.1	.000	9.2	1.000
33		53.1	.000	1.9	1.000
34		39.5	.000	8.1	1.000
35		59.5	.000	2.7	1.000
36		73.2	.000	4.8	1.000
37		37.2	.000	3.1	1.000
38		29.3	.000	5.9	1.000
39		36.3	.000	3.7	1.000
40		33.1	.000	2.7	1.000
42		75.2	.000	5.2	1.000

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

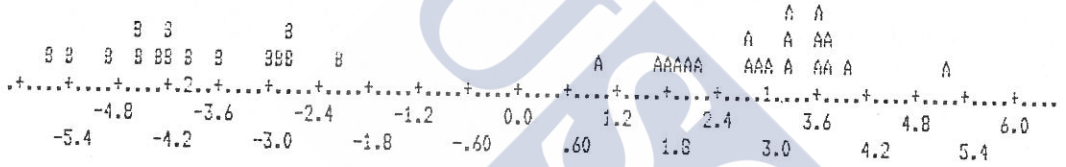


Fig.65. Representación de las variables canónicas (DO Rías Baixas y Ribeiro) F=4. A= Rías Baixas, B= Ribeiro

Tabla 34. Funciones de clasificación y porcentajes de clasificación correcta (Salnés, Condado, Rosal, DO Ribeiro y DO Valdeorras) con F=4

CLASSIFICATION FUNCTIONS

GROUP =	sal	con	ros	RIB	VAL
VARIABLE					
4 cenizas	13.97069	23.35152	19.02177	14.87170	13.33988
12 lactico	.24218	.06309	.06543	.01562	-.04108
17 sodio	7.82681	8.73638	12.75717	6.06090	4.73400
33 acetetil	.02418	.07759	.04358	.03438	.09139
CONSTANT	-24.30560	-41.90598	-34.58789	-16.74553	-18.98259

CLASSIFICATION MATRIX

GROUP	PERCENT CORRECT	NUMBER OF CASES CLASSIFIED INTO GROUP -				
		sal	con	ros	RIB	VAL
sal	90.0	9	0	0	1	0
con	85.7	0	6	1	0	0
ros	66.7	0	0	2	1	0
RIB	100.0	0	0	0	15	0
VAL	75.0	0	0	0	1	3
TOTAL	89.7	9	6	3	18	3

Tabla 35. Variables seleccionadas según su capacidad discriminante (Salnés, Condado, Rosal, DO Ribeiro y DO Valdeorras) con F=4

STEP NUMBER	VARIABLE ENTERED	REMOVED	F VALUE TO ENTER OR REMOVE
1	12 lactico		20.3235
2	4 cenizas		11.2987
3	17 sodio		7.7239
4	33 acetetil		5.7799

NUMBER OF VARIABLES INCLUDED	U-STATISTIC	APPROXIMATE F-STATISTIC	DEGREES OF FREEDOM	
1	.2949	20.323	4.00	34.00
2	.1245	15.136	8.00	66.00
3	.0633	13.011	12.00	84.96
4	.0343	11.688	16.00	95.34

Tabla 36. Clasificación de las muestras en grupos (Salnés, Condado, Rosal, DO Ribeiro y DO Valdeorras) con F=4

	INCORRECT CLASSIFICATIONS	MAHALANOBIS D-SQUARE FROM AND POSTERIOR PROBABILITY FOR GROUP -									
GROUP sal		sal		con		ros		RIB		VAL	
CASE											
7		2.7	1.000	28.4	.000	26.2	.000	24.8	.000	37.8	.000
8		2.6	1.000	31.3	.000	32.6	.000	27.3	.000	35.0	.000
9		.4	.999	21.6	.000	22.8	.000	14.9	.001	20.0	.000
10		2.1	.858	11.8	.007	15.3	.001	3.9	.124	10.9	.011
11		1.4	.999	17.2	.000	21.7	.000	18.3	.000	27.2	.000
12	RIB	8.0	.059	17.2	.001	8.8	.039	2.8	.810	7.1	.092
13		6.5	.928	11.7	.068	18.2	.003	20.8	.001	32.2	.000
14		.7	.999	26.1	.000	21.6	.000	15.7	.001	24.4	.000
15		3.6	.804	18.5	.000	16.8	.001	7.3	.126	8.5	.068
16		3.3	1.000	37.7	.000	33.7	.000	25.2	.000	33.3	.000
GROUP con		sal		con		ros		RIB		VAL	
CASE											
17		25.6	.001	10.8	.984	28.7	.000	30.5	.000	19.1	.015
18		45.8	.000	7.7	1.000	27.9	.000	25.5	.000	29.2	.000
19		48.9	.000	7.1	1.000	29.6	.000	31.2	.000	28.7	.000
20		17.8	.000	2.2	.999	19.3	.000	20.2	.000	18.1	.000
21		21.1	.001	6.0	.996	17.6	.003	21.0	.001	33.5	.000
22		6.5	.186	3.6	.706	11.6	.013	7.4	.103	11.9	.011
23	ros	17.5	.000	12.5	.002	.3	.980	8.4	.017	15.4	.001
GROUP ros		sal		con		ros		RIB		VAL	
CASE											
24		13.6	.002	5.6	.130	1.8	.856	10.4	.011	17.4	.000
25		49.1	.000	36.6	.000	10.9	1.000	44.1	.000	52.2	.000
26	RIB	13.8	.001	15.1	.001	8.0	.024	.7	.937	7.1	.037
GROUP RIB		sal		con		ros		RIB		VAL	
CASE											
27		11.4	.004	11.5	.004	13.8	.001	1.8	.497	1.8	.494
28		17.0	.000	20.2	.000	15.7	.001	.7	.962	7.3	.037
29		17.3	.000	17.1	.000	18.8	.000	.9	.901	5.4	.098
30		16.9	.000	17.7	.000	15.3	.001	.4	.951	6.4	.048
31		16.3	.000	18.3	.000	14.5	.001	.5	.969	7.4	.030
32		16.5	.000	15.4	.001	16.6	.000	.6	.923	5.5	.076
33		14.0	.001	16.6	.000	10.4	.007	.5	.972	8.2	.020
34		5.4	.335	9.3	.049	14.0	.005	4.3	.603	12.9	.008
35		18.7	.000	22.6	.000	22.8	.000	2.0	.941	7.5	.059
36		8.8	.021	13.7	.002	15.1	.001	1.2	.937	9.1	.019
37		18.0	.000	9.7	.014	13.4	.002	1.3	.916	6.5	.068
38		14.6	.002	10.8	.011	3.6	.337	3.1	.504	6.4	.097
39		16.2	.001	10.1	.018	4.0	.384	3.8	.426	5.6	.170
40		13.4	.001	14.7	.001	9.7	.008	.2	.938	6.0	.052
42		15.5	.001	16.5	.000	7.7	.037	1.2	.945	9.3	.017
GROUP VAL		sal		con		ros		RIB		VAL	
CASE											
47		28.5	.000	25.5	.000	28.0	.000	10.0	.013	1.4	.987
48		30.2	.000	19.5	.001	28.4	.000	18.9	.001	4.5	.999
49	RIB	15.0	.001	15.7	.000	12.4	.002	.1	.927	5.3	.070
50		19.9	.000	11.5	.004	17.6	.000	4.7	.103	.4	.893

La figura 66 representa las variables canónicas.

4. Discriminación entre las zonas del Salnés, Condado y Rosal, de la DO Rías Baixas

Como un paso más, y conociendo que existen diferencias, tanto en las variedades de uva como en las técnicas de elaboración, se planteó la diferenciación entre los vinos de las subzonas de la DO Rías Baixas: Salnés, Condado y Rosal.

Las funciones de clasificación encontradas figuran en la tabla 37, con los porcentajes de clasificación correcta para cada grupo.

Las variables, ordenadas en función de su capacidad discriminante se encuentran en la tabla 38.

La clasificación incorrecta de las muestras dentro de otros grupos de vinos distintos de los de origen se observa en la tabla 39.

En la figura 67 se representan las variables canónicas para cada zona de vino considerada.

Aplicando directamente el programa BMDP7M no se ha encontrado siempre una discriminación del 100% entre los distintos grupos de vinos estudiados. El hecho de que, en algún caso, sólo sean seleccionadas dos funciones discriminantes, a pesar de que con ellas no

Fig.66. Representación de las variables canónicas (Salnés, Condado, Rosal, DO Ribeiro y DO Valdeorras) F=4. A= Salnés, B= Condado, C= Rosal, D= Ribeiro, E= Valdeorras

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Tabla 37. Funciones de clasificación y porcentajes de clasificación correcta (Salnés, Condado y Rosal) con F=4

CLASSIFICATION FUNCTIONS

GROUP =	sal	con	ros
VARIABLE			
12 lactico	.13280	.02497	.00987
25 metanol	.01420	.08992	.02603
CONSTANT	-5.94351	-7.00433	-1.62012

CLASSIFICATION MATRIX

GROUP	PERCENT CORRECT	NUMBER OF CASES CLASSIFIED INTO GROUP -		
		sal	con	ros
sal	90.0	9	0	1
con	85.7	0	6	1
ros	100.0	0	0	3
TOTAL	90.0	9	6	5

Tabla 38. Variables seleccionadas según su capacidad discriminante (Salnés, Condado y Rosal) con F=4

STEP NUMBER	VARIABLE ENTERED	VARIABLE REMOVED	F VALUE TO ENTER OR REMOVE
1	25 metanol		10.4166
2	12 lactico		10.8643

NUMBER OF VARIABLES INCLUDED	U-STATISTIC	APPROXIMATE F-STATISTIC	DEGREES OF FREEDOM	
1	.4493	10.417	2.00	17.00
2	.1906	10.326	4.00	32.00

Tabla 39. Clasificación de las muestras en grupos (Salnés, Condado y Rosal) con F=4

	INCORRECT CLASSIFICATIONS		MAHALANOBIS D-SQUARE FROM AND POSTERIOR PROBABILITY FOR GROUP -					
GROUP	sal		sal		con		ros	
CASE								
7			.7	.995	14.2	.001	12.0	.004
8			2.1	.999	19.6	.000	16.0	.001
9			.1	.980	11.5	.003	8.2	.017
10			.7	.758	6.8	.036	3.3	.206
11			.3	.987	11.0	.005	9.7	.009
12		ros	4.7	.088	5.0	.077	.2	.833
13			2.3	.745	4.6	.232	9.2	.023
14			.1	.972	10.9	.004	7.3	.024
15			.9	.700	7.5	.027	2.8	.273
16			.9	.996	15.3	.001	12.4	.003
GROUP	con		sal		con		ros	
CASE								
17			14.3	.003	2.9	.995	16.3	.001
18			11.9	.004	2.0	.560	2.3	.436
19			29.4	.000	5.6	.999	19.3	.001
20			11.0	.008	1.4	.987	12.1	.005
21			8.7	.015	.3	.962	7.7	.023
22			2.6	.332	2.1	.423	3.2	.246
23		ros	7.9	.018	5.9	.050	.0	.931
GROUP	ros		sal		con		ros	
CASE								
24			3.6	.173	6.6	.039	.6	.789
25			9.1	.011	6.1	.048	.2	.942
26			8.7	.013	5.7	.058	.1	.929

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

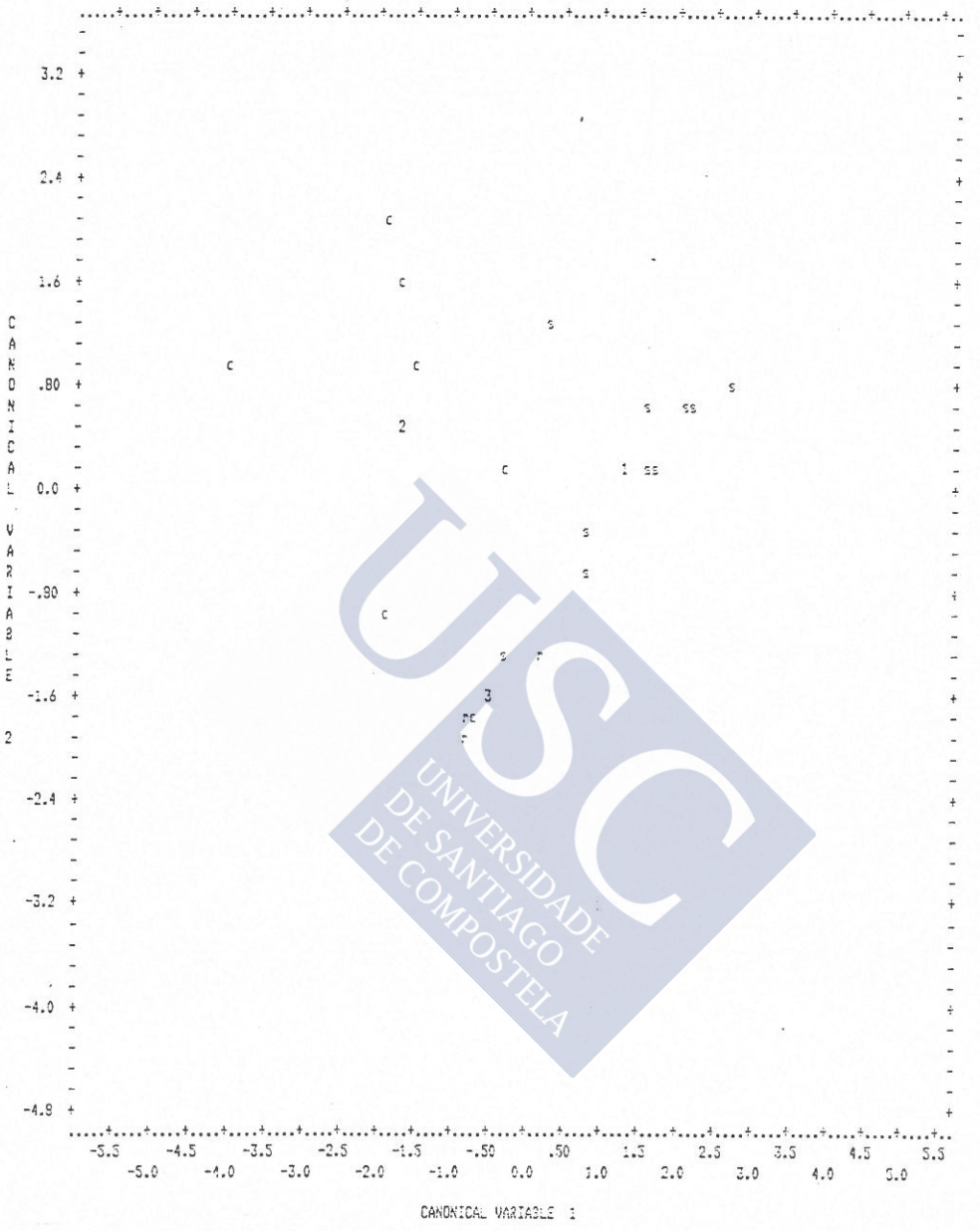


Fig.67. Representación de las variables canónicas (Salnés, Condado y Rosal) F=4. s= Salnés, c= Condado, r= Rosal

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Fig.68. Representación de las variables canónicas (DO Rías Baixas, Ribeiro y Valdeorras) con F=0.001. A= Rías Baixas, B= Ribeiro, C= Valdeorras

se consigue una diferenciaciación del 100%, planteó la posibilidad de modificar el programa de manera que no hubiese tanta restricción en la entrada de variables con función discriminante. Esto se consiguió disminuyendo el factor F, originalmente con valor 4, hasta 0.001.

Con el nuevo valor de F se siguieron los mismos pasos o etapas anteriores, con los resultados que se exponen a continuación.

1. Discriminación entre las tres DO Rías Baixas, Ribeiro y Valdeorras.

Las funciones de clasificación se encuentran en la tabla 40, con los porcentajes de clasificación correcta de cada grupo.

Las variables con poder de discriminanción entre estos tres grupos se exponen en la tabla 41, donde se observa cuáles son las de mayor capacidad discriminante.

La tabla 42 indica la posible clasificación incorrecta de alguna muestra en otro grupo.

La figura 68 representa las variables canónicas calculadas.

Tabla 40. Funciones de clasificación y porcentajes de clasificación correcta (DO Rías Baixas, Ribeiro y Valdeorras) con F=0.001

CLASSIFICATION FUNCTIONS

GROUP =	riasbaix	RIB	VAL
VARIABLE			
3 extracto	4.58268	4.23513	12.61286
5 alcalcen	12.09020	10.74578	13.89289
8 cloruros	-96.33679	-53.44736	-118.17200
10 malico	3.60059	.98160	4.17106
11 citrico	-15.07513	-13.93712	-18.39970
12 lactico	-.66700	-1.90812	-1.12382
13 acetico	10.13847	6.54909	14.61331
14 succinic	6.61003	1.53697	5.72357
15 totacorg	-3.66430	-1.53904	-2.36671
16 miloan	6.53325	4.95752	3.07634
17 sodio	-31.40909	-28.33018	-25.44556
19 calcio	118.85445	100.95708	88.08241
20 magnesio	76.01622	56.81418	78.30190
21 hierro	165.14171	126.91821	156.72311
22 manganes	-344.29175	-250.06825	-396.15723
24 acetald	-.66834	-.53393	-.75994
26 etanol	77.43153	70.23563	74.59477
27 propanol	2.11850	2.21159	1.73123
28 ibutanol	-4.37481	-3.54469	-5.33171
29 amilico	.94676	.34262	3.04193
31 fenilet	1.62522	1.48617	1.37236
32 glicerin	65.79199	56.44977	70.60994
33 acetetil	-.62711	-.65894	-.65335
34 lactetil	.00017	-.01808	.14454
CONSTANT	-1210.18213	-906.16699	-1254.03418

CLASSIFICATION MATRIX

GROUP	PERCENT CORRECT	NUMBER OF CASES CLASSIFIED INTO GROUP -		
		riasbaix	RIB	VAL
riasbaix	100.0	20	0	0
RIB	100.0	0	15	0
VAL	100.0	0	0	4
TOTAL	100.0	20	15	4

Tabla 41. Variables seleccionadas según su capacidad discriminante (DO Rías Baixas, Ribeiro y Valdeorras) con F=0.001

STEP NUMBER	VARIABLE ENTERED	VARIABLE REMOVED	F VALUE TO ENTER OR REMOVE	NUMBER OF VARIABLES INCLUDED	U-STATISTIC	APPROXIMATE F-STATISTIC	DEGREES OF FREEDOM	
1	20 magnesio		14.2175	1	.3587	14.217	2.00	36.00
2	19 calcio		12.7797	2	.3229	13.297	4.00	70.00
3	12 lactico		10.9632	3	.1963	14.246	6.00	68.00
4	33 acetetil		5.3869	4	.1480	13.196	8.00	66.00
5	27 propanol		7.9231	5	.0990	13.943	10.00	64.00
6	10 malico		3.9810	6	.0788	13.245	12.00	62.00
7	14 succinic		3.1199	7	.0652	12.500	14.00	60.00
8	8 cloruros		7.5289	8	.0429	13.874	16.00	58.00
9	13 acetico		4.0698	9	.0332	13.952	18.00	56.00
10	15 totacorg		4.6914	10	.0247	14.489	20.00	54.00
11	28 ibutanol		1.8628	11	.0216	13.726	22.00	52.00
12	29 amilico		2.0765	12	.0185	13.231	24.00	50.00
13	21 hierro		2.3660	13	.0155	13.003	26.00	48.00
14	3 extracto		2.2435	14	.0129	12.802	28.00	46.00
15	16 milgan		1.9280	15	.0110	12.514	30.00	44.00
16	24 acetald		1.3303	16	.0098	11.967	32.00	42.00
17	22 manganes		1.7120	17	.0083	11.706	34.00	40.00
18	32 glicerin		1.5754	18	.0072	11.424	36.00	38.00
19	34 lactetil		.9856	19	.0064	10.851	38.00	36.00
20	11 citrico		.9245	20	.0058	10.296	40.00	34.00
21	5 alcalcen		1.6828	21	.0048	10.230	42.00	32.00
22	26 etanol		.9821	22	.0042	9.779	44.00	30.00
23	31 fenilet		.1938	23	.0041	8.858	46.00	28.00
24	17 sodio		.3896	24	.0039	8.132	48.00	26.00

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Tabla 42. Clasificación de las muestras en grupos (DO Rías Baixas, Ribeiro y Valdeorras) con F=0.001

	INCORRECT CLASSIFICATIONS	MAHALANOBIS D-SQUARE FROM AND POSTERIOR PROBABILITY FOR GROUP -					
GROUP	riasbaix	riasbaix		RIB		VAL	
CASE							
7		20.8	1.000	113.0	.000	136.9	.000
8		20.1	1.000	149.5	.000	100.0	.000
9		17.2	1.000	119.1	.000	81.7	.000
10		29.5	1.000	90.3	.000	131.6	.000
11		24.1	1.000	122.1	.000	147.1	.000
12		23.6	1.000	91.6	.000	135.3	.000
13		32.0	1.000	135.3	.000	120.2	.000
14		19.5	1.000	148.0	.000	145.3	.000
15		21.7	1.000	98.8	.000	78.2	.000
16		24.7	1.000	98.3	.000	144.5	.000
17		33.9	1.000	136.5	.000	134.7	.000
18		29.7	1.000	118.7	.000	120.5	.000
19		25.9	1.000	109.5	.000	128.2	.000
20		19.5	1.000	144.7	.000	93.1	.000
21		28.0	1.000	129.0	.000	142.7	.000
22		23.6	1.000	97.0	.000	111.5	.000
23		26.7	1.000	146.9	.000	117.6	.000
24		31.8	1.000	126.9	.000	152.1	.000
25		29.7	1.000	128.7	.000	118.3	.000
26		23.5	1.000	142.6	.000	87.9	.000
GROUP	RIB	riasbaix		RIB		VAL	
CASE							
27		103.0	.000	21.0	1.000	168.0	.000
28		105.0	.000	8.5	1.000	218.5	.000
29		107.9	.000	13.4	1.000	209.8	.000
30		94.2	.000	19.3	1.000	190.2	.000
31		121.2	.000	14.6	1.000	191.3	.000
32		115.0	.000	16.9	1.000	196.6	.000
33		121.2	.000	15.2	1.000	183.4	.000
34		80.9	.000	22.0	1.000	195.7	.000
35		104.2	.000	13.6	1.000	173.0	.000
36		147.0	.000	16.2	1.000	223.4	.000
37		134.6	.000	29.7	1.000	212.3	.000
38		111.6	.000	20.0	1.000	229.6	.000
39		132.7	.000	24.8	1.000	232.3	.000
40		116.4	.000	17.3	1.000	219.6	.000
42		129.6	.000	16.1	1.000	200.1	.000
GROUP	VAL	riasbaix		RIB		VAL	
CASE							
47		124.0	.000	179.4	.000	21.7	1.000
48		125.9	.000	232.6	.000	23.5	1.000
49		109.9	.000	190.8	.000	21.5	1.000
50		114.9	.000	227.1	.000	23.2	1.000

Tabla 43. Funciones de clasificación y porcentajes de clasificación correcta (DO Rías Baixas y Ribeiro) con F=0.001

CLASSIFICATION FUNCTIONS

	GROUP =	riasbaix	RIB
VARIABLE			
5	alcalcen	11.43882	12.73120
8	cloruros	-112.59926	-84.57596
9	tartaric	-12.76824	-7.79066
10	malico	-9.81400	-8.67781
11	citrico	-19.55452	-14.27397
12	lactico	-11.07611	-8.48907
16	miloan	14.66813	11.19326
17	sodio	-55.20888	-52.13133
18	potasio	-6.20409	-6.79286
19	calcio	158.54550	129.57872
20	magnesio	73.75372	52.97787
21	hierro	214.02023	176.63191
22	manganes	-200.57504	-103.30090
24	acetald	-.40190	-.21193
26	etanol	68.93845	59.65642
28	ibutanol	-2.16967	-1.49081
29	amilico	.76688	.14671
31	fenilet	1.31923	1.39858
32	glicerin	46.06059	35.63271
34	lactetil	-.35006	-.36261
CONSTANT		-1203.44336	-873.77075

CLASSIFICATION MATRIX

GROUP	PERCENT CORRECT	NUMBER OF CASES CLASSIFIED INTO GROUP -	
		riasbaix	RIB
riasbaix	100.0	20	0
RIB	100.0	0	15
TOTAL	100.0	20	15

2. Discriminación entre las dos DO Rías Baixas y Ribeiro

Aunque con un valor de F igual a 4 ya se consiguió una separación al 100% de estos dos grupos, interesó conocer la posibilidad de una mayor separación con F modificado. En este caso las funciones de clasificación obtenidas se exponen en la tabla 43, con los porcentajes de clasificación corecta de cada zona.

Las variables seleccionadas, en orden a su poder de discriminación se encuentran en la tabla 44.

En la tabla 45 se encuentran las muestras clasificadas dentro de sus grupos, representándose en la figura 69 el histograma de las variables canónicas.

3. Discriminación entre las zonas del Salnés, Condado y Rosal, pertenecientes a la DO Rías Baixas, y las DO Ribeiro y Valdeorras.

La separación entre estos cinco grupos no fue, en el caso anterior, totalmente satisfactoria, por lo que se intenta la mejora al introducir el nuevo F. Las funciones de clasificación y los porcentajes de clasificación correcta de cada zona se encuentran recogidos en la tabla 46.

Las variables seleccionadas se exponen en la tabla 47, en función de su poder de discriminación.

Tabla 44. Variables seleccionadas según su capacidad discriminante (DO Rías Baixas y Ribeiro) con F=0.001

STEP NUMBER	VARIABLE ENTERED	VARIABLE REMOVED	F VALUE TO ENTER OR REMOVE	NUMBER OF VARIABLES INCLUDED	U-STATISTIC	APPROXIMATE F-STATISTIC	DEGREES OF FREEDOM	
1	20 magnesio		27.3316	1	.5470	27.332	1.00	33.00
2	19 calcio		20.8225	2	.3314	32.286	2.00	32.00
3	12 lactico		21.9148	3	.1941	42.897	3.00	31.00
4	9 tartaric		5.0259	4	.1663	37.607	4.00	30.00
5	10 malico		10.6540	5	.1216	41.898	5.00	29.00
6	5 alcalcen		10.0485	6	.0895	47.484	6.00	28.00
7	16 miloan		5.5582	7	.0742	48.120	7.00	27.00
8	24 acetald		2.5040	8	.0677	44.764	8.00	26.00
9	34 lactetil		2.7405	9	.0610	42.758	9.00	25.00
10	26 etanol		1.2762	10	.0579	39.035	10.00	24.00
11	21 hierro		1.5142	11	.0543	36.384	11.00	23.00
12	8 cloruros		1.5895	12	.0507	34.339	12.00	22.00
13	11 citrico		1.4907	13	.0473	32.520	13.00	21.00
14	32 glicerin		3.0649	14	.0410	33.385	14.00	20.00
15	22 manganes		2.1315	15	.0369	33.064	15.00	19.00
16	28 ibutanol		1.9066	16	.0334	32.596	16.00	18.00
17	17 sodio		1.1336	17	.0313	30.973	17.00	17.00
18	29 amilico		.2812	18	.0307	28.031	18.00	16.00
19	18 potasio		.1266	19	.0305	25.113	19.00	15.00
20	31 fenilet		.0648	20	.0303	22.373	20.00	14.00

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Tabla 45. Clasificación de las muestras en grupos (DO Rías Baixas y Ribeiro) con F=0.001

INCORRECT CLASSIFICATIONS		MAHALANOBIS D-SQUARE FROM AND POSTERIOR PROBABILITY FOR GROUP -			
GROUP	riasbaix	riasbaix		RIB	
CASE					
7		16.6	1.000	139.7	.000
8		19.0	1.000	140.3	.000
9		15.0	1.000	136.9	.000
10		25.1	1.000	112.7	.000
11		19.5	1.000	158.2	.000
12		22.1	1.000	112.9	.000
13		28.3	1.000	148.9	.000
14		17.2	1.000	172.1	.000
15		20.9	1.000	126.1	.000
16		21.5	1.000	129.9	.000
17		29.9	1.000	158.5	.000
18		25.5	1.000	143.2	.000
19		24.4	1.000	128.0	.000
20		15.2	1.000	191.6	.000
21		19.6	1.000	136.3	.000
22		24.2	1.000	126.9	.000
23		18.7	1.000	148.9	.000
24		20.2	1.000	181.6	.000
25		25.7	1.000	142.1	.000
26		19.5	1.000	154.4	.000
GROUP	RIB	riasbaix		RIB	
CASE					
27		130.0	.000	19.9	1.000
28		116.9	.000	6.1	1.000
29		139.9	.000	13.8	1.000
30		126.5	.000	16.5	1.000
31		151.0	.000	12.1	1.000
32		141.5	.000	14.6	1.000
33		126.1	.000	9.8	1.000
34		97.9	.000	20.6	1.000
35		132.7	.000	10.9	1.000
36		174.1	.000	11.6	1.000
37		148.7	.000	24.8	1.000
38		119.1	.000	19.0	1.000
39		151.5	.000	21.0	1.000
40		136.1	.000	14.9	1.000
42		179.6	.000	16.2	1.000

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Fig.69. Representación de las variables canónicas (DO Rías Baixas y Ribeiro) F=0.001. A= Rías Baixas, B= Ribeiro

Tabla 46. Funciones de clasificación y porcentajes de clasificación correcta (Salnés, Condado, Rosal, DO Ribeiro y DO Valdeorras) con F=0.001

CLASSIFICATION FUNCTIONS

GROUP = VARIABLE	sal	con	ros	RIB	VAL
2 ph	3000.13110	3128.81812	3268.02100	3015.51147	3110.91431
3 extracto	-4.36481	-6.31338	-.82500	-2.33889	-.03918
4 cenizas	-1118.96509	-1135.98535	-1243.34717	-1114.91382	-1180.35449
5 alcalcen	56.13515	57.59213	63.32932	56.56567	60.60504
7 fosfatos	72.31892	73.27278	81.36060	71.45071	74.54677
8 cloruros	-323.39893	-371.02490	-352.53442	-304.21118	-366.04663
9 tartaric	21.57306	20.01651	24.54706	22.46870	21.72464
10 malico	17.00287	15.97448	19.37566	16.30275	17.09087
12 lactico	-10.74483	-13.46914	-10.90766	-11.15611	-11.86875
13 acetico	-43.55424	-47.08606	-46.94231	-44.21031	-42.95503
14 succinic	14.84023	14.94679	15.00567	11.36049	14.32939
15 totacorg	3.74965	5.92075	2.97023	3.57316	4.16648
17 sodio	20.39729	23.86490	36.61983	27.18039	22.93547
19 calcio	532.61133	549.06689	578.28735	521.96997	534.87549
20 magnesio	195.81299	209.33153	208.38237	187.14902	203.54802
21 hierro	410.43164	384.13403	458.42505	391.81128	396.98975
22 manganes	-199.82603	-93.77588	-233.14137	-149.88409	-164.25110
26 etanol	-43.31088	-51.14734	-53.36676	-46.82339	-50.02893
27 propanol	-6.55030	-6.58220	-7.37236	-6.36665	-6.99140
32 glicerin	-.02334	2.75252	-5.07373	-1.52024	1.42334
33 acetetil	2.91984	3.18237	3.15474	2.85864	3.06588
CONSTANT	-6112.29297	-6595.36719	-7199.14453	-6066.77344	-6522.82422

CLASSIFICATION MATRIX

GROUP	PERCENT CORRECT	NUMBER OF CASES CLASSIFIED INTO GROUP -				
		sal	con	ros	RIB	VAL
sal	100.0	10	0	0	0	0
con	100.0	0	7	0	0	0
ros	100.0	0	0	3	0	0
RIB	100.0	0	0	0	15	0
VAL	100.0	0	0	0	0	4
TOTAL	100.0	10	7	3	15	4

Tabla 47. Variables seleccionadas según su capacidad discriminante (Salnés, Condado, Rosal, DO Ribeiro y DO Valdeorras) con F=0.001

STEP NUMBER	VARIABLE ENTERED	VARIABLE REMOVED	F VALUE TO ENTER OR REMOVE	NUMBER OF VARIABLES INCLUDED	U-STATISTIC	APPROXIMATE F-STATISTIC	DEGREES OF FREEDOM	
1	12 lactico		20.3235	1	.2949	20.323	4.00	34.00
2	4 cenizas		11.2987	2	.1245	13.136	8.00	66.00
3	17 sodio		7.7239	3	.0633	13.011	12.00	84.96
4	33 acetetil		5.7799	4	.0363	11.688	16.00	93.34
5	3 extracto		3.4863	5	.0248	10.296	20.00	100.45
6	14 succinic		2.9960	6	.0175	9.333	24.00	102.38
7	19 calcio		2.7065	7	.0126	8.634	28.00	102.38
8	13 acetico		2.3372	8	.0094	8.051	32.00	101.17
9	27 propanol		2.6416	9	.0067	7.732	36.00	99.17
10	8 cloruros		1.9907	10	.0051	7.324	40.00	96.65
11	20 magnesio		3.8248	11	.0031	7.522	44.00	93.77
12	7 fosfatos		1.8482	12	.0023	7.212	48.00	90.64
13	5 alcalcen		3.6160	13	.0014	7.463	52.00	87.32
14	2 ph		2.4730	14	.0010	7.441	56.00	83.86
15	10 malico		2.8466	15	.0006	7.571	60.00	80.30
16	9 tartaric		2.3464	16	.0004	7.589	64.00	76.66
17	21 hierro		2.5122	17	.0003	7.697	68.00	72.96
18	22 manganes		2.2611	18	.0002	7.759	72.00	69.20
19	26 etanol		1.9858	19	.0001	7.757	76.00	65.42
20	15 totacorg		1.1345	20	.0001	7.445	80.00	61.59
21	32 glicerin		.9148	21	.0001	7.068	84.00	57.75

La tabla 48 muestra la posible inclusión de alguna muestra en un grupo distinto al de origen y en la figura 70 se representan las variables canónicas.

4. Discriminación entre las zonas del Salnés, Condado y Rosal, de la DO Rías Baixas

Las funciones de clasificación y los porcentajes de clasificación correcta de cada una de las zonas se encuentran en la tabla 49, mientras que en la tabla 50 se muestran las variables seleccionadas según su mayor o menor poder discriminante.

La tabla 51 indica que todas las muestras de cada uno de los grupos estudiados están bien clasificadas.

La representación de las variables canónicas se encuentra en la figura 52.

4.5. DISCUSION DE LOS RESULTADOS DEL ANALISIS DISCRIMINANTE

Con los resultados obtenidos al aplicar el análisis discriminante con F de entrada igual a 4, se puede observar que la discriminación al 100% sólo se consigue al considerar los dos grupos de muestras mayoritarios: las DO Rías Baixas y Ribeiro. En los demás casos, la clasificación correcta del 100% es sólo para la DO Ribeiro, con un numero de muestras más representativo.

Tabla 48. Clasificación de las muestras en grupos (Salnés, Condado, Rosal, DO Ribeiro y DO Valdeorras) con F=0.001

	INCORRECT CLASSIFICATIONS	MAHALANOBIS D-SQUARE FROM AND POSTERIOR PROBABILITY FOR GROUP -				
GROUP sal		sal	con	ros	RIB	VAL
CASE						
7		12.6 1.000	97.3 .000	173.1 .000	79.7 .000	117.8 .000
8		18.0 1.000	85.2 .000	151.8 .000	93.4 .000	78.6 .000
9		9.0 1.000	99.9 .000	187.6 .000	77.9 .000	98.7 .000
10		23.4 1.000	127.6 .000	184.3 .000	67.7 .000	109.4 .000
11		19.7 1.000	116.8 .000	186.1 .000	85.4 .000	158.8 .000
12		20.8 1.000	88.7 .000	153.3 .000	55.4 .000	93.3 .000
13		24.3 1.000	101.9 .000	181.6 .000	97.9 .000	104.2 .000
14		19.2 1.000	152.2 .000	174.5 .000	112.5 .000	156.7 .000
15		14.8 1.000	87.3 .000	140.3 .000	63.6 .000	81.6 .000
16		22.3 1.000	143.6 .000	190.1 .000	93.2 .000	131.3 .000
GROUP con		sal	con	ros	RIB	VAL
CASE						
17		130.9 .000	28.7 1.000	195.0 .000	159.9 .000	123.4 .000
18		127.3 .000	19.7 1.000	163.8 .000	154.8 .000	93.9 .000
19		144.5 .000	20.8 1.000	209.4 .000	140.9 .000	123.2 .000
20		74.5 .000	14.9 1.000	181.5 .000	116.7 .000	77.7 .000
21		109.2 .000	21.2 1.000	175.2 .000	146.5 .000	114.7 .000
22		97.7 .000	19.8 1.000	148.9 .000	106.1 .000	79.9 .000
23		103.4 .000	20.9 1.000	179.8 .000	142.0 .000	102.6 .000
GROUP ros		sal	con	ros	RIB	VAL
CASE						
24		172.6 .000	173.3 .000	20.4 1.000	181.7 .000	185.3 .000
25		215.6 .000	214.0 .000	17.9 1.000	226.1 .000	192.7 .000
26		131.0 .000	145.0 .000	19.4 1.000	154.4 .000	118.9 .000
GROUP RIB		sal	con	ros	RIB	VAL
CASE						
27		63.5 .000	124.4 .000	201.4 .000	21.0 1.000	93.1 .000
28		63.3 .000	113.4 .000	134.7 .000	9.6 1.000	93.6 .000
29		76.6 .000	138.5 .000	135.2 .000	16.0 1.000	106.4 .000
30		60.5 .000	134.7 .000	200.0 .000	8.3 1.000	99.8 .000
31		91.4 .000	113.2 .000	176.8 .000	11.9 1.000	86.7 .000
32		92.8 .000	122.7 .000	170.6 .000	16.3 1.000	108.6 .000
33		92.3 .000	163.1 .000	193.5 .000	15.5 1.000	110.4 .000
34		62.0 .000	103.7 .000	183.8 .000	19.5 1.000	125.2 .000
35		70.7 .000	132.1 .000	162.1 .000	10.2 1.000	106.0 .000
36		117.4 .000	190.5 .000	229.6 .000	18.4 1.000	150.6 .000
37		88.3 .000	135.8 .000	206.8 .000	25.9 1.000	109.7 .000
38		66.1 .000	107.8 .000	169.2 .000	19.1 1.000	109.8 .000
39		84.4 .000	163.0 .000	187.4 .000	16.5 1.000	134.3 .000
40		85.2 .000	117.1 .000	234.6 .000	22.6 1.000	126.7 .000
42		91.1 .000	145.1 .000	177.6 .000	11.8 1.000	122.0 .000
GROUP VAL		sal	con	ros	RIB	VAL
CASE						
47		124.3 .000	120.6 .000	208.0 .000	107.5 .000	21.2 1.000
48		131.2 .000	116.4 .000	161.3 .000	149.4 .000	22.3 1.000
49		89.4 .000	90.6 .000	148.1 .000	87.4 .000	21.2 1.000
50		120.2 .000	85.1 .000	152.8 .000	125.9 .000	19.9 1.000

Fig.70. Representación de las variables canónicas (Salnés, Condado, Rosal, DO Ribeiro y DO Valdeorras) F=0.001. A= Salnés, B= Condado, C= Rosal, D= Ribeiro, E= Valdeorras

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Tabla 49. Funciones de clasificación y porcentajes de clasificación correcta (Salnés, Condado y Rosal) con F=0.001

CLASSIFICATION FUNCTIONS

VARIABLE	GROUP =	SAL	CON	ROS
7	FOSFATOS	241.30489	185.92946	284.86548
9	TARTARIC	.90754	4.40151	-1.84501
10	MALICO	138.62134	105.90929	165.20131
11	CITRICO	-135.99336	-91.11290	-157.40979
12	LACTICO	29.00154	22.83103	34.41406
13	ACETICO	19.84511	29.47600	19.14529
14	SUCCINIC	-211.17921	-151.38724	-249.50998
17	SODIO	-549.09692	-416.97874	-619.71924
21	HIERRO	3645.27582	2729.36939	4233.24219
22	MANGANES	7361.48047	6053.80859	8741.93359
25	METANOL	2.45031	1.55631	2.79190
26	ETANOL	684.20508	516.01172	781.29468
30	ISOAMIL	-6.70772	-5.22682	-7.48809
31	FENILET	-69.38560	-48.83977	-83.01376
32	GLICERIN	38.29913	46.53299	41.60425
34	LACTETIL	-1.14773	-1.14769	-1.39284
CONSTANT		-5483.54657	-3531.37964	-7301.91797

CLASSIFICATION MATRIX

GROUP	PERCENT CORRECT	NUMBER OF CASES CLASSIFIED INTO GROUP -		
		sal	con	ros
sal	100.0	10	0	0
con	100.0	0	7	0
ros	100.0	0	0	3
TOTAL	100.0	10	7	3

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Tabla 50. Variables seleccionadas según su capacidad discriminante (Salnés, Condado y Rosal) con F=0.001

STEP NUMBER	VARIABLE ENTERED	VARIABLE REMOVED	F VALUE TO ENTER OR REMOVE	NUMBER OF VARIABLES INCLUDED	U-STATISTIC	APPROXIMATE F-STATISTIC	DEGREES OF FREEDOM	
1	25 metanol		10.4166	1	.4493	10.417	2.00	17.00
2	12 lactico		10.8643	2	.1906	10.326	4.00	32.00
3	22 manganes		3.6535	3	.1281	8.968	6.00	30.00
4	21 hierro		6.3363	4	.0672	10.006	8.00	28.00
5	7 fosfatos		3.6237	5	.0431	9.921	10.00	26.00
6	10 malico		7.7834	6	.0188	12.598	12.00	24.00
7	31 fenilet		3.4271	7	.0116	13.042	14.00	22.00
8	34 lactetil		2.6365	8	.0076	13.134	16.00	20.00
9	14 succinic		2.5890	9	.0048	13.443	18.00	18.00
10	26 etanol		2.6678	10	.0029	14.118	20.00	16.00
11	11 citrico		4.8152	11	.0012	17.654	22.00	14.00
12	17 sodio		3.6900	12	.0005	20.961	24.00	12.00
13	30 isoamil		3.4543	13	.0002	25.092	26.00	10.00
14	13 acetico		.3356	14	.0002	20.166	28.00	8.00
15	32 glicerin		.1596	15	.0002	14.859	30.00	6.00
16	9 tartaric		.0853	16	.0002	9.680	32.00	4.00

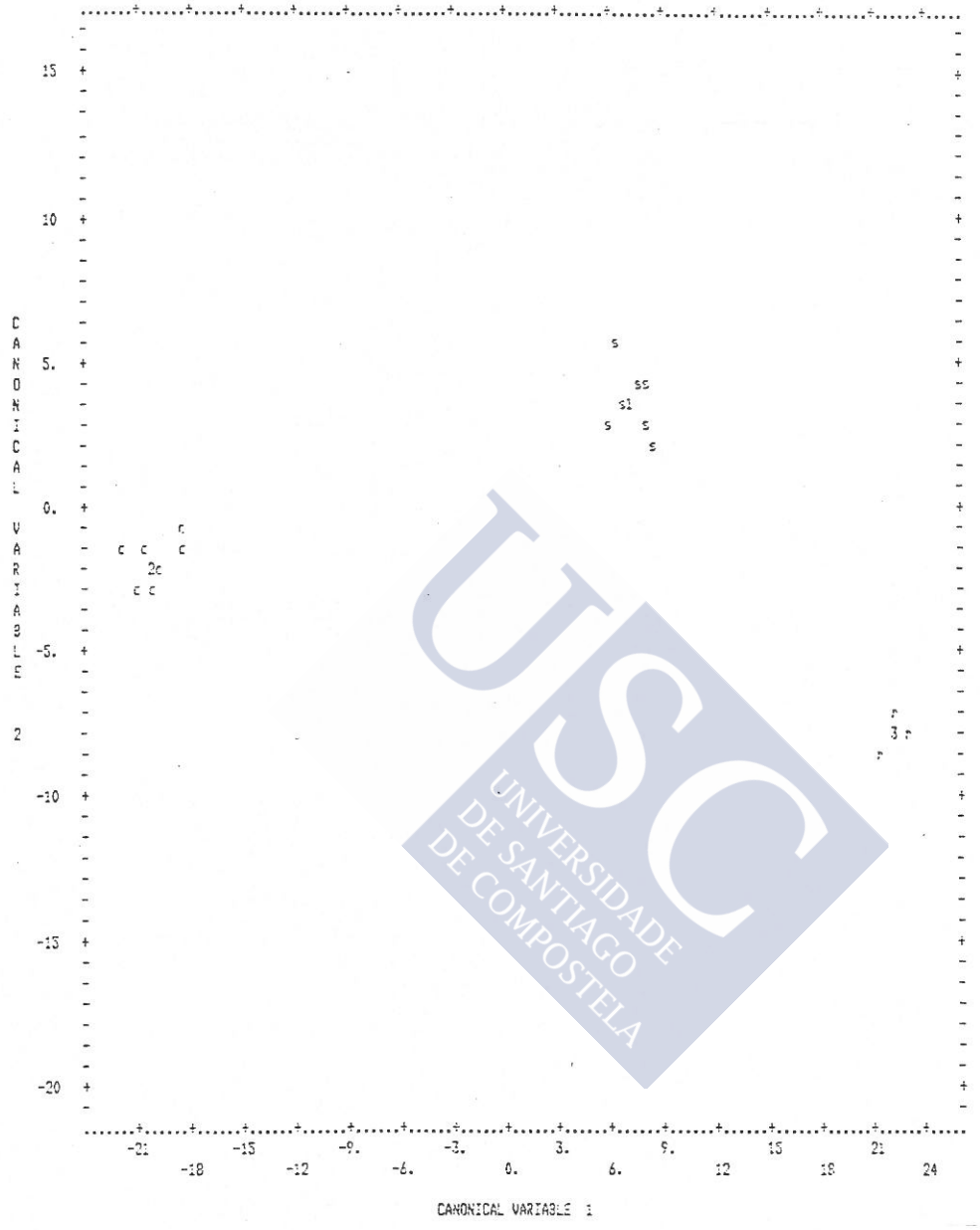


Fig.71. Representación de las variables canónicas (Salnés, Condado y Rosal) F=0.001. s= Salnés, c= Condado, r= Rosal

Tabla 51. Clasificación de las muestras en grupos (Salnés, Condado y Rosal) con F=0.001

	INCORRECT CLASSIFICATIONS	MAHALANOBIS D-SQUARE FROM AND POSTERIOR PROBABILITY FOR GROUP -					
GROUP sal		sal		con		ros	
CASE							
7		15.1	1.000	799.9	.000	358.3	.000
8		11.6	1.000	718.4	.000	390.6	.000
9		15.3	1.000	761.3	.000	460.0	.000
10		12.2	1.000	819.0	.000	331.4	.000
11		15.1	1.000	847.1	.000	294.0	.000
12		15.3	1.000	787.1	.000	365.1	.000
13		15.2	1.000	765.5	.000	394.0	.000
14		15.3	1.000	838.2	.000	373.2	.000
15		13.1	1.000	804.8	.000	369.7	.000
16		10.2	1.000	836.1	.000	356.7	.000
GROUP con		sal		con		ros	
CASE							
17		790.3	.000	14.4	1.000	1828.9	.000
18		867.7	.000	14.4	1.000	1920.6	.000
19		813.1	.000	14.5	1.000	1829.0	.000
20		689.6	.000	14.5	1.000	1714.6	.000
21		884.9	.000	13.7	1.000	1981.5	.000
22		830.0	.000	14.5	1.000	1896.6	.000
23		712.1	.000	14.1	1.000	1713.0	.000
GROUP ros		sal		con		ros	
CASE							
24		395.4	.000	1910.2	.000	11.3	1.000
25		359.2	.000	1771.8	.000	11.0	1.000
26		345.9	.000	1830.4	.000	11.2	1.000

En cuanto a las funciones de clasificación obtenidas, se confirma la importancia del ácido láctico como parámetro discriminante en todos los casos considerados.

Otros ácidos que contribuyen a diferenciar los vinos de las DO Rías Baixas y Ribeiro son el tartárico y el málico, así como los parámetros alcalinidad de las cenizas (relacionado también con los ácidos orgánicos) y los miliequivalentes aniónicos totales.

Otras variables, como el calcio y el magnesio, contribuyen a la diferenciación entre los vinos de las tres DO, así como entre Rías Baixas y Ribeiro.

Algunos componentes minerales, como las propias cenizas y el sodio son seleccionadas con carácter discriminante entre los cinco grupos de vinos, considerando de forma independiente las subzonas de la DO Rías Baixas.

En cuanto a los componentes volátiles, el acetato de etilo facilita la discriminación en los casos en que se consideran todas las muestras, agrupadas en tres o en cinco grupos. El propanol es también variable discriminante para las tres DO, mientras que el metanol, con el ácido láctico, son las dos únicas variables seleccionadas para distinguir los vinos del Salnés, Condado y Rosal.

Cuando se modifica el programa para que el F de entrada sea 0.001, aumenta el número de variables para el análisis. Se comprueba que en todos los casos consi-

derados, las variables seleccionadas en primer lugar, con mayor capacidad discriminante, son las mismas y en el mismo orden que anteriormente. La diferencia está en que, con la contribución de un mayor número de parámetros, la separación entre los grupos es ahora mayor y los porcentajes de clasificación correcta son siempre del 100%. Se comprueba que no se desplaza ninguna muestra fuera de su grupo de origen, agrupándose en torno a la media del grupo, tal y como se observa en los diagramas de representación de las variables canónicas.

Por tanto, de los resultados obtenidos se puede concluir que con la utilización de pocas variables discriminantes puede encontrarse alguna clasificación incorrecta, aunque la rapidez del análisis puede compensar estos resultados. Pero si se pretende que la probabilidad de clasificación correcta sea máxima, será necesario un análisis más completo, que incluye del orden de 20 parámetros.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

5. Conclusiones

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

1. Se han aplicado los métodos oficiales españoles para la determinación de cenizas, sodio y potasio, comprobando que la precisión de los mismos es satisfactoria, obteniendo un Cv% menor de 4.4.

2. En la determinación de extracto seco total, alcalinidad de las cenizas, fosfatos, cloruros, calcio, magnesio y hierro, se han introducido modificaciones que mejoran o simplifican los métodos oficiales españoles.

a) Para la determinación del extracto seco total se utiliza el método directo de la AOAC (1984), frente al método indirecto que proponen los métodos oficiales.

b) En la valoración de la alcalinidad de las cenizas, se determina el punto final de la valoración potenciométricamente, hasta pH 4.4, frente al empleo del naranja de metilo propuesto como indicador por los métodos oficiales españoles.

c) Se propone un método espectrofotométrico para la determinación directa de fosfatos en el vino mediante simple dilución de la muestra y medida de la absorbancia del complejo formado por los fosfatos con el reactivo de molibdato-vanadato, frente al método oficial español que supone la precipitación del fosfato como fosfo-molibdato amónico, disolución del precipitado en un exceso de hidróxido sódico y valoración de éste con ácido clorhídrico. El método propuesto por nosotros supone una modificación del método rápido de la OIV (1969).

USC UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

d) En la determinación potenciométrica de los cloruros, se modifica la solución de nitrato de plata a emplear, tras comprobar que el potencial del punto de equivalencia es el mismo al valorar con una disolución hidroalcohólica o acuosa de nitrato de plata, proponiendo el uso de la última.

e) Se propone la simplificación del método oficial para la determinación del calcio y del magnesio, con valoración directa con ácido etilendiaminotetracético sobre las cenizas del vino.

f) Se propone la modificación del método oficial con utilización de la segunda derivada del espectro visible en la determinación del hierro total del vino.

3. Se incorporan además una serie de parámetros no contemplados por los métodos oficiales para el análisis del vino, como son pH, manganeso, miliequivalentes catiónicos totales, ácidos orgánicos y componentes volátiles.

a) Se propone, por su simplicidad, la determinación del pH como parámetro de interés para conocer el estado del vino y su origen.

b) Se propone un método espectrofotométrico en la región visible con aplicación de la segunda derivada para la determinación del manganeso sobre las cenizas del vino, basado en la oxidación peryódica del ión manganoso a permanganato y medida del color desarrollado.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

c) Se propone la determinación de los miliequivalentes catiónicos totales del vino mediante resinas de intercambio catiónico, ya que permite la comprobación analítica de los resultados obtenidos a partir de la suma de los miliequivalentes catiónicos determinados individualmente.

d) Se propone un método para la determinación simultánea de los principales ácidos orgánicos del vino, mediante aplicación de la cromatografía líquida de alta eficacia en fase reversa, que permite la separación y cuantificación de los ácidos tartárico, málico, cítrico, láctico, acético y succínico. Los métodos oficiales españoles contemplan únicamente la valoración individual de los ácidos tartárico, cítrico y láctico.

e) Se propone un método gas-cromatográfico para la determinación de acetaldehído, metanol, etanol, propanol, isobutanol, 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol, 2-feniletanol, acetato de etilo y lactato de etilo. El método implica la utilización de una columna rellena de Carbopack C recubierto de Carbowax 1500 y programa de temperatura en dos etapas.
La determinación de glicerina se efectúa con una columna rellena de Porapak Q, dado que la respuesta en la anterior no ha sido suficientemente satisfactoria.
Los métodos oficiales contemplan sólo la valoración individual de acetaldehído, metanol, 2,3-butanodiol y glicerina.

4. Aplicando directamente el programa de análisis multivariante BMDP7M, con una "fuerza de entrada" o "um-

bral de discriminación", F igual a 4, se comprueba que no se alcanza el 100% de clasificación correcta en todos los grupos.
Sin embargo, cuando la "fuerza de entrada" es de 0.001, se consigue, utilizando un mayor número de variables, la clasificación corecta de todas las muestras. En concreto, para diferenciar los vinos de las DO Rías Baixas, Ribeiro y Valdeorras las variables seleccionadas son 24, para diferenciar las DO Rías Baixas y Ri-beiro, 20; para discriminar entre los cinco grupos, Salnés, Condado, Rosal (DO Rías Baixas), DO Ribeiro y D.O: Valdeorras se precisan 21 variables y, para clasificar las tres zonas de la DO Rías Baixas, Sal-nés, Condado y Rosal, 16.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

6. Referencias bibliográficas

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

ALBANO,C., DUNN III,W., EDLUND,U., JOHANSSON,E., NORDEN,B., SJÖSTRÖM,M., WOLD,S. (1978) Four levels of pattern recognition. Analytica Chimica Acta., 103, 429-443.

ALEIXANDRE BENAVENT,J.L. (1987) Efecto del tipo de vinificación sobre el contenido de glicerina y 2,3-butanodiol en vino blanco seco de Moscatel. Rev.Agroquim. Tecnol. Aliment., 27(2), 225-230.

ALVAREZ, M.A. (1988) Estudio de algunas reglas enológicas. Tesina de Licenciatura. Facultad de Farmacia. Universidad de Santiago.

AMATI,A. (1977) Problemi tecnici ed analitici nella lotta alla sofisticazione del vino. Vignevini, 2, 27-33.

AMERINE,M.A. (1954) Composition of wines. I.Organic Constituents. Adv. in Food Res. Academic Press, Inc. Publishers. New York. 353-511.

AMERINE,M.A. (1958) Composition of wines. II. Inorganic constituents. Adv. in Food Research. VIII. Accademic Press, Inc. Publishers. New York.

AMERINE,M.A., OUGH,C.S. (1980) Methods for analysis of musts and wines. Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York.

ANSELEM,A., LLOMBART,J. (1986) Caracterización analítica de los vinos de la Denominación de Origen

Terra Alta. La Sem. Vitivin., 2106, 5209-5211.

AOAC (Association of Official Analytical Chemists) (1984) Methods of Analysis. 15a ed. Ed.AOAC. Washington.

ARRANZ,M., TIENDA,P., MARECA,I. (1981) Estudio crítico de los métodos de análisis de ácido málico aplicados a mostos y vinos. La Sem. Vitivin., 36 (1837-1838), 4341-4343.

ARROYO DE GRANDES,M.C. (1982) Determinación del contenido en cationes de los vinos de Rioja. II. Contenido en hierro, cobre y cinc, An. INIA/ Ser. Agric./ N.20, 193-198.

BADOUZ,R., PRATZ,G. (1986) Improved high-performance liquid-chromatographic analysis of some carboxylic acids in food and beverages as their p-nitrobenzyl esters. J. Chromatogr., 360(1), 119-136.

BAIGORRI Y OTROS. (1983) La Cata de Vinos. Ed. Agricola Española S.A. Madrid.

BALUJA SANTOS,C., GONZALEZ PORTAL,A., BERMEJO,F. (1984) Evolution of analytical methods for the determination of calcium and magnesium in wines. A review. Analyst, 109(7), 797-808.

BARREIRO,E. (1954) Estudio analítico de los vinos del Valle Miñor(Pontevedra). Anal. Bromatol., VI, 31-38.

BAUMES,R., CORDONNIER,R., NITZ,S., DRAWERT,F. (1986) Identification and determination of volatile constituents in wines from different vine cultivars. J. Sci. Food Agric., 37, 927-943.

BERNAL,J.L., DEL NOZAL,M.J., ALLER,A.J., DEBAN,L. (1983) Determinación de cloruro en vinos con un electrodo selectivo. Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment, 23(1), 137-142.

BERTRAND,A. (1974) Dosage des principaux acides du vin par chromatographie en phase gazeuse. Ann. Fals. Exp. Chim., 67(717-718), 253-274.

BERTRAND,A., DUBORDIEU,D. (1978) Dosage des acides dérivés des sucres, dans le mout et dans le vin, par chromatographie en phasè gazeuse. Ann. Fals. Exp. Chim., 71(768), 303-312.

BERTUCCIOLI,M. (1982) Determinazione gas cromatografica diretta di alcuni composti volatile del vino. Vini d'Italia, 149-156.

BOE (Boletín Oficial del Estado) (1970) Orden de 2 de Diciembre por la qlue se aprueba el Estatuto de la Viña, del Vino y de los Alcoholes. (Boletín de 5 de Diciembre).

BOE (Boletín Oficial del Estado) (1976) Orden de 2 de Febrero por la que se aprueba el Reglamento de la Denominación de Origen Ribeiro y de su Consejo Regulador. (Boletín de 24 de Febrero).

BOE (Boletín Oficial del Estado) (1977) Orden de 24 de Febrero por la que se aprueba el Reglamento de la Denominación de Origen Valdeorras y de su Consejo Regulador. (Boletín de 1 de Abril).

BOE (Boletín Oficial del Estado) (1988) Orden de 28 de Julio por la que se ratifica el Reglamento de la Denominación de Origen Rías Baixas y de su Consejo Regulador. (Boletín de 2 de Agosto).

BOE (Boletín Oficial del Estado) (1988) Real Decreto 157/88, de 22 de Febrero, por el que se establece la normativa a que deben ajustarse las Denominaciones de Origen y las Denominaciones de Origen calificadas y sus respectivos Reglamentos (Boletín de 24 de Febrero).

BOEHRINGER MANNHEIM (1976) Enzymatic Food Analysis. Boehringer Mannheim GmbH, Biochemica. W. Germany.

BORSZEKI,J., KOLTAY,L., INCZEDY,J., GEGUS,E. (1983) Untersuchung der Mineralstoffzusammensetzung von Weinen aus Transdanubien und ihre Klassifikation nach Weingegenden. Z. Lebensm. Unters. Forsch., 177, 15-18.

BOURZEIX,M., GUITRAND,J., CHAMPAGNOL,F. (1970) Identification des acides organiques et evaluation de leurs teneurs individuelles dans les jus de raisin et les vins par chromatographie et photodensitometrie. J. Chromatogr., 50, 83-91.

BRAVO ABAD,F., BELLANATO,J. (1973) Estudio de vinos por espectroscopía infrarroja. II. Estudio comparado de vinos secos de jerez, Moriles, Valdepeñas y Rioja, y de vinos dulces de la región andaluza. Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment., 13(1), 143-157.

BRUNNER,H.R., TANNER,H. (1979) Chemische Äpfelsäure-Bestimmung in Fruchtsäften und Weinen. Schweiz. Z. Obst-Weinbau, 115(7), 249-259.

CABEZUDO,M.D. (1988) El análisis íntegro de los vinos. Vb. Determinaciones tradicionales para indagar el aguado. Alimentación, equipos y tecnología, mayo-junio, 175-183.

CABEZUDO,M.D., HERRAIZ,M., GOROSTIZA,E.F. (1983) On the main analytical characteristics for solving enological problems. Process Biochemistry, agosto, 17-23.

CACCAMO,F., CARFAGNINI,G., DI CORCIA,A., SAMPERI,R. (1986) Improved high-performance liquid-chromatographic assay for determining organic acids in wines. J. Chromatogr., 362(1), 47-53.

CACERES,I., BARAHONA,F., POLO,C. (1986) El análisis íntegro de los vinos. IV. Cromatografía de líquidos de alta eficacia. Alimentación, equipos y tecnología, mayo-junio, 141-152.

USC UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

CAJA RURAL PROVINCIAL DE ORENSE (1987) La Agricultura gallega en 1986. Dirigido por Gonzalo Fernández.Madrid.

CANTAGREL,R., CARLES,J. (1978) Caractérisation analytique des vins de cépage et phénomènes de viellissement. Ann. Nutr. Aliment, 32(5), 1073-1094.

CANTAGREL,R., SYMONDS,P., CARLES,J. (1978) Dosage du glycérol dans les vins par chromatographie en phase gazeuse. Rev. Franç. Oenol., 72, 37-39.

CAPUTI,A.JR., MOONEY,D.P. (1983) Gas-chromatographic determination of ethanol in wine: collaborative study. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 66(5), 1152-1157.

CASAIS MARTINEZ,M., HARDISSON DE LA TORRE,A., SIERRA LOPEZ,A., WILDPRET DIXKES,L.M. (1985) Vinos de la isla de Tenerife. Estudio analítico. Parámetros convencionales. Alimentaria, julio-agosto, 37-48.

CASARES,R.(1967) Tratado de Análisis Químico. III. Análisis Químico Aplicado. 8a ed. Ed.Casares. Madrid.

CASARES,R., GONZALEZ DE RIVERA,C. (1953) Contribución al estudio de los vinos de la zona de Montilla y Moriles (España). Anales de Bromatol., V, 23-67.

CASTINO,M. (1975) Applicazione dell'analisi discriminante nella valutazione dei vini d'origine. Atti Acc. It. della Vite e del Vino, XXVII, 109-121.

CELA,R., CABEZON,L.M., PEREZ-BUSTAMANTE,J.A. (1983) Application of the modified Fenton's reagent to the determination of metal traces in sherry-type wines. Anales de Química, 79, 229-233.

CERUTTI,G., FINOLI,C., VECCHIO,A., GALKINA BENELLI,T. (1984) Microelementi in vini di varie età ed origine. Vignevini, 11, 27-30.

CERUTTI,G., FINOLI,C., VECCHIO,A., MANNINO,S. (1982) Trace elements in beer. Brauwissenschaft, 11, 284-286.

CHARRO,A., SIMAL,J., CREUS,J.M. (1974) Documentos de Investigación Hidrológica, 17. Barcelona.

CHAUVET,S., SUDRAUD,P. (1983) Application de l'isotachophorèse au dosage des acides des vins. Analusis, 11(5), 243-250.

CHOW,H., GUMP,B.H. (1987) Phosphorus in wine: Comparison of atomic absorption spectrometric methods. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 70(1), 61-63.

CLIMENT,M.D., ESTEVE,M.D., PARDO,T. (1986) Elementos metálicos en vinos de la denominación de origen Valencia. Determinación de Na, K, Ca, Mg, Fe y Cu. La Sem. Vitivin., 2104-2105, 4949, 4951-4957.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

CLIMENT,M.D., ESTEVE,M.D., PARDO,T. (1987) Elementos metálicos en vinos elaborados en planta piloto. Determinación de Na, K, Ca, Mg, Fe, y Cu. La Sem. Vitivin., 2118, 917-918, 920-921.

COLOMO,B., SUAREZ,J.A., GONZALEZ,A., IÑIGO,B. (1987) Fermentaciones controladas del mosto de uva. Agricultura, 665, 900-904.

COMBERBACH,M.D., BU'LOCK,J.D. (1982) Automatic on-line headspace gas chromatography(HSGC) for the quantitative determination of fermentation ethanol. Chromatogr. Newslett., 10(1), 19-22.

COMUNIDADES EUROPEAS (1982) Reglamento CEE de la Comisión no 1108/82 de 21 de Abril. J.O.n° L 133 de 14 de Mayo.

COOMANS,D., MASSART,D.L. (1982) Alternative k-nearest neighbor rules in supervised pattern recognition. Part 3. Condensed nearest neighbor rules. Analytica Chimica Acta, 138, 167-176.

COPPOLA,E.D., CONRAD,E.C., COTTER,R. (1978) High pressure liquid chromatographic determination of major organic acids in cramberry juice. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 61(6), 1490-1492.

COURTOISIER,A.J. (1977) Dosage complexométrique du calcium et du magnesium par utilisation conjuguée de deux agents complexants.Application au vin. Ann.

Technol. Agric., 26(1), 1-23.

DA CUNHA RAMOS,M., GUEDES GOMES,L. (1979) A glicerina no vinho do Porto. Cromatografia em fase gasosa. Anais do Instituto do Vinho do Porto (1974/76), 121-129.

DA CUNHA RAMOS,M., GUEDES GOMES,L. (1982) Sobre ésteres e álcoois do vinho do Porto. Cromatografia em fase gasosa. Anais do Instituto do Vinho do Porto (1977/79), 225-242.

DE SMEDT,P., LIDDLE,P.A.P., CRESTO,B., BOSSARD,A. (1979) Application de la CPG sur colonne capillaire a l'analyse des composés fixes du vin. Ann. Fals. Exp. Chim., 72(781), 633-642.

DE SMEDT,P., LIDDLE,P.A.P., CRESTO,B., BOSSARD,A. (1981) The analysis of non-volatile constituents of wine by glass capillary gas chromatography. J. Inst. Brew., 87, 349-351.

DIEZ DE BETHENCOURT,C.A. (1972) Los ácidos málico y láctico en vinos españoles. Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment., 12(1), 48-56.

DIEZ DE BETHENCOURT,C.A. (1972) Niveles de ácido láctico en vinos españoles. Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment., 12(1), 111-124.

DIEZ DE BETHENCOURT,C.A.,BURDIEL FRONTELO,J.L. (1972) Las reglas enológicas. Problemas que crean

en la exportación de nuestros vinos. Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment., 12(4), 527-532.

DIEZ,C.A., GARCIA DE LA CALERA,J., RODRIGUEZ,M.L., SANCHEZ,E. (1980) Características analíticas de algunos vinos españoles. III Congreso Nacional de Química (Química Agrícola y Alimentaria), 20-22 febrero. Sevilla.

DROZ,C., TANNER,H. (1982) Über die Trennung und quantitative Bestimmung der organischen Säuren in Fruchtsäften und Weinen mittels HPLC. Schweiz. Z. Obst-Weinbau, 118(15), 434-438.

DUCRUET,V. (1984) Comparison of the headspace volatiles of carbonic maceration and traditional wine. Lebensm.-Wiss. u. Technol., 17, 217-221.

ETIEVANT,P.X. (1987) Mise au point sur les techniques d'extraction et de séparation des constituants volatiles du vin. Connaiss. Vigne Vin, 4, 247-265.

FALCON FLORIDO,J.T., FERNANDEZ,M.C., GALAN GONZALEZ,J.M., HARDISSON DE LA TORRE,A., WILDPRETT DIXKES,L. (1983) Determinación de iones metálicos (Sodio, Potasio, Calcio, Magnesio, Hierro y Zinc) en los vinos de la isla de Tenerife por fotometría de llama y espectrofotometría de absorción atómica. Anal. Bromatol., XXXV(1), 31-40.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

FERNANDEZ-PEREIRA,C., MARTIN,A. (1987) Contenido en elementos metálicos de vinos españoles. Alimentaria, marzo, 75-82.

FERNANDEZ-PEREIRA,C., ORTEGA,J., MARTIN,A. (1987) Contribución de los elementos metálicos mayoritarios y traza a la caracterización de vinos españoles. Alimentaria, enero-febrero, 39-44.

FLAK,W., FLUHAR,G. (1983) Ergebnisse von Untersuchungen über die quantitative Bestimmung der Säurehauptkomponenten von Traubenweinen unterschiedlicher Herkunft, Sorte und Reife mit einen modifizierten hochdruckflüssigkeitschromatographischen Methode. Mitt. Klosterneuburg, 33(2), 60-68.

FRAYNE,R.F. (1986) Direct analysis of the major organic components in grape must and wine using high performance liquid chromatography. Am. J. Enol. Vitic., 37(4), 281-287.

GALLEGO,R., BERNAL,J.L., DEL NOZAL,M.J. (1981) Determinación de hierro, cobre, manganeso, cinc y plomo en vinos por espectroscopía de absorción atómica. Anal. Bromatol., XXXIII (2), 175-190.

GALLEGO,R., BERNAL,J.L., DEL NOZAL,M.J. (1981) Determinación de calcio, magnesio, sodio y potasio en vinos por espectroscopía atómica de llama. Anal. Bromatol., XXXIII(2), 191-204.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

GARCIA BARROSO,C., CELA TORRIJOS,R., PEREZ BUSTAMANTE,J.A. (1985) Caracterización y diferenciación de los vinos finos de Jerez. Alimentación, equipos y Tecnología, septiembre-octubre, 99-105.

GARCIA OLMEDO,R., GARCIA PUERTAS,P., MASOUD,T.A., DIEZ MARQUES, C. (1977) Determinación de sodio y potasio por espectrofotometría de absorción atómica en vinos de la región manchega. Anal. Bromatol., XXIX(3), 281-304.

GARCIA-VARGAS,M., BAUTISTA RODRIGUEZ,J.M., AVILA NOVAS,S., COY-YLL,R. (1982) Absorptiometric determination of micro and submicroamounts of iron using an extractive method with pyridine-2-acetaldehyde salicyloylhydrazone. Microchemical Journal, 27, 519-529.

GASSIOT MATAS,M., COMELLAS RIERA,L., AUGUET SANGRA,A.C. (1981) Aplicación de la cromatografía de gases a la caracterización de vinos. Afinidad, 38(373), 189-196.

GASSIOT MATAS,M., COMELLAS RIERA,L., RABADA BAIGES,J. (1983) Puesta a punto de una metódica de análisis para el estudio de la fracción volátil del vino. Afinidad, 40(385), 207-212.

GIL,C., GOMEZ-CORDOBES,C. (1986) Estudio inicial para la diferenciación de vinos de variedades de Vitis vinifera: concentración de ácidos benzoicos y cinámicos. Alimentaria, noviembre, 49-53.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

GISLER,B., MÄKINEN,V. (1978) Quantitative gaschromatographische Bestimmung von Estern und Höheren Alkoholen in Bier. Brauwissenschaft, 7, 177-181.

GOIFFON,J.P., BLACHERE,A., REMINIAC,C. (1985) Dosage des acides organiques du vin par chromatographie en phase liquide. Analusis, 13(5), 218-225.

GOMEZ BAREZ,J.A., SANCHEZ PEREZ,A., HERNANDEZ MENDEZ,J. (1987) Valoración potenciométrica de citrato mediante un electrodo de gotas de amalgama de cobre. I. Estudio del método. Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment., 27(4), 556-562.

GONZALEZ RAURICH,M., REGLERO,G., HERRAIZ,M., CABEZUDO, M.D. (1985) El análisis íntegro de los vinos. I. Componentes volátiles mayoritarios. Alimentación, equipos y tecnología, marzo-abril, 131-135.

GONZALEZ,A., BERMEJO,F., BALUJA,C. (1984) Contenidos en calcio y magnesio en los vinos de Galicia. Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment., 24(2), 233-238.

GONZALEZ-PEREZ,C., SANCHEZ PEREZ,A., POLO DIEZ,L. (1978) Determinación espectrofotométrica directa de cloruro en vinos por formación de cloruro de cromilo. Anal. Bromatol., XXXII(2), 157-162.

GOROSTIZA,E.F., CABEZUDO,M.D., MARTIN-ALVAREZ,P., SUAREZ, M.A. (1983) Modelos lineales para caracterizar los vinos blancos y los tintos. Detección de

las adiciones de enocianina a los vinos blancos. La Sem. Vitivin., 1916, 1445-1457.

GRIMANIS,A.P., VASSILAKI-GRIMANI,M., KANIAS,G.D. (1981) Certain elements in Greek wines.The Quality of Foods and Beverages, Academic Press, Inc., 349-361.

GUERRA HERNANDEZ,E., LOPEZ MARTINEZ,M.C., GARCIA-VILLANOVA,R. (1987) Estudio analítico en muestras de ginebra comerciales. Anal. Bromatol., XXXIX(2), 219-227.

GUILLEN,M.T., LUGAR,L., MARTI,M., GOMEZ PIÑOL,J.M., DE LA TORRE,M.C. (1987) Evolución del contenido de ácidos orgánicos en la elaboración del cava. Alimentaria, 188, 51-53.

GUMP,B.H., SAGUANDEEKUL,S., MURRAY,G., TERESITA VILAR,J. (1985) Determination of malic acid in wines by gas chromatography. Am. J. Enol. Vitic., 36(3), 248-251.

HABA EJARQUE,M., MULET PONS,A., MONZO GARCIA,C., BERNA PRATS,A. (1986) Contribución al estudio de la caracterización de vinos valencianos. I. Variedad Bobal. La Sem. Vitivin., 2096, 3951, 3953, 3955, 3957-3959.

HABA EJARQUE,M., MULET PONS,A., NAVARRO,F., BERNA PRATS,A. (1986) Contribución al estudio de la caracterización de vinos valencianos. III. Variedad

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Merseguera. La Sem. Vitivin., 2104 y 2105, 4997, 4999, 5001, 5003.

HART,F.L., FISCHER,M.J. (1971) Análisis moderno de los alimentos. Ed.Acribia. Zaragoza.

HENNIGER,G., MASCARO,L.jr. (1985) Enzymatic-ultraviolet determination of L-citric acid in wine: collaborative study. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 68(5), 1024-1027.

HERNAEZ MAÑAS,J.L. (1983) Análisis de la Viticultura gallega. II Jornadas Técnicas para el Estudio y Mejora de los Vinos Gallegos. Ed. Caja Rural. Orense.

INDO (INSTITUTO NACIONAL DE DENOMINACIONES DE ORIGEN) (1984) Denominaciones de Origen. Vinos, Aceites, Jamones, Quesos. Secretaría General Técnica (Servicio de Publicaciones) del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid.

INTERESSE,F.S., ALLOGGIO,V., LAMPARELLI,F., D'AVELLA,G. (1987) Determination of halides in wines by ion-selective electrodes. Food Chem., 25(4), 269-278.

INTERESSE,F.S., D'AVELLA,G., ALLOGGIO,V., LAMPARELLI,F. (1985) Mineral content of some Southern Italian wines.II. Determination of Li, Na, Mg, K, Ca, Co, As, Rb, Sr, Ag, Sb, Ba. Z. Lebensm. Unters. Forsch., 181, 470-474.

INTERESSE,F.S., LAMPARELLI,F., ALLOGGIO,V. (1984) Mineral content of some Southern Italian Wines. I. Determination of B, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Sn, Pb by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. Z. Lebensm. Unters. Forsch., 178, 272-278.

IÑIGO LEAL,B., BRAVO ABAD,F. (1977) Estudio de mostos y vinos de Galicia. Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment., 17(2), 268-276.

JOYEUX,A., LAFON-LAFOURCADE,S. (1979) Dosage de l'acide succinique dans les vins par méthode enzymatique. Ann. Fals. Exp. Chim., 72(776), 317-320.

KAFFKA,K.J., NORRIS,K.H. (1976) Rapid instrumental analysis of composition of wine. Acta Alimentaria, 5(3), 267-279.

KAHN,J.H., BLESSINGER,E.T. (1972) Collaborative study of the quantitative gas-liquid chromatographic determination of fusel oil and other components in whisky. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 55(3), 549-556.

KWAN,W.O., KOWALSKI,B.R. (1978) Classification of wines by applying pattern recognition to chemical-composition data. J. Food Sci., 43(4), 1320-1323.

KWAN,W.O., KOWALSKI,B.R. (1980) Pattern recognition

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

analysis of gas chromatographic data.Geographic classification of wines of Vitis vinifera cv.Pinot Noir from France and the United States. J. Agric. Food

KWAN,W.O., KOWALSKI,B.R.,S KOGERBOE,R.K. (1979) Pattern recognition analysis of elemental data. Wines of Vitis vinifera c.v.Pinot Noir from France and the United States. J. Agric. Food Chem., 27(6), 1321-1326.

LAGE,M.A. (1979) Estudio de las aguas del río Tambre. Tesis de Doctorado. Facultad de Farmacia. Universidad de Santiago de Compostela.

LAGE,M.A., SIMAL,J., SALGADO,G. (1988) Contribución a la tipifiicación de vinos gallegos: Ribeiro, Valdeorras y Albariño. II. Análisis gas-cromatográfico de metanol, etanol, propanol, isobutanol, isoamílicos, 2,3-butanodiol, glicerina, acetaldehído, acetato de etilo y lactato de etilo. Alimentaria, 193, 99-103.

LAGE,M.A., SIMAL,J., SALGADO,G., (1988) Contribución a la tipificación de vinos gallegos: Ribeiro, Valdeorras y Albariño. I. Determinación de agua. Alimentaria, 192, 67-69.

LANGLOIS,D., MIELLE,P., ETIEVANT,P. (1984) Device for injection of absorbent-trapped compounds on to a WCOT column. Journal of High Resolution Chroma-

tography & Chromatography Communications, 7, 477-479.

LARREA REDONDO,A. (1983) Enología Básica. Ed.Aedos. Barcelona.

LARRECHI,M.S., CALLAO,M.P., RIUS,F.X., GUASCH,J. (1987) Contenido de sodio, potasio, calcio, hierro y cobre en los vinos tintos de Tarragona. Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment., 27(1), 53-59.

LAZARO,F., LUQUE DE CASTRO,M.D., VALCARCEL,M. (1986) Photometric determination of tartaric acid in wine by flow-injection analysis. Analyst, 11(7), 729-732.

LEE,D.P. (1982) Reversed-phase high-performance liquid chromatography from pH 1 to 13. J. Chromatogr. Sci., 20(5), 203-208.

LEE,D.P., LORD,A.D. (1987) A high performance phase for the organic acids. LC-GC, 5(3), 261-262, 264-266.

LOPEZ SAN MIGUEL,T., LEON,P. (1983) Formación de compuestos volátiles durante la fermentación de los mostos con diferentes cepas de levaduras de Rioja. 1ª parte. An.INIA/ Ser. Agric./ N.22, 139-144.

MARECA,I. (1983) Origen, composición y evolución del vino. Ed.Alhambra. Madrid.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

MARTIN ONZAIN,A., DIEZ DE BETHENCOURT,C., SANTA MARIA BLANCO,J.G. (1985) Las "reglas enológicas" y el origen geográfico de los vinos. La Sem. Vitivin., 2045-2046.

MARTIN,G.E., SULLO,J.G., SCHOENEMAN,R.L. (1971) Determination of fixed acids in commercial wines by gas-liquid chromatography. J. Agr. Food Chem., 19(5), 995-998.

MATTYASOVSZKY,P. (1984) Borok metil-és etilalkohol-tartalmának meghatározása gázkromatográfiás módszerrel. Borgazdaság, XXXII, 66-69.

MAYNAR MARIÑO,J.I., MESIAS IGLESIAS,J.L., REMON CAMACHO,J. (1978) Contribución al estudio de macro y micronutrientes en suelos y vinos de Tierra de barros(Badajoz). La Sem. Vitivin., 33(1665-1666), 2709, 2711-2713.

MAYNAR MARTIÑO,J.I., MESIAS IGLESIAS,J.L., MARECA CORTES,I. (1980) Aplicación del arrastre con gas nitrógeno al estudio de los componentes volátiles de los vinos de Tierra de Barros (Badajoz). La Sem. Vitivin., 35(1769-1770), 2463, 2465-2467.

MEDINA,B., VAN ZELLER,A.L. (1984) Differenciation des vins de trois regions de France. Connaiss. Vigne Vin, 18(4), 225-235.

MENTASTI,E., GENNARO,M.C., SARZANINI,C., BAIOCCHI,C., SAVIGLIANO,M. (1985) Derivatization, iden-

tification and separation of carboxylic acids in wines and beverages by high-performance liquid chromatography. J. Chromatogr., 322(1), 177-189.

MERCK (1983) The Index Merck. 10th ed. Merck & Co. N.J.

MESIAS,J.L., MAYNAR,J.I., MARECA,I. (1984) Estudio del aroma de los vinos de Tierra de Barros mediante separación de fases por adición de sales y cromatografía gas-líquido de la fase orgánica. Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment., 20(20), 240-246.

MINGUZZI,A., AMATI,A. (1976) Caractteristiche dei vini artificiali ottenuti da sottoprodoti della vinificazione. Vignevini, 2, 5-9.

MINISTERIO DE AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACION (1983) Instituto Nacional de Denominaciones de Origen. Catastro Vitícola y Vinícola. Provincia de La Coruña. Secretaría General Técnica (Servicio de Publicaciones). Madrid.

MINISTERIO DE AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACION (1983) Instituto Nacional de Denominaciones de Origen.Catastro Vitícola y Vinícola. Provincia de Lugo. Secretaría General Técnica (Servicio de Publicaciones). Madrid.

MINISTERIO DE AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACION (1983) Instituto Nacional de Denominaciones de Origen. Catastro Vitícola y Vinícola. Provincia de

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Orense. Secretaría General Técnica (Servicio de Publicaciones). Madrid.

MINISTERIO DE AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACION (1983) Instituto Nacional de Denominaciones de Origen. Catastro Vitícola y Vinícola.Provincia de Pontevedra. Secretaría General Técnica (Servicio de Publicaciones). Madrid.

MINISTERIO DE SANIDAD Y CONSUMO (1985) Análisis de alimentos. Métodos oficiales y recomendados por el Centro de Investigación y Control de la Calidad. Ed. Servicio de Publicaciones. Ministerio de Sanidad y Consumo. Madrid.

MONTES,A.L. (1981) Bromatología. 2ª ed. Ed. Universitaria de Buenos Aires. Buenos Aires.

MORENO MARTIN,F., DE LA TORRE BORONAT,M.C. (1979) Lecciones de Bromatología. Facultad de Farmacia. Universidad de Barcelona.

MORET,I., CAPODAGLIO,G., SCARPONI,G. (1986) Statistical evaluation of the group structures of five Venetian wines from chemical measurements. Analytica Chimica Acta, 191, 331-350.

MORET,I., DI LEO,F., GIROMINI,V., SCARPONI,G. (1984) Multiple discriminant analysis in the analytical differentiation of Venetian wines. 4. Application to several vintage years and comparison

with the k-nearest-neighbor classification. J. Agric. Food Chem., 32, 329-333.

MORET,I., SCARPONI,G., CAPODAGLIO,G., GIROMINI,V., CESCON,P. (1984) Multiple discriminant analysis in the analytical differentiation of Venetian white wines. 6. Simultaneous differentiation of four typical wines. Annali di Chimica, 74, 73-85.

MORET,I., SCARPONI,G., CAPODAGLIO,G., ZANIN,S., CAMAIANI,G., TONIOLO,A. (1980) Analytical parameters in the characterization of three Venetian wines. Application of the statistical discriminant analysis. Am. J. Enol. Vitic., 31(3).

NIEDERBACHER,A. (1983) El Vino en la Comunidad Europea. Documentación Europea. Luxemburgo.

NOBLE,A.C., FLATH,R.A., FORREY,R.R. (1980) Wine headspace analysis. Reproducibility and application to varietal classification. J. Agric. Food Chem., 28, 346-353.

NOBLE,A.C., ORR,B.H., COOK,W.B., CAMPBELL,J.L. (1976) Trace element analysis of wine by proton-induced X-ray fluorescence spectrometry. J. Agric. Food Chem., 24(3), 532-535.

NOIRFALISE,A., COLLINGE,A. (1982) Metaux et fluorures présents dans le vin. Toxicological European Research, IV(4), 201, 203-204.

OIV (Office International de la Vigne et du Vin) (1969) Recueil des Methodes Internationales d'Analyse des Vins. Ed. OIV. Paris.

OREGLIA,F. (1978) Enología Teórico-práctica. 3ª ed. Ed. Instituto Salesiano de Artes Gráficas. Buenos Aires.

ORTIZ,J.A. (1983) Características analíticas de los vinos de Valdepeñas. An.INIA/ Ser.Agric./ Nº22, 123-137.

OUGH,C.S., CAPUTI,A.jr., GROAT,M. (1979) Rapid colorimetric calcium method for wines. Am. J. Enol. Vitic., 30(1), 58-60.

OUGH,C.S., CROWELL,E.A., BENZ,J. (1982) Metal content of California wines. Journal of Food Science, 47, 825-828.

PEREZ-BENDITO,D., PEINADO,J., TORIBIO,F. (1984) Kinetic-spectrofluorimetric determination of nanogram levels of manganese in wines by the 2-hydroxynaphthaldehyde thiosemicarbazone-hydrgen peroxide system. Analyst, 109(10), 1297-1301.

PEREZ-RUIZ,T., MARTINEZ-LOZANO,C., TOMAS,V. (1984) Photo-oxidation of acridine and acridine yellow in the presence of iron(III): Determination of microamounts of iron, fluoride and phosphate. Analyst, 109(11), 1401-1404.

PEYNAUD,E. (1984) Enología Práctica. 2ª ed. Ed. Mundi-Prensa. Madrid.

POLO,M.C., BARAHONA,F., CACERES,I. (1986) Dosage par chromatographie liquide haute performance des principaux acides organiques du vin. Connaiss. Vigne Vin, 20(3), 175-187.

POSADA,X. (1979) Os viños de Galicia. 2ª ed. Ed. Galaxia. Vigo.

POSADA,X. (1982) Manual de los Vinos y Aguardientes de Galicia. Ed. Penthalon. Madrid.

POSTEL,W., ADAM,L. (1985) Quantitative determination of volatiles in distilled alcoholic beverages. Topics in flavour research. H. Eichhorn, 79-108.

POSTEL,W., ADAM,L., RUSTLER,M. (1982) Gaschromatographische Bestimmung von Glycerin und 2,3-Butandiol in Wein. Dtsch. Lebensm. Rundsch., 78(5), 170-172.

REGLERO,G., HERRAIZ,T., HERRAIZ,M., CABEZUDO,M.D. (1986) Mixed micro-packed columns designed for selective separation of fermentation products. Chromatographia, 22(7-12), 358-362.

REYES,F.G.R., WROLSTAD,R.E., CORNWELL,C.J. (1982) Comparison of enzymic, gas-liquid chromatographie and HPLC methods for determining sugars and organic

acids in strawberries at three stages of maturity. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 65(1), 126-131.

RIBEREAU-GAYON,J, PEYNAUD,E. (1962) Análisis de Vinos. Ed.Aguilar. Madrid.

RIBEREAU-GAYON,J., PEYNAUD,E., SUDRAUD,P., RIBEREAU-GAYON,P. (1982) Sciences et techniques du vin. Ed.Dunod. Paris.

ROMERO,M.P., CASP,A., CARRASCO,J.M. (1986) Determinación de componentes volátiles en vinos. Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment., 26(3), 338-348.

RYAN,J.J., DUPONT,A. (1973) Identification and analysis of the major acids from fruit juices and wines. J. Agr. Food Chem., 21(1), 45-49.

SAARI,E., PAASO,A. (1980) Mineral element composition of Finish foods. II. Analytical methods. Acta Agriculturae Scandinavica, 22, 15-25.

SALGADO,G. (1987) Contribución a la tipificación de vinos gallegos. Ribeiro, Valdeorras,Albariño. Tesis Doctoral. Facultad de Farmacia. Universidad de Santiago de Compostela.

SALGADO,G., SIMAL,J., LAGE,M.A. (1988) Contribución a la tipificación de vinos gallegos: Ribeiro, Valdeorras y Albariño. VI. Conductividad, densidad relativa y residuo seco. Alimentaria, en prensa.

SALGADO,G.,SIMAL,J., LAGE,M.A. (1988) Contribución a la tipificación de vinos gallegos: Ribeiro, Valdeorras y Albariño. V. pH, acidez total, volátil y fija. Alimentaria, en prensa.

SANCHEZ PEREZ,A., GOMEZ BAREZ,J.A., HERNANDEZ MENDEZ,J. (1987) Valoración potenciométrica de citrato mediante un electrodo de gotas de amalgama de cobre. II. Aplicación a zumos de naranja y limón. Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment., 27(4), 563-568.

SANCHEZ-PEDREÑO,C., HERNANDEZ CORDOBA,M., LOPEZ GARCIA,I. (1983) Microdeterminación espectrofotométrica y espectrofluorimétrica de fosfato por formación de un compuesto de asociación iónica con fenosafranina. Anales de Química, 79, 440-445.

SCARPONI,G., MORET,I., CAPODAGLIO,G. (1981) Applicazione dell'analisi discriminante multipla nella differenziazione chimico-analitica di vini d'origine. Nota II. Riv. Viticoltura e di Enologia di Conegliano, 6, 254-266.

SCARPONI,G., MORET,I., CAPODAGLIO,G., CESCON,P. (1982) Multiple discriminant analysis in the analytical differentiation of Venetian wines. 3. A reelaboration with addition of data from samples of 1979 vintage Prosecco wine. J. Agric. Food Chem., 30(6).

SCHNEIDER,A., GERBI,V., REDOGLIA,M. (1987) Rapid HPLC method for separation and determination of

major organic acids in grape musts and wines. Am. J. Enol. Vitic., 38(2), 151-155.

SHINOHARA,T. (1984) L'importance des substances volatiles du vin. Formation et effets sur la qualité. Bulletin de l'OIV, 57(641-642), 606-618.

SIMS,C.A., MORRIS,J.R. (1984) Effects of pH, Sulfur dioxide, storage time and temperature on the color and stability of red Muscadine grape wine. Am. J. Enol. Vitic., 35(1), 35-39.

SJÖSTRÖM,M., KOWALSKI,B.R. (1979) A comparison of five pattern recognition methods based on the classification results from six real data bases. Analytica Chimica Acta, 112, 11-30.

SNYMAN,J.P. (1977) Quantitative simultaneous gas chromatographic determination of specific higher alcohols and esters in wine. Vitis, 16, 295-299.

SOMERS,T.C., EVANS,M.E., CELLIER,K.M. (1983) Red Wine quality and style: Diversities of composition and adverse influences from SO_2. Vitis, 22, 348-356.

STAMER,J.R., WEIRS,L.D., MATTICK,L.R. (1983) Thin layer chromatographic (TLC) analysis of malic and lactic acids. Food Chem., 10(3), 235-238.

SUAREZ,M.A., CABEZUDO,M.D. (1977) Nuevas orientaciones de la aplicación de la cromatografía de

gases en enología. Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment., 25-30.

SUDRAUD,P., CLERMONT,S. (1965) Les nouvelles methods officielles d'analyse des vins et la recherche des fraudes. Ann. Fals. Exp. Chim., 54, 7-15.

SUDRAUD,P., KOZIET,J. (1978) Research on new analytical criteria for characterization of wines. Ann. Nutr. Aliment., 32(5), 1063-1071.

SYMONDS,P. (1978) Application of HPLC to the determination of certain organic acids in wine. Ann. Nutr. Aliment., 32(5), 957-968.

SYMONDS,P., CANTAGREL,R. (1982) Application de l'analyse discriminante a la différenciation des vins. Ann. Fals. Exp. Chim., 75(805), 63-74.

SYMONDS,P., CANTAGREL,R., CARLES,J. (1979) Les dosages du glycérol dans les vins. Rev. Franç. d'Oenol., 76, 25-27.

TORRES BOUZA,C. (1988) Determinación de las relaciones entre alcoholes superiores y en especial de los alcoholes amílicos (2-metil-1-butanol y 3-metil-1-butanol) en bebidas espirituosas. Tesina de Licenciatura. Facultad de Farmacia. Universidad de Santiago de Compostela.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

TUSSEAU,D., BENOIT,C. (1987) Routine HPLC determination of carboxylic acids in wine and champagne. J. Chromatogr., 395, 323-333.

UBIGLI,M., CASTINO,M., BARBERO,L. (1983) Studio chimico e fisico-chimico del Barbera d'Asti DOC. Riv. di Viticoltura e di Enologia di Conegliano, 9, 405-430.

UREÑA POZO,M.E., GIMENEZ PLAZA,J., CANO PAVON,J.M. (1987) Estudio del contenido de trazas de hierro, manganeso, cobre, plomo, cinc, cadmio y cobalto en los vinos de Málaga. Alimentaria, marzo, 83-86.

VARO,P., NUURTAMO,M., SAARI,E., KOIVISTOINEN,P. (1980) Mineral element composition of Finish foods. IX. Beverages, confectionaries,sugar and condiments. Acta Agriculturae Scandinavica, 22, 127-139.

VAZQUEZ ODERIZ,M.L., SIMAL LOZANO,J., LOPEZ HERNANDEZ,J. (1987) Contribución al estudio del Pimiento de Padrón. VIII. Estudio de Hierro y Manganeso. Técnicas de Laboratorio, 136, 210-214.

VAZQUEZ ODERIZ,M.L., SIMAL LOZANO,J., LOPEZ HERNANDEZ,J. Contribución al estudio del Pimiento de Padrón.IX.Análisis discriminantes de pimientos. Aceptada en prensa.

VERNIN,G. (1986) Les composants volatils des arômes de vin et de jus de raisin. Parfums, Cosmet., Aromes, 68, 83-90.

VIADER GUIXA,R. (1981) Análisis de vinos por absorción atómica. La Sem. Vitivin., 1821-1822, 2497, 2499, 2501.

VIDAL,E., LARRECHI,M.S., GUASCH,J., RIUS,F.X. (1986) Iones metálicos en vinos tintos de las denominaciones de origen de la zona de Tarragona. Cosecha 1984. La Sem. Vitivin., 2103, 4769-4771, 4773.

VOGEL'S.(1978) Textbook of Quantitative inorganic analysis. Ed. Longman. London.

VOGT,E. (1971) Fabricación de vinos. Ed.Acribia. Zaragoza.

WINTON,A.L.,WINTON,K.B. (1958) Análisis de alimentos. 2ª ed. Ed.Hispanoamericana S.A. Barcelona.

YAN,D., SCHWEDT,G. (1985) Ionen-Chromatographische Multi-element Analyse. Fresenius' Z. Anal. Chem., 320(4), 325-329.

YAN,D., STUMPP,E., SCHWEDT,G. (1985) Vergleich von Ionen-Chromatographie und Atomabsorptions-Spektrometrie zur Metallionen-Analytik in Wein und Obstsäften. Fresenius' Z. Anal. Chem., 322(5), 474-479.

YASEK,E. (1985) HPLC analysis of wine and other beverages. Spectra-Physics.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

ZEE,J.A., SZOGHY,I.M., SIMARD,R.E., TREMBLAY,J. (1983) Elemental analysis of Canadian,European and American wines by Photon Induced X-Ray Fluorescence. Am. J. Enol. Vitic., 34(3), 152-156.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA