



CARACTERIZACIÓN DE VINOS

POR SU CONTENIDO EN

IONES METÁLICOS Y

COMPONENTES FENÓLICOS

JORGE ARANDA CARMONA

ESPECIALIDAD: QUÍMICA INDUSTRIAL

DIRECTOR: CARLOS E. RUBIO NAVARRO

MAYO DE 2011

Agradezco a mi director de proyecto Dr. Carlos E. Rubio Navarro su ayuda prestada y su gran dedicación.

También agradecer a Dña. M^a Ángeles Trigo su ayuda prestada en el laboratorio.

Por último agradecer a mi familia la ayuda prestada durante los años de estudio y a todas las personas que hayan participado en la consecución de este proyecto fin de carrera.

TABLA DE CONTENIDO

EL VINO	2
QUÉ ES EL VINO.....	2
CLASIFICACIÓN DEL VINO	2
Según el tiempo de almacenamiento en bodega.....	2
Según el tipo de vinificación	3
Según el tipo de uva	3
LOS METALES EN EL VINO.....	3
COMPONENTES FENÓLICOS.....	4
LAS DENOMINACIONES DE ORIGEN	5
Denominación de origen Ribera del Duero.....	5
Denominación de origen Cariñena.....	6
Denominación de origen Valdepeñas	7
Denominación de origen Rioja.....	8
OBJETIVOS	10
EXPERIMENTAL.....	11
LOCALIZACIÓN DE LA MUESTRA.....	11
ANÁLISIS DE IONES METÁLICOS	12
Instrumentación	12
Materiales y reactivos	12
Procedimiento.....	12
Análisis de cobre	13
Análisis de magnesio	15
Análisis de zinc	18
Análisis de hierro	20
Análisis de calcio	23
Análisis de potasio	26
Análisis de sodio por absorción.....	28
Análisis de plomo	31
Análisis de cadmio	32
Análisis de sodio por emisión atómica	33
ANÁLISIS DE COMPUESTOS FENÓLICOS.....	36
Instrumentación	36
Material	37
Reactivos.....	37
Medida del pH	37
Determinación del espectro	38
ESTUDIO ESTADÍSTICO	43
Análisis clúster entre las variables analizadas.....	43
Análisis factorial discriminante	49
CONCLUSIONES.....	54
BIBLIOGRAFÍA.....	56
ÍNDICE DE TABLAS Y DE FIGURAS	58

MEMORIA

EL VINO

QUÉ ES EL VINO

El vino es una bebida alcohólica obtenida de la uva por fermentación alcohólica de su mosto o zumo. La fermentación se produce por la acción metabólica de levaduras que transforman los azúcares en alcohol etílico y en dióxido de carbono. El azúcar y los ácidos que posee la uva son suficientes para el desarrollo de la fermentación.

Las características del vino las dan los factores ambientales que afectan a la vid: clima, suelo, topografía, además de los cuidados que les den los viticultores y bodegueros que lo elaboran.

CLASIFICACIÓN DEL VINO

Según el tiempo de almacenamiento en bodega

El vino se puede clasificar en cuatro grupos: joven, crianza, reserva y gran reserva. Esta clasificación está en función del tiempo de crianza del vino, que es el tiempo que hayan permanecido los vinos en barricas y en botella; estos períodos vienen fijados por el Consejo Regulador de cada denominación, por lo que puede variar de unas denominaciones a otras. En la Tabla 1 se recogen los períodos más habituales.

Tipo de vino	Tiempo de crianza	Sistema de crianza
Joven	Vinos en su primer año	Sin especificación Sin especificación
Crianza	Vinos en su tercer año	6 meses en barrica 12 meses en botella
Reserva	Vinos en su cuarto año	12 meses en barrica 24 meses en botella
Gran reserva	Vinos en su sexto año	24 meses en barrica 24 meses en botella

Tabla 1 Clasificación de los vinos según su sistema de crianza

Todos los vinos poseen un tiempo de consumo óptimo y posteriormente comienzan a decaer, con pérdidas de aroma, sabor y color. Con la crianza de los vinos se consigue alargar ese tiempo de plenitud del vino antes de que empiece su declive. En la Tabla 1 se exponen los tipos de vinos dependiendo del tiempo que permanecen en barrica y en botella.

Según el tipo de vinificación

Para entender el presente proyecto nos interesa conocer los tipos de vinificación de vinos tintos que son dos; fermentación aeróbica (en atmósfera rica en oxígeno) y maceración carbónica (rica en dióxido de carbono).

El vino producido por el proceso de fermentación aeróbica se denomina en el entorno del vino como “despalillao”, puesto que en el tanque de fermentación solo se introduce el mosto. Este proceso consiste fundamentalmente, en la transformación del azúcar del mosto en alcohol etílico y anhídrido carbónico. Esta reacción se realiza gracias a las levaduras, que son microorganismos que crecen en el suelo de las viñas, bodegas, uvas...

En el caso de la maceración carbónica se introduce en el depósito de fermentación el racimo entero de la uva, y se lleva a cabo una fermentación en atmósfera rica en CO₂ controlando la temperatura. Así se consigue un vino más afrutado y vivo. Sin embargo el vino producido por maceración carbónica no es apto para la crianza.

Según el tipo de uva

Atendiendo al tipo de uva los vinos pueden ser blancos o tintos. Dentro de las uvas tintas, existen a su vez diferentes variedades de uva. Las más comunes en España, más concretamente en las denominaciones estudiadas en el presente proyecto son tempranillo y garnacha. Sin embargo otras variedades como graciano o moristel, Syrah y viura o macabeo son usadas en pequeños porcentajes por los enólogos y bodegueros para dar algún toque de distinción a sus vinos.

LOS METALES EN EL VINO

Entre el elevado número de elementos que forman parte del vino, unos de los más útiles para desarrollar una diferenciación de acuerdo con su origen geográfico son los metales(1). Los diferentes vinos de cada denominación tendrán una concentración en metales que vendrá determinada por la pluviometría de la zona, las características del suelo donde estén plantadas las viñas, la variedad de la uva con que se elaboran los vinos, sin ser éste, a priori, un factor determinante en el contenido en metales, puesto que la raíz de todas las cepas es común, debido a la enfermedad de la filoxera que afectó a todas las viñas del país durante la década de 1870, y todas las cepas fueron sustituidas por una cepa resistente a dicha enfermedad y posteriormente injertadas con cada variedad. Así, conociendo el contenido en iones metálicos y con un posterior tratamiento de datos por Quimiometría, se pueden diferenciar los vinos de una determinada denominación frente a otra. Otros estudios

anteriores a éste han conseguido caracterizar vinos de diferentes zonas, por ejemplo de las Islas Canarias(1), analizando el contenido en algunos iones metálicos o de Aragón basándose en este caso en los componentes fenólicos(2).

COMPONENTES FENÓLICOS

Entre los constituyentes de los vinos tintos, los polifenoles, antocianos y taninos son mayormente, los responsables de las características organolépticas del vino.

Estas moléculas provienen de distintas partes del racimo especialmente del hollejo y son extraídas durante la elaboración. Su estructura varía mucho en el transcurso de la crianza y del añejamiento.

Es muy difícil relacionar una sola propiedad del vino con un solo compuesto fenólico, pues las características del vino vienen determinadas por todos los componentes fenólicos y la interacción entre los mismos.

Sin embargo se pueden afirmar algunas generalidades en torno a los componentes fenólicos y las características de los vinos tintos.

Los antocianos son los responsables de la coloración de los vinos tintos. Los vinos blancos al carecer de estas moléculas no adquieren el color rojizo de los vinos tintos.

Los taninos dictaminan la astringencia de los vinos. La astringencia de los vinos es directamente proporcional a la cantidad de taninos que contiene.

Los pigmentos poliméricos son el resultado de la reacción de los antocianos monómeros con otros componentes fenólicos del vino durante la vinificación y crianza. Por lo tanto, también influyen en la coloración del vino. La formación de pigmentos poliméricos explica la decoloración de los vinos de crianza y reserva, debido a que más cantidad de antocianos han reaccionado para formar pigmentos poliméricos que en los vinos jóvenes. Al ser muchos de estos pigmentos insolubles producen precipitado y el vino pierde en intensidad de color. Muchas de estas reacciones de antocianos son con taninos, con lo cual los poliméricos formados también tendrán gran influencia en la astringencia del vino, puesto que la formación de estos implica una disminución en la cantidad de taninos y por consiguiente una disminución de la astringencia(3).

LAS DENOMINACIONES DE ORIGEN

Para que exista la denominación de origen (DO) de un determinado alimento son elementos imprescindibles una calidad, origen geográfico y un método tradicional de elaboración común. En el caso del vino esta denominación permitirá diferenciar los vinos de una determinada zona respecto a otra.

En el origen geográfico del vino han de quedar integrados los factores climáticos, edáficos y agronómicos, así como las prácticas culturales en relación con el cultivo de la vid y los métodos de elaboración y crianza de los vinos. Sin esta conjunción de elementos no se podría hablar de denominación de origen.

Es indispensable regular los mecanismos que aseguren el cumplimiento de los requisitos fundamentales que exige una DO. Los consejos reguladores son los encargados de orientar, vigilar y controlar la producción, elaboración y calidad de los vinos amparados en su denominación de origen, así tanto para proteger a los viticultores y a las bodegas como a los consumidores de posibles fraudes. Para ello es necesario realizar continuos controles de calidad(2).

Denominación de origen Ribera del Duero

Los viñedos pertenecientes a la DO Ribera del Duero están localizados en Castilla y León, en una franja de la cuenca del río Duero de 115 kilómetros de longitud y 35 de anchura. Esta franja comprende las provincias de Soria, Burgos, Segovia y Valladolid. Comprende una superficie de viñedo de 20956 hectáreas y consta de 8331 viticultores activos.

Los vinos de la DO Ribera del Duero son fundamentalmente tintos, aunque también existen rosados. La variedad de uva más característica es la denominada genéricamente Tinta del País, conocida en el mundo del vino como tempranillo la cual constituye más del 90% de la producción.

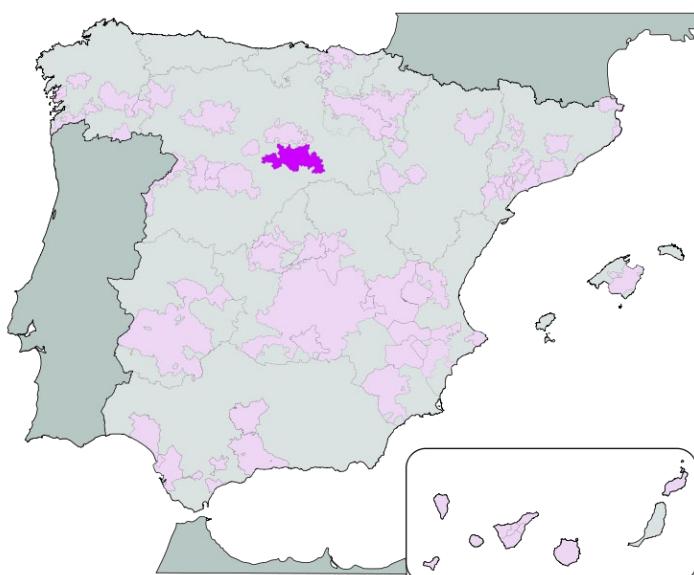


Ilustración 1 Demarcación de la denominación de origen Ribera del Duero en España



Ilustración 2 Logotipo de la denominación de origen Ribera del Duero

Denominación de origen Cariñena

El cariñena es un vino producido en la provincia de Zaragoza. Su zona de producción fue constituida en 1933 y tiene como centro la localidad aragonesa de Cariñena. Es la DO más antigua de Aragón y una de las más antiguas de España. Se encuentra a 50 km de Zaragoza, al sur del río Ebro, en el llamado Campo de Cariñena que limita al sur con la Sierra Virgen y al oeste con la región de los vinos de la DO Calatayud.

La variedad más comúnmente plantada es la garnacha tinta (55%), seguida de mazuelo y tempranillo (15%) utilizadas para tintos y rosados, mientras que la variedad viura (20%) es usada para producir vinos blancos.

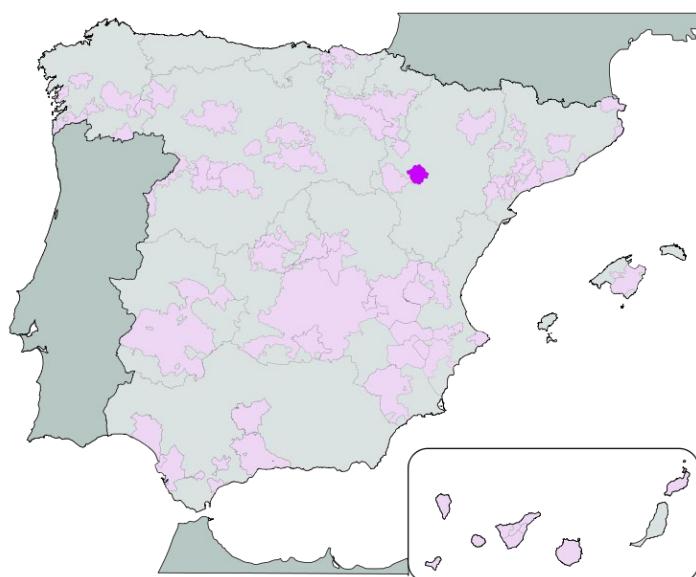


Ilustración 3 Demarcación de la denominación de origen Cariñena



Ilustración 4 Logotipo de la denominación de origen Cariñena

Denominación de origen Valdepeñas

La denominación de origen valdepeñas tiene acogida una superficie de viñedo ligeramente superior a las 29000 hectáreas.

Se encuentra situada en el borde meridional de la submeseta sur castellana, pudiendo considerarse enmarcada en las comarcas de Campo de Montiel, por el este, y Campo de Calatrava, por el oeste.

La uva cencibel, denominada generalmente tempranillo es la más importante en esta zona con más del 80% del cultivo de uva tinta.

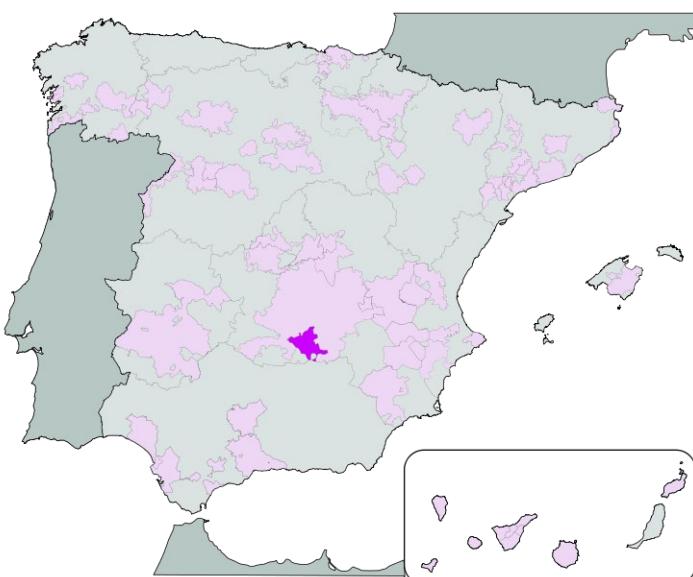


Ilustración 5 Demarcación de la denominación de origen Valdepeñas en España

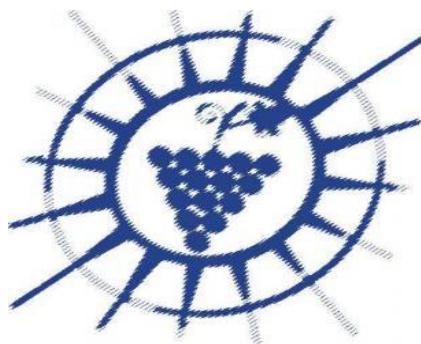


Ilustración 6 Logotipo de la denominación de origen Valdepeñas

Denominación de origen Rioja.

Es la denominación que comprende vinos de las comunidades autónomas de La Rioja, País Vasco, Navarra y Castilla León. Por la diversidad orográfica y climática se distinguen tres subzonas de producción: Rioja Alta, Rioja Alavesa y Rioja Baja, donde se originan vinos de distintas características. La producción media anual de vino de Rioja es de 250 millones de litros (85% de vino tinto y 15% de vino blanco y rosado).

En el presente proyecto se han analizado seis vinos pertenecientes a la zona de la Rioja Alavesa. Dos claros accidentes geográficos marcan sus límites norte y sur. Está delimitada al norte por la muralla de la Sierra Cantabria que la separan del resto de Álava y al sur por el río Ebro que la separan de La Rioja. La Sonsierra Riojana geográficamente pertenece a La Rioja aunque esté situada en la margen izquierda del río.

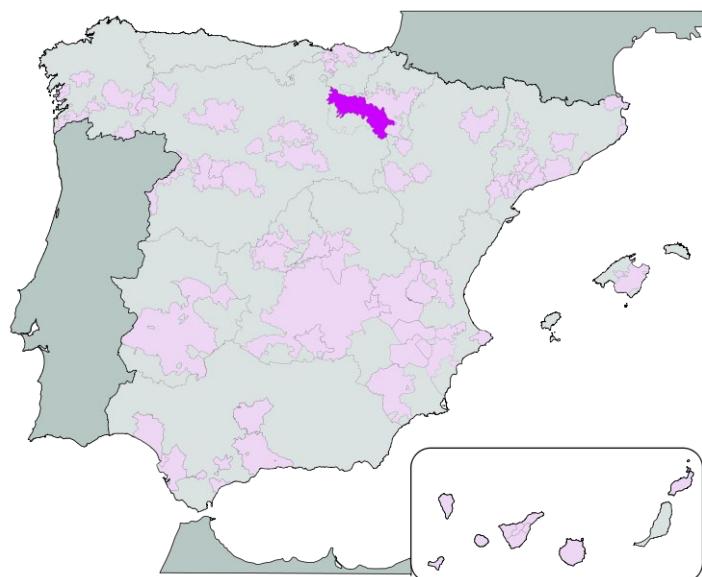


Ilustración 7 Demarcación de la denominación de origen Rioja en España



Ilustración 8 Logotipo de la denominación de origen Rioja

OBJETIVOS

Los objetivos del presente proyecto son la determinación de metales mediante espectroscopía de absorción y emisión atómica, así como la determinación rápida de componentes fenólicos en vinos tintos. Posteriormente se procederá a la caracterización de estos vinos mediante análisis estadístico de los valores obtenidos.

Los metales analizados por espectroscopía de absorción atómica son:

- Cobre
- Magnesio
- Zinc
- Hierro
- Calcio
- Potasio
- Sodio
- Plomo
- Cadmio

Por espectroscopía de emisión atómica se analizará el sodio.

Los componentes fenólicos analizados por determinación rápida son:

- pH
- Antocianos
- Taninos
- Pigmentos poliméricos totales
- Pigmentos poliméricos de cadena corta
- Pigmentos poliméricos de cadena larga
- Fenoles no taninos
- Fenoles totales no reactivos con hierro que se nombran como fenoles totales.

EXPERIMENTAL

LOCALIZACIÓN DE LA MUESTRA

Se han analizado muestras de cuatro denominaciones de origen: Denominación de Origen Rioja, Denominación de Origen Cariñena, Denominación de Origen Ribera del Duero y Denominación de Origen Valdepeñas. Los vinos de la Denominación de Origen Rioja son todos pertenecientes a la zona de la Rioja Alavesa, margen izquierda del río Ebro, donde los viñedos son pequeños y cercanos entre sí. Por esta razón cabe esperar que estos vinos tengan una composición parecida. La zona de selección de los vinos de la Ribera del Duero ha sido reducida a la provincia de Burgos y la parte más occidental de la provincia a de Soria, esperando como en el caso de los de Rioja mayor semejanza entre ellos.

En principio se intentó seleccionar muestras con idénticas características: misma añada (2008), mismo tipo de uva (tempranillo) e idéntico tipo de vinificación. Sin embargo viendo la dificultad que esto contraía, pues no se encontraron cinco muestras de la denominación de origen Cariñena que solamente contuviesen uva de la variedad tempranillo, se procedió a seleccionar vinos con otras variedades de uva como garnacha, siendo estos más característicos de dicha denominación.

Las características de las muestras se recogen en la Tabla 2 y la Tabla 3

Muestra	Tempranillo	Garnacha	Syrah	Viura	Mazuelo
1	100%	0%	0%	0%	0%
2	100%	0%	0%	0%	0%
3	100%	0%	0%	0%	0%
4	100%	0%	0%	0%	0%
5	100%	0%	0%	0%	0%
6	100%	0%	0%	0%	0%
7	60%	40%	0%	0%	0%
8	Sí	Sí	0%	0%	0%
9	Sí	Sí	0%	0%	0%
10	40%	30%	30%	0%	0%
11	Sí	Sí	0%	0%	Sí
12	Sí	0%	0%	0%	0%
13	100%	0%	0%	0%	0%
14	Sí	Sí	0%	0%	0%
15	100%	0%	0%	0%	0%
16	100%	0%	0%	0%	0%
17	100%	0%	0%	0%	0%
18	100%	0%	0%	0%	0%
19	90%	0%	0%	10%	0%
20	100%	0%	0%	0%	0%
21	100%	0%	0%	0%	0%
22	90%	5%	0%	5%	0%
23	85%	5%	0%	5%	5%

Tabla 2 Variedades de uva presentes en las muestras

Denominación de las muestras	Tipo de vinificación
Ribera del Duero	Fermentación aeróbica
Cariñena	Fermentación aeróbica
Valdepeñas	Fermentación aeróbica
Rioja	Maceración carbónica

Tabla 3 Tipo de vinificación de las muestras

ANÁLISIS DE IONES METÁLICOS

La concentración de metales en las muestras se ha medido por espectrofotometría de absorción atómica para todos ellos además de por espectrofotometría de emisión atómica en el caso del sodio.

Previamente al análisis de cada elemento se ha procedido a la optimización del equipo según dicta el manual del equipo(4). Los parámetros para los cuales se ha buscado los valores óptimos son:

- Intensidad de la lámpara, en miliamperios
- Longitud de onda, en nanómetros
- Altura de mechero
- Profundidad del mechero
- Caudal de aire
- Caudal de acetileno

Los valores encontrados para cada elemento aparecen tabulados posteriormente en el apartado correspondiente a cada uno de estos elementos.

Instrumentación

Para realizar el análisis se ha utilizado el espectrofotómetro de emisión-absorción atómica Perkin-Elmer 2280. Este modelo es un espectrofotómetro microprocesador-controlador de absorción y emisión, utilizado para la medición de metales.

Materiales y reactivos

Se han utilizado los materiales y reactivos especificados en el procedimiento UE(5).

Procedimiento

Se han seguido los procedimientos de análisis indicados en la normativa UE(5) de análisis de metales en vino para cada uno de los elementos.

En el caso del potasio, la solución de cloruro de cesio al 5% que actúa como tampón espectral para evitar la ionización del potasio, ha sido sustituida por una disolución de cloruro de lantano de 50 g/l, preparada para ejercer de tampón espectral en el calcio.

Para el análisis de sodio se ha utilizado como tampón espectral una disolución de cloruro de potasio al 5% (m/v) en potasio. Para obtener esta disolución se han disuelto 9,3116 g de cloruro de potasio en 100 ml de agua destilada.

Análisis de cobre

Optimización del equipo

Los valores recomendados y los óptimos encontrados experimentalmente se recogen en la Tabla 4.

Parámetro	Recomendado	Óptimo
Intensidad (mA)	10	10
Anchura de rendija (nm)	0,7	0,7
Longitud de onda (nm)	323,7	323,7
Altura del mechero	5-7	7-8
Profundidad del mechero	6-8	9-10
Caudal de aire	30	30
Caudal de acetileno	15	15

Tabla 4 Parámetros del espectrofotómetro para analizar cobre

Preparación de patrones y recta de calibrado

La preparación de los patrones se ha llevado a cabo según dictamina la normativa de la UE(5). Se ha modificado la concentración y se ha aumentado el número de patrones, pero sin salirse de la linealidad indicada en el manual del equipo(4). Se han elegido unas concentraciones de 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 1,5 y 2,0 mg/l para los patrones. Los resultados de absorbancia obtenidos se muestran en la Tabla 5.

Concentración mg/l	Absorbancia	CV	SD
0,0000	0,000	61,16	0,0001
0,1000	0,002	9,57	0,0002
0,2000	0,004	3,78	0,0002
0,5000	0,012	2,29	0,0003
1,0000	0,027	1,47	0,0004
1,5000	0,041	0,27	0,0001
2,0000	0,054	0,54	0,0003

Tabla 5 Valores de absorbancia, CV y SD obtenidos para los patrones de cobre

En el Gráfico 1 se puede observar la recta de calibrado obtenida experimentalmente con patrones de unas concentraciones de cobre conocidas.

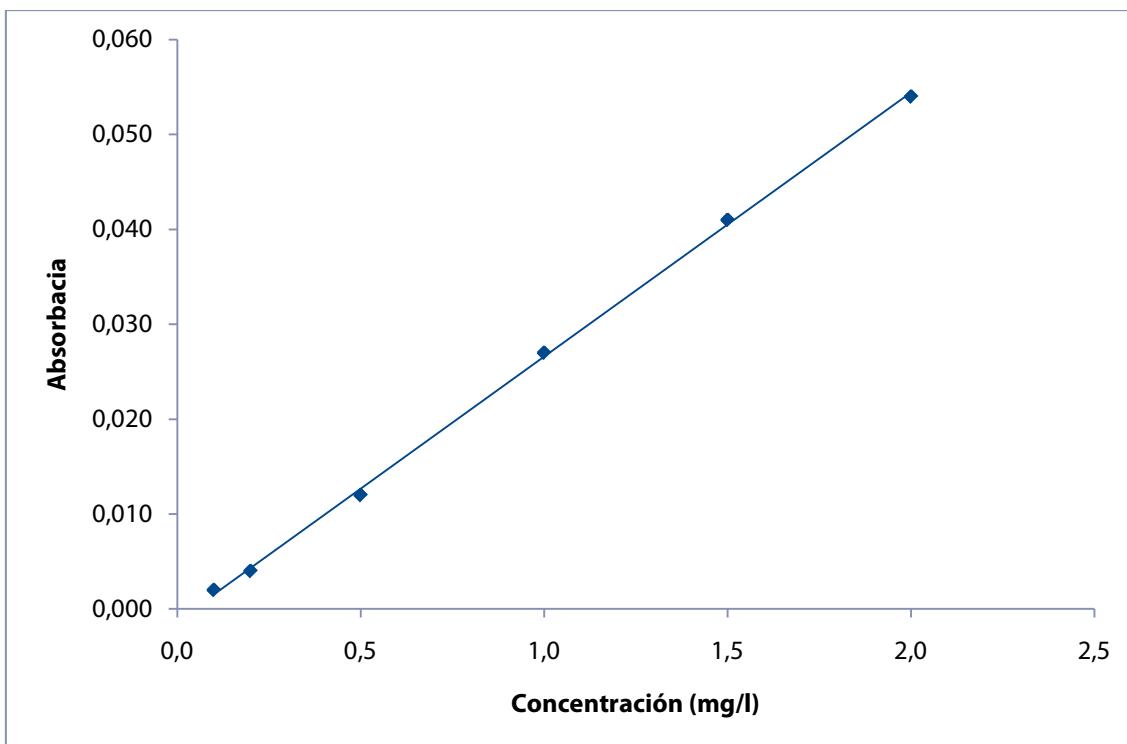


Gráfico 1 Recta de calibrado para el cobre

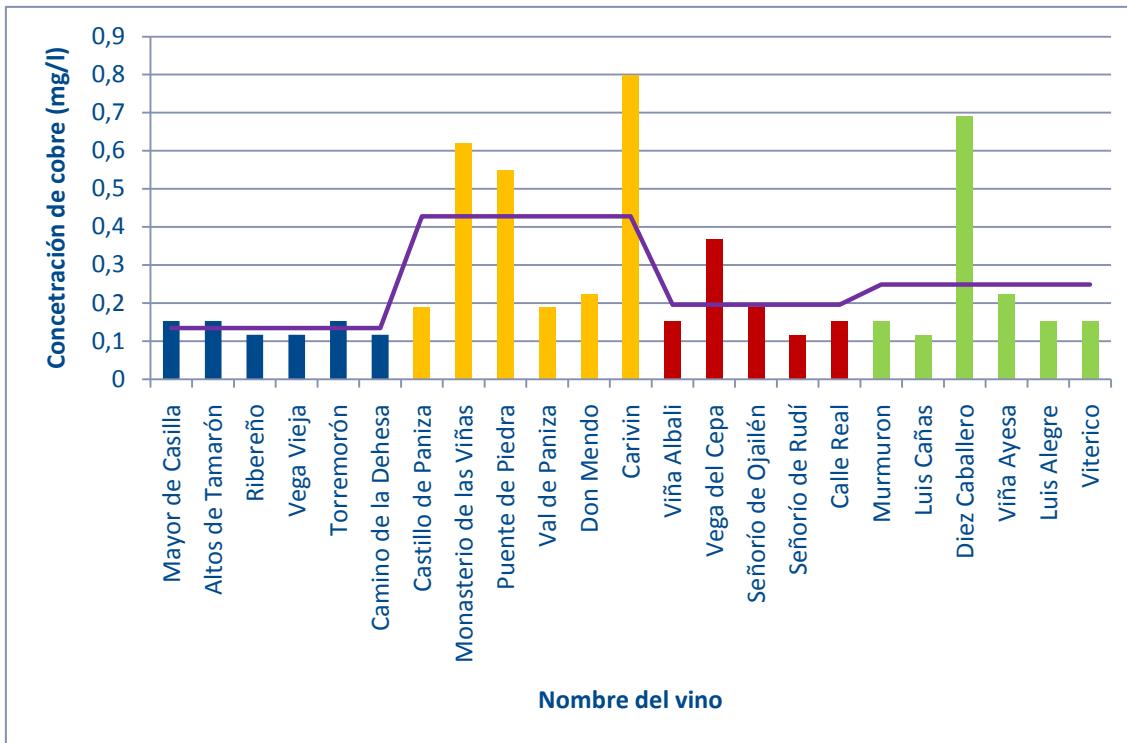
Valores de las muestras y resultados de concentración obtenidos

En la Tabla 6 se recogen los valores experimentales obtenidos en la determinación de cobre así como la concentración calculada a partir de la recta de calibrado.

Muestra	Absorbancia	CV	SD	Concentración (mg/l)
1	0,003	4,94	0,0002	0,152777
2	0,003	7,54	0,0002	0,152777
3	0,002	6,01	0,0001	0,116848
4	0,002	10,65	0,0002	0,116848
5	0,003	5,33	0,0001	0,152777
6	0,002	9,83	0,0002	0,116848
7	0,004	9,64	0,0002	0,188706
8	0,016	1,28	0,0002	0,619854
9	0,014	1,79	0,0002	0,547996
10	0,004	8,18	0,0002	0,188706
11	0,005	7,16	0,0003	0,224635
12	0,021	0,70	0,0001	0,799499
13	0,003	7,29	0,0002	0,152777
14	0,009	1,78	0,0002	0,368351
15	0,004	5,00	0,0002	0,188706
16	0,002	9,02	0,0002	0,116848
17	0,003	5,25	0,0002	0,152777
18	0,003	7,01	0,0002	0,152777
19	0,002	12,04	0,0003	0,116848
20	0,018	0,95	0,0002	0,691712
21	0,005	3,63	0,0002	0,224635
22	0,003	10,65	0,0003	0,152777
23	0,003	4,63	0,0001	0,152777

Tabla 6 Valores obtenidos experimentalmente y concentración de cobre calculada en las muestras

En el Histograma 1 se muestran las concentraciones de cobre encontradas en las muestras así como la concentración media de dicho metal de cada una de las denominaciones.



Histograma 1 Concentración de cobre de cada muestra y media de las denominaciones

Análisis de magnesio

Optimización del equipo

En el caso del magnesio, los valores óptimos de los parámetros del equipo se recogen en la Tabla 7.

Parámetro	Recomendado	Óptimo
Intensidad (mA)	28	28
Anchura de rendija (nm)	0,7	0,7
Longitud de onda (nm)	284,4	284,2
Altura del mechero	6-8	7
Profundidad del mechero	8-9	8-9
Caudal de aire	30	30
Caudal de acetileno	15	15

Tabla 7 Parámetros para el magnesio

Preparación de patrones y recta de calibrado

Como en el caso del cobre se han preparado los patrones como manda la normativa de la UE(5). Las concentraciones de los patrones se han modificado, siendo estas

de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 1,0 y 1,25 mg/l. Sin embargo no se ha perdido la linealidad indicada en el manual del equipo (4). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8.

Concentración mg/l	Absorbancia	CV	SD
0,0000	0,000	21,03	0,0002
0,1000	0,018	1,63	0,0003
0,2000	0,046	0,43	0,0002
0,3000	0,074	0,33	0,0003
0,4000	0,096	0,67	0,0006
0,5000	0,122	0,54	0,0007
1,0000	0,254	0,30	0,0008
1,2500	0,297	0,51	0,0015

Tabla 8 Valores de absorbancia, CV y SD obtenidos para los patrones de magnesio

A continuación en el Gráfico 2 se puede ver la recta de calibrado obtenida en el caso del magnesio.

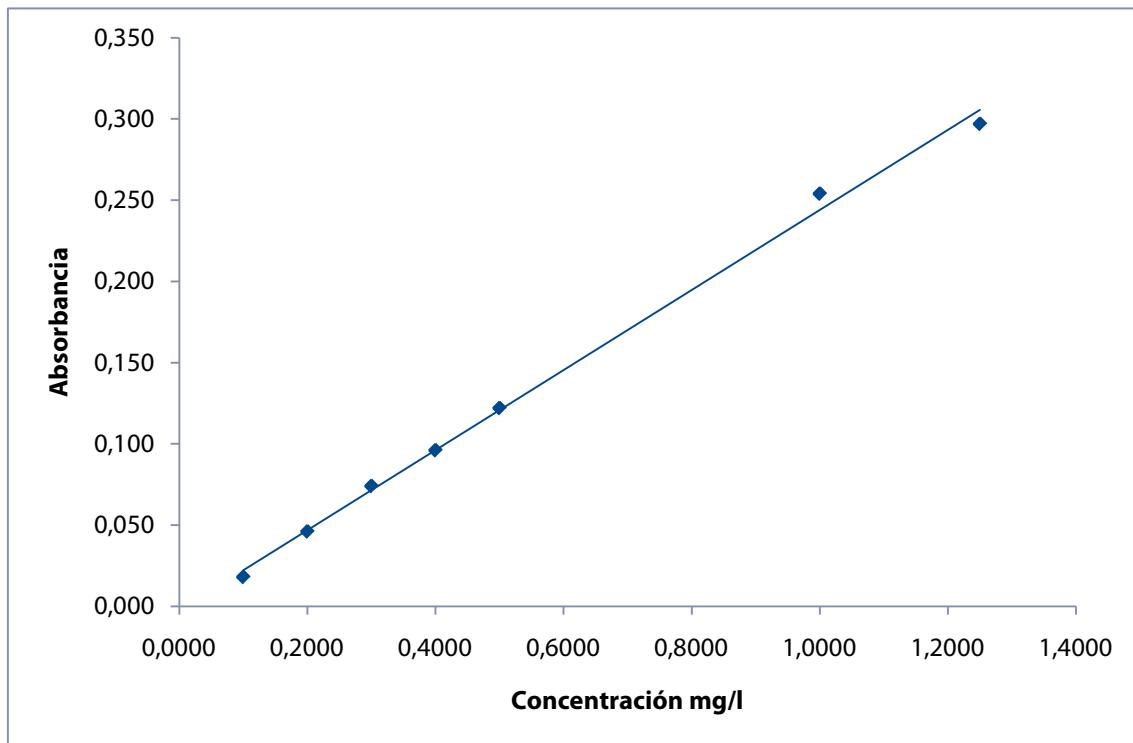


Gráfico 2 Recta de calibrado para el magnesio

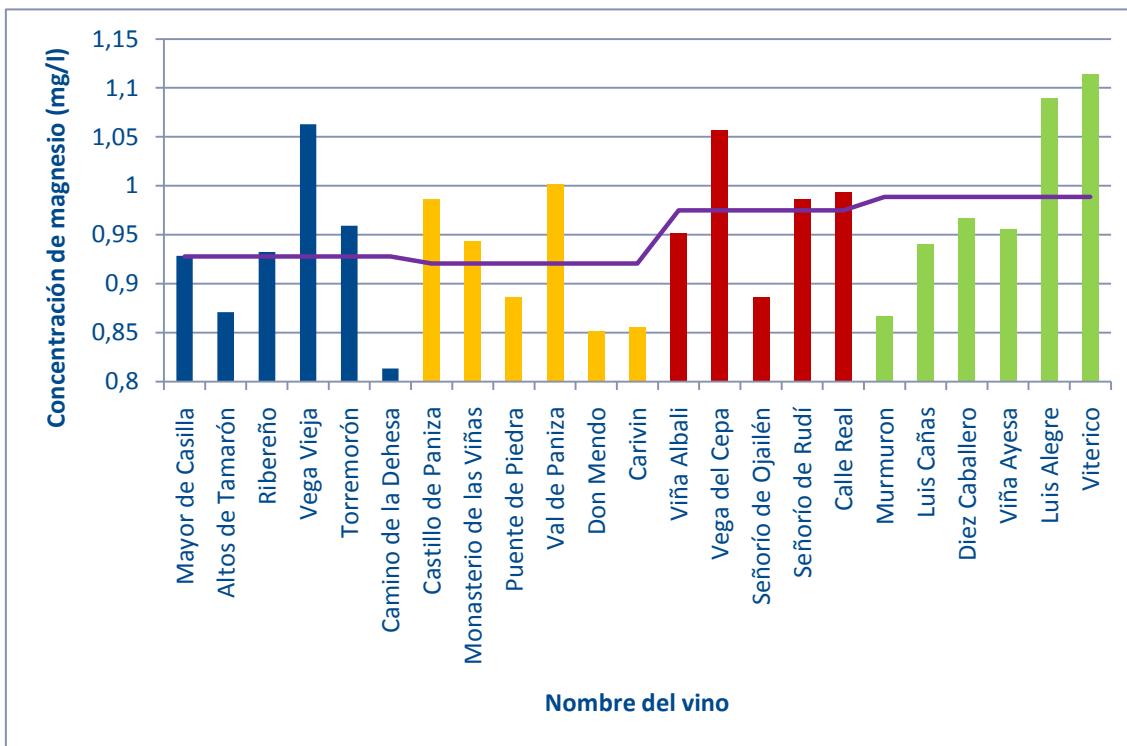
Valores de las muestras y resultados de concentración obtenidos.

En la Tabla 9 se resumen los valores obtenidos al realizar el análisis de magnesio, así como la concentración calculada partiendo de la recta de calibrado mostrada en el Gráfico 2.

	Absorbancia	CV	SD	Concentración (mg/l)
1	0,003	0,041	0,0010	0,928452
2	0,003	0,71	0,0016	0,870876
3	0,002	0,66	0,0016	0,932291
4	0,002	0,45	0,0012	1,062796
5	0,002	0,47	0,0012	0,959159
6	0,002	0,73	0,0015	0,813300
7	0,002	0,59	0,0015	0,986028
8	0,016	0,85	0,0020	0,943806
9	0,014	1,31	0,0029	0,886230
10	0,002	0,46	0,0012	1,001382
11	0,005	0,27	0,0006	0,851684
12	0,021	0,56	0,0012	0,855523
13	0,003	0,48	0,0012	0,951483
14	0,009	0,49	0,0013	1,056863
15	0,004	2,08	0,0047	0,886230
16	0,002	0,56	0,0014	0,986028
17	0,003	0,27	0,0007	0,993705
18	0,003	0,34	0,0007	0,867038
19	0,002	0,68	0,0016	0,939967
20	0,018	0,41	0,0010	0,966836
21	0,005	0,26	0,0006	0,955321
22	0,003	0,49	0,0013	1,089326
23	0,003	0,47	0,0013	1,113673

Tabla 9 Valores de magnesio obtenidos en las muestras

En el Histograma 2 se plasman las concentraciones de magnesio existentes en las muestras y las concentraciones medias calculadas para cada denominación de origen.



Histograma 2 Concentración de magnesio en las muestras y media de cada denominación

Análisis de zinc

Optimización del equipo

Experimentalmente, y partiendo de los valores teóricos indicados se han obtenido los valores óptimos recogido en la Tabla 10.

Parámetro	Recomendado	Óptimo
Intensidad (mA)	10	10
Anchura de rendija (nm)	0,7	0,7
Longitud de onda (nm)	213,9	212,7
Altura del mechero	5-7	8
Profundidad del mechero	6-8	8-9
Caudal de aire	15	30
Caudal de acetileno	15	30

Tabla 10 Valores del zinc

Preparación de patrones y recta de calibrado

Para la preparación de los patrones de zinc las concentraciones escogidas son: 0,25, 0,5, 1,0, 1,5 y 2,0 mg/l. Estas concentraciones permanecen dentro del intervalo lineal indicado en el manual del equipo(4). El procedimiento seguido para su elaboración ha sido el indicado en el reglamento de la UE(5). Los resultados de absorbancia obtenidos se muestran en la Tabla 11.

Concentración mg/l	Absorbancia	CV	SD
0,0000	0,000	57,92	0,0009
0,2500	0,021	7,22	0,0015
0,5000	0,038	2,92	0,0011
1,0000	0,076	0,99	0,0008
1,5000	0,120	0,62	0,0008
2,0000	0,153	0,50	0,0008

Tabla 11 Valores de absorbancia, CV y SD obtenidos para los patrones de zinc

En el Grafico 3 se puede ver la recta de calibrado obtenida en el caso del zinc.

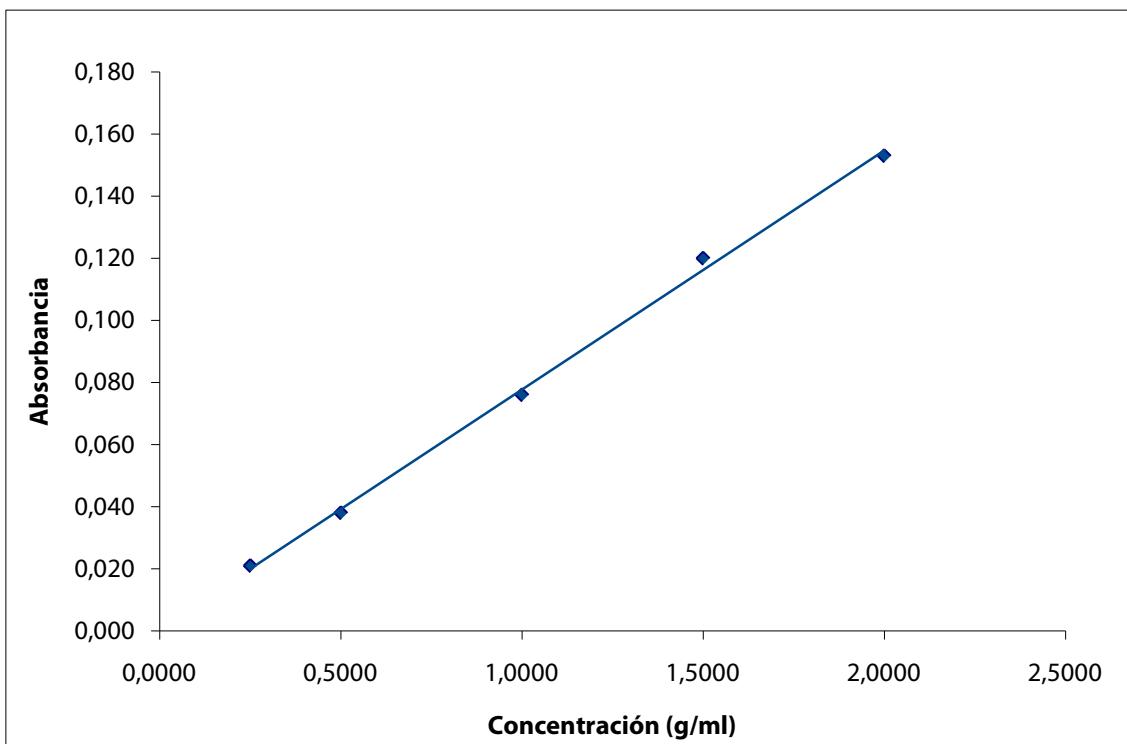


Grafico 3 Recta de calibrado para el zinc

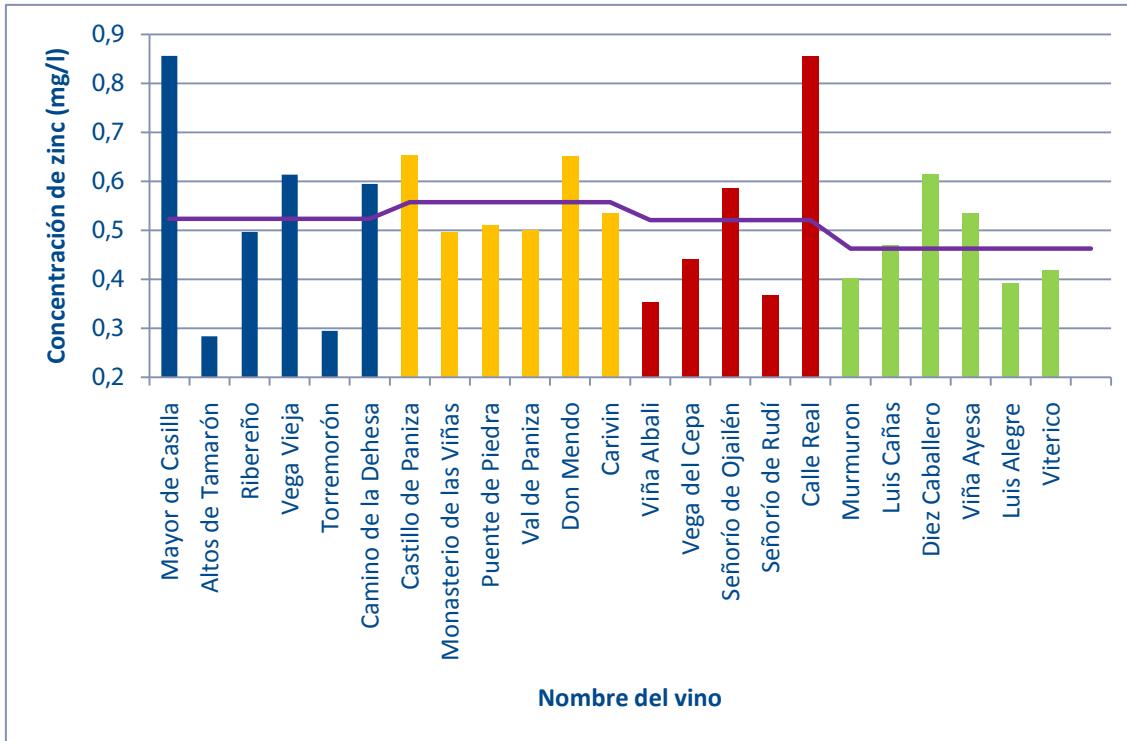
Valores de las muestras y resultados de concentración obtenidos

Los datos experimentales de absorbancia, coeficiente de variación, desviación estándar y los valores calculados de concentración se resumen en la Tabla 12.

	Absorbancia	CV	SD	Concentración (mg/l)
1	0,068	1,76	0,0012	0,855909
2	0,024	3,42	0,0008	0,283831
3	0,039	2,93	0,0011	0,496753
4	0,050	2,47	0,0012	0,613504
5	0,023	1,78	0,0004	0,294981
6	0,043	1,82	0,0008	0,594426
7	0,050	1,79	0,0009	0,652664
8	0,039	1,85	0,0007	0,496753
9	0,040	2,22	0,0009	0,509740
10	0,040	2,78	0,0011	0,499337
11	0,049	1,85	0,0009	0,651688
12	0,042	3,29	0,0014	0,535714
13	0,028	4,02	0,0011	0,353896
14	0,036	2,52	0,0009	0,440185
15	0,045	1,51	0,0007	0,586169
16	0,029	2,23	0,0006	0,366883
17	0,068	1,60	0,0011	0,856252
18	0,031	2,99	0,0009	0,401042
19	0,037	2,49	0,0009	0,470779
20	0,048	1,33	0,0007	0,613636
21	0,042	1,63	0,0007	0,535714
22	0,031	3,20	0,0010	0,392857
23	0,033	3,69	0,0012	0,418831

Tabla 12 Valores de zinc obtenidos

A continuación en el Histograma 3 se pueden observar gráficamente las concentraciones de zinc en cada una de las muestras de vino y la media aritmética perteneciente a cada denominación de origen.



Histograma 3 Concentración de Zinc presente en las muestras y media por denominaciones

Análisis de hierro

Optimización del equipo

En la Tabla 13 se recogen los valores de los parámetros del equipo que se encontraron óptimos para el análisis de hierro.

Parámetro	Recomendado	Óptimo
Intensidad (mA)	30	30
Anchura de rendija (nm)	0,2	0,2
Longitud de onda (nm)	248,6	248,1
Altura del mechero	4-6	7
Profundidad del mechero	6-8	8
Caudal de aire	40	30
Caudal de acetileno	22	15

Tabla 13 Valores de los parámetros de hierro

Preparación de patrones y recta de calibrado

La preparación de los patrones se ha llevado a cabo según dictamina la normativa de la UE(5). Se ha modificado la concentración y se ha aumentado el número de patrones, pero sin salirse de la linealidad indicada en el manual del equipo(4). Las concentraciones que

se han considerado adecuadas son de 0,25, 0,50, 1,00, 2,00, 2,50 y 5,00 mg/l para los patrones. Los resultados de absorbancia obtenidos aparecen reflejados en la Tabla 14.

Concentración mg/l	Absorbancia	CV	SD
0,0000	0,000	85,65	0,0002
0,2500	0,003	2,73	0,0001
0,5000	0,006	1,67	0,0001
1,0000	0,011	1,09	0,0001
2,0000	0,023	0,49	0,0001
2,5000	0,029	1,01	0,0003
5,0000	0,055	0,95	0,0005

Tabla 14 Valores de absorbancia, CV y SD obtenidos para los patrones de hierro

A continuación en el Gráfico 4 se puede visualizar la recta de calibrado calculada para obtener posteriormente la concentración de hierro existente cada una de las muestras de vino.

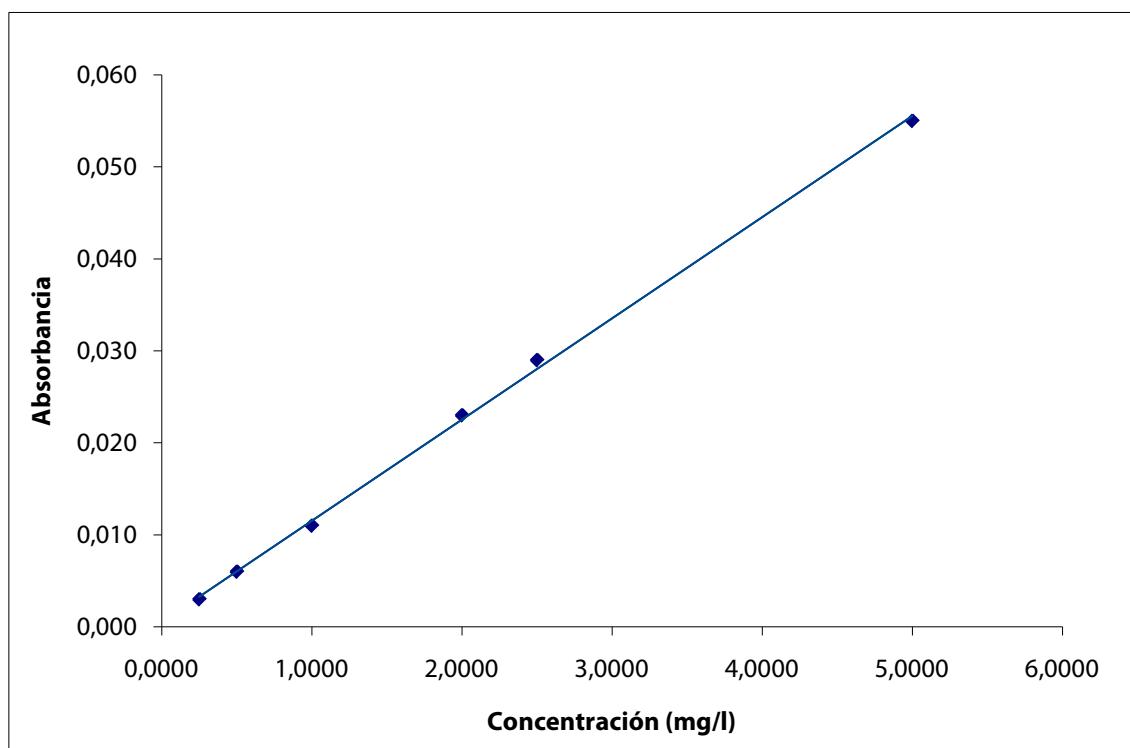


Gráfico 4 Recta de calibrado para el hierro

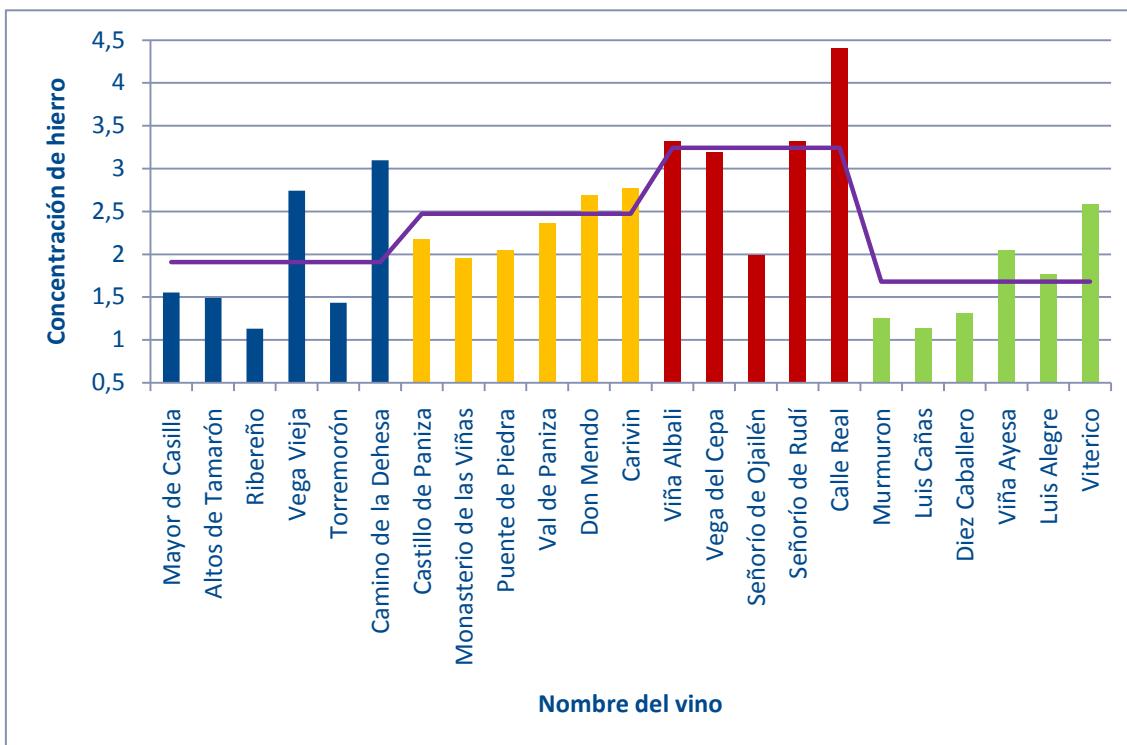
Valores de las muestras y resultados de concentración obtenidos

Los valores numéricos encontrados experimentalmente aparecen reflejados en la Tabla 14, así como la concentración de hierro existente en las muestras calculada a partir de la recta de calibrado mostrada en el Gráfico 4.

	Absorbancia	CV	SD	Concentración (mg/l)
1	0,018	1,09	0,0002	1,555327
2	0,018	0,85	0,0002	1,491845
3	0,013	0,38	0,0001	1,132440
4	0,032	0,71	0,0002	2,743294
5	0,016	0,73	0,0001	1,434492
6	0,032	0,56	0,0002	3,098366
7	0,024	0,59	0,0001	2,176146
8	0,022	0,70	0,0002	1,950772
9	0,023	0,63	0,0001	2,041698
10	0,027	0,62	0,0002	2,356311
11	0,029	0,72	0,0002	2,690742
12	0,031	0,46	0,0002	2,769104
13	0,037	0,71	0,0003	3,314659
14	0,037	0,47	0,0002	3,187172
15	0,022	0,52	0,0001	1,989787
16	0,037	0,42	0,0002	3,314659
17	0,050	0,59	0,0003	4,408523
18	0,014	0,91	0,0001	1,248852
19	0,013	0,93	0,0001	1,132440
20	0,015	1,01	0,0002	1,314291
21	0,023	0,58	0,0001	2,041698
22	0,020	0,85	0,0002	1,768920
23	0,029	1,64	0,0005	2,587252

Tabla 15 Valores obtenidos experimentalmente y concentración calculada en las muestras

En el Histograma 4 se muestra la concentración de hierro encontradas experimentalmente en las muestras de vino y los valores de concentración media de cada denominación.



Histograma 4 Concentraciones de hierro de las muestras y la media de las denominaciones

Análisis de calcio

Optimización del equipo

Los valores adecuados de los parámetros en el análisis de calcio se recogen en la Tabla 16.

Parámetro	Recomendado	Óptimo
Intensidad (mA)	28	28
Anchura de rendija (nm)	0,7	0,7
Longitud de onda (nm)	422,7	421,8
Altura del mechero	5-7	8
Profundidad del mechero	7-9	8-9
Caudal de aire	40	40
Caudal de acetileno	20	15

Tabla 16 Parámetros del espectrofotómetro en el análisis de calcio

Preparación de patrones y recta de calibrado

El procedimiento que se ha seguido en la preparación de patrones corresponde al indicado en el reglamento oficial de la UE(5). Se han elegido unas concentraciones de 1,00, 2,50, 5,00, 7,50 y 10,00 mg/l, pero sin salirse de la linealidad indicada en el manual del equipo(4). Los resultados de absorbancia obtenidos aparecen reflejados en la Tabla 17.

Concentración mg/l	Absorbancia	CV	SD
0,0000	0,000		0,0004
1,0000	0,023	2,06	0,0004
2,5000	0,080	1,94	0,0016
5,0000	0,166	0,93	0,0016
7,5000	0,242	0,94	0,0023
10,0000	0,330	0,36	0,0012

Tabla 17 Valores de absorbancia, CV y SD obtenidos para los patrones de calcio

Se puede observar la recta de calibrado realizada con los valores de absorbancia y concentración que aparecen reflejados en la Tabla 17 en el Gráfico 5.

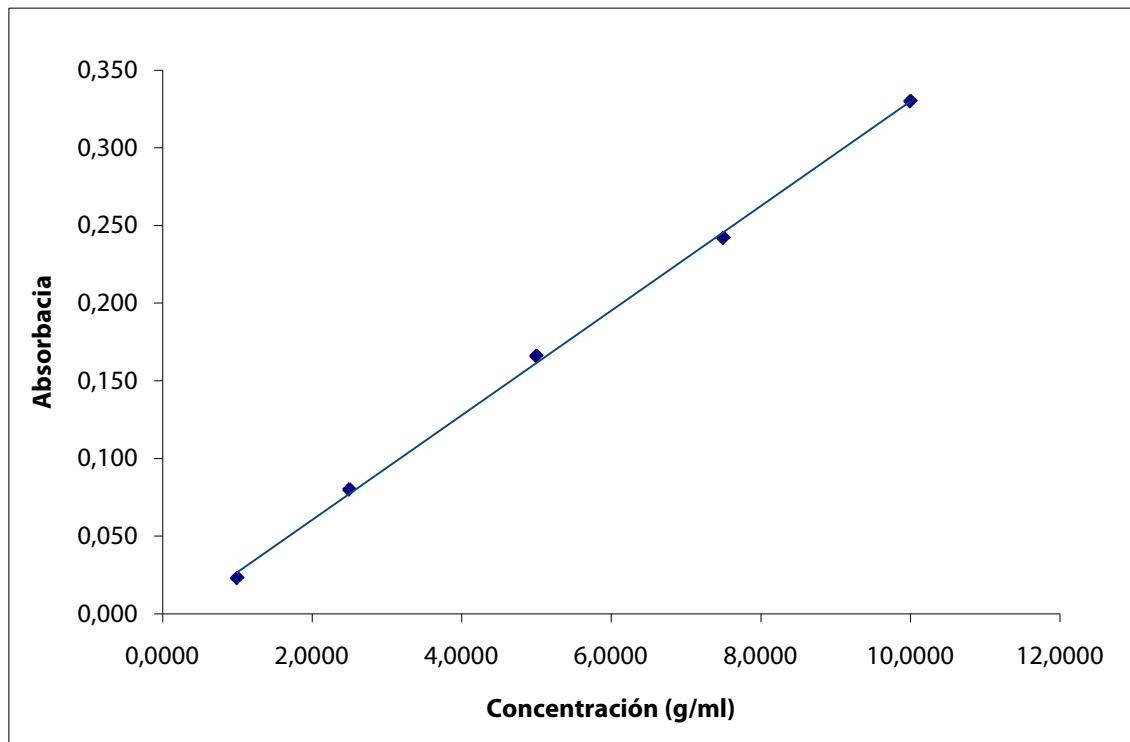


Gráfico 5 Recta de calibrado para el calcio

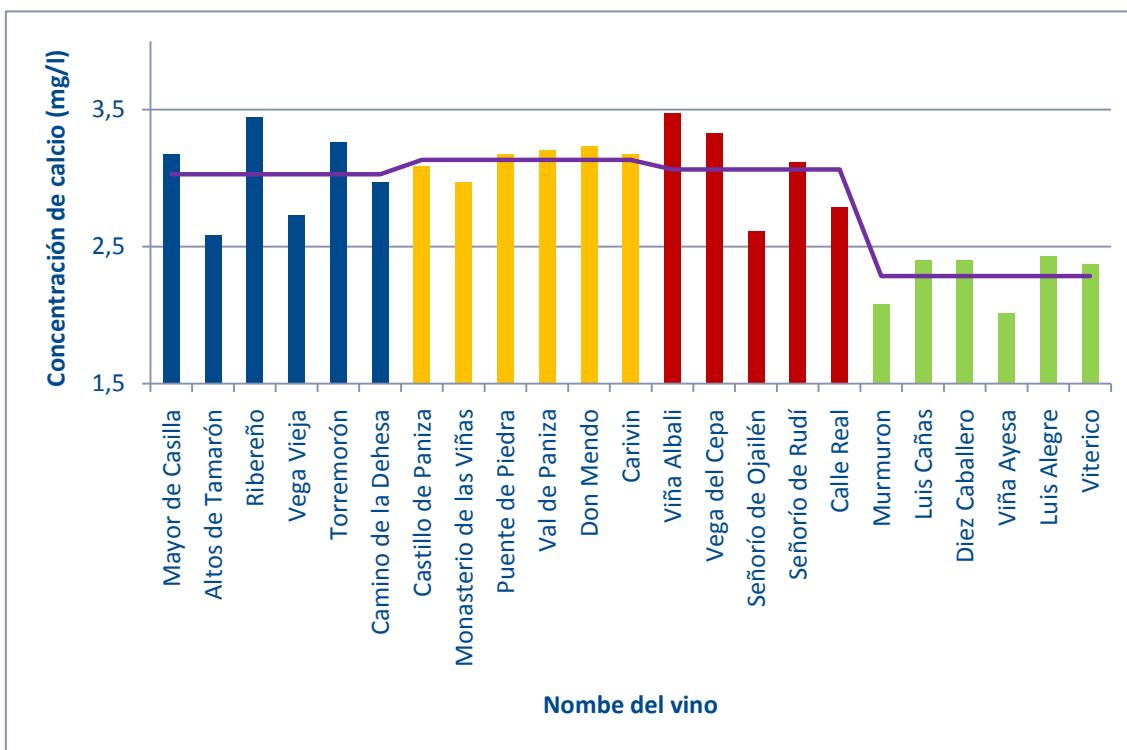
Valores de las muestras y resultados de concentración obtenidos

Los resultados experimentales de absorbancia, coeficiente de variación y desviación estándar, así como los valores de concentración calculados a partir de la recta de calibrado aparecen agrupados en la Tabla 18.

	Absorbancia	CV	SD	Concentración (mg/l)
1	0,100	0,76	0,0008	3,174670921
2	0,080	0,57	0,0005	2,580732949
3	0,109	0,71	0,0008	3,441943009
4	0,085	0,51	0,0004	2,729217442
5	0,103	0,72	0,0007	3,263761617
6	0,093	0,53	0,0005	2,966792631
7	0,097	0,61	0,0006	3,085580225
8	0,093	0,77	0,0006	2,966792631
9	0,100	0,48	0,0005	3,174670921
10	0,101	0,44	0,0005	3,204367820
11	0,102	0,58	0,0006	3,234064718
12	0,100	0,49	0,0005	3,174670921
13	0,110	0,42	0,0005	3,471639907
14	0,105	0,36	0,0004	3,323155414
15	0,081	0,74	0,0006	2,610429848
16	0,098	0,73	0,0007	3,115277124
17	0,087	0,55	0,0005	2,788611239
18	0,063	0,61	0,0004	2,075885673
19	0,074	0,37	0,0003	2,402551558
20	0,074	0,39	0,0003	2,402551558
21	0,061	0,78	0,0005	2,016491876
22	0,075	0,64	0,0005	2,432248456
23	0,073	0,50	0,0004	2,372854659

Tabla 18 Valores obtenidos para el calcio

En el Histograma 5 se pueden ver la concentración de calcio existente en las muestras y la concentración media del ión para las cuatro denominaciones.



Histograma 5 Valores encontrados para las muestras de calcio y la media de cada denominación de origen

Análisis de potasio

Optimización del equipo

Se encuentra en la Tabla 19 los valores recomendados y los óptimos encontrados para el espectrofotómetro cuando el elemento que se desea analizar es potasio.

Parámetro	Recomendado	Óptimo
Intensidad (mA)	6	6
Anchura de rendija (nm)	0,7	0,7
Longitud de onda (nm)	766,5	765,5
Altura del mechero	5	7
Profundidad del mechero	8-9	8-9
Caudal de aire	35	30
Caudal de acetileno	15	15

Tabla 19 Valores de los parámetros en el análisis de potasio

Preparación de patrones y recta de calibrado

En el caso del potasio también se ha seguido el procedimiento oficial(5), pero modificando la concentración de los patrones. Se han escogido una concentraciones de: 0,4, 0,8, 1,2, 1,6, 2,0 y 2,5 mg/l. Los valores de dichos patrones obtenidos experimentalmente se muestran en la Tabla 20.

Concentración mg/l	Absorbancia	CV	SD
0,0000	0,000		0,0076
0,4000	0,027	13,08	0,0036
0,8000	0,057	9,09	0,0052
1,2000	0,083	9,33	0,0078
1,6000	0,109	6,37	0,0068
2,0000	0,143	3,66	0,0056
2,5000	0,171	5,78	0,0099

Tabla 20 Valores de absorbancia, CV y SD obtenidos para los patrones de potasio

En el Gráfico 6 se plasma la recta de calibrado correspondiente al magnesio.

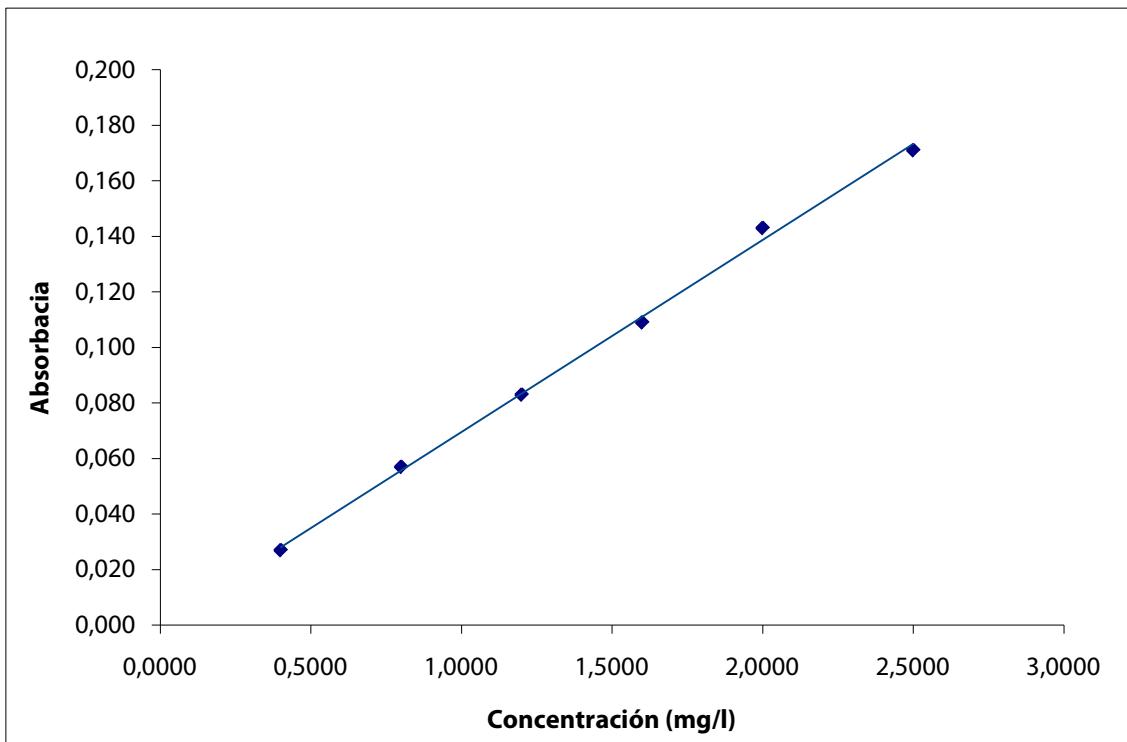


Gráfico 6 Recta de calibrado del potasio

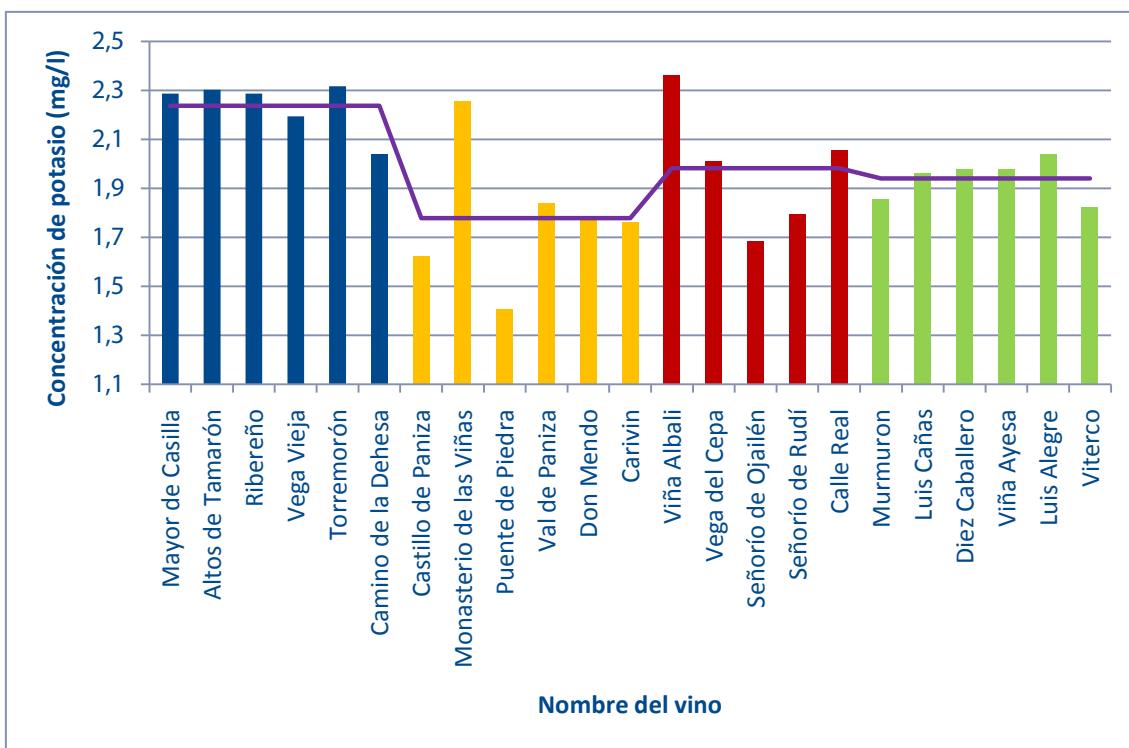
Valores de las muestras y resultados de concentración obtenidos.

Los valores experimentales y la concentración calculada aparecen recogidos en la Tabla 21.

	Absorbancia	CV	SD	Concentración (mg/l)
1	0,155	4,62	0,0072	2,286305
2	0,156	5,19	0,0081	2,301697
3	0,155	4,41	0,0068	2,286305
4	0,149	4,64	0,0079	2,193954
5	0,157	6,37	0,0100	2,317089
6	0,139	3,50	0,0048	2,040036
7	0,112	8,14	0,0091	1,624456
8	0,153	5,05	0,0077	2,255521
9	0,098	5,93	0,0058	1,408971
10	0,126	4,40	0,0055	1,839942
11	0,122	7,90	0,0096	1,778375
12	0,121	5,88	0,0071	1,762983
13	0,160	3,01	0,0048	2,363264
14	0,137	4,77	0,0065	2,009252
15	0,116	7,06	0,0082	1,686024
16	0,123	7,94	0,0098	1,793767
17	0,140	3,17	0,0044	2,055428
18	0,127	4,44	0,0056	1,855334
19	0,134	4,32	0,0058	1,963077
20	0,135	5,96	0,0081	1,978469
21	0,135	5,69	0,0077	1,978469
22	0,139	6,09	0,0085	2,040036
23	0,125	4,80	0,0060	1,824550

Tabla 21 Valores obtenidos para el potasio

A continuación en el Histograma 6 se plasman las diferentes concentraciones del ión potasio existente en los vinos analizados así como la concentración media en cada denominación.



Histograma 6 Concentración de potasio en las muestras y media de cada denominación

Análisis de sodio por absorción

Optimización del equipo

Los parámetros recomendados y óptimos para analizar el sodio por espectrofotometría de absorción atómica se han plasmado en la Tabla 22.

Parámetro	Recomendado	Óptimo
Intensidad (mA)	6	6
Anchura de rendija (nm)	0,2	0,2
Longitud de onda (nm)	589,0	588,1
Altura del mechero	5	8
Profundidad del mechero	8-9	8-9
Caudal de aire	35	35
Caudal de acetileno	15	10

Tabla 22 Parámetros recomendados y óptimos para analizar sodio por absorción atómica.

Preparación de patrones y recta de calibrado

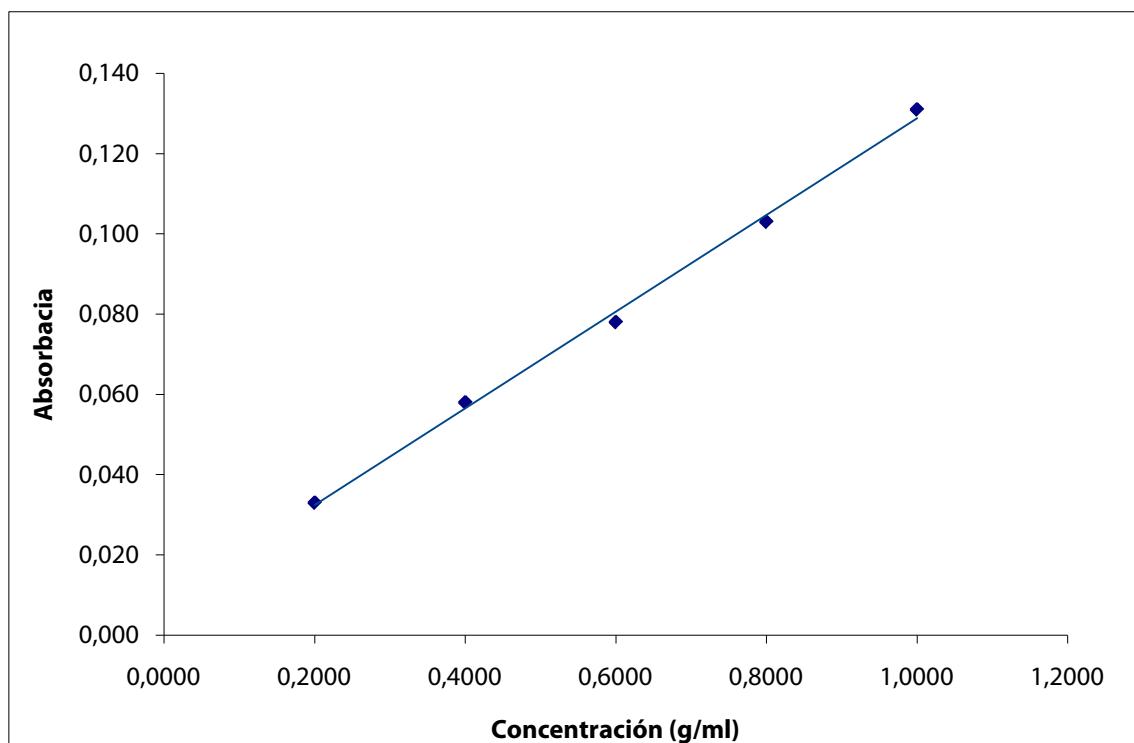
Los patrones que se han preparado para analizar el sodio son de 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 y 1,0 mg/l. Estos son distintos a los indicados en el procedimiento de la UE(5), sin embargo

están dentro del intervalo lineal especificado en el manual del equipo(4). Los valores obtenidos de dichos patrones se plasman en la Tabla 23.

Concentración mg/l	Absorbancia	CV	SD
0,0000	0,000		0,0001
0,2000	0,033	18,50	0,0061
0,4000	0,058	4,59	0,0027
0,6000	0,078	3,27	0,0026
0,8000	0,103	5,91	0,0061
1,0000	0,131	3,98	0,0052

Tabla 23 Valores de absorbancia, CV y SD obtenidos para los patrones de sodio por absorción

En la Gráfica 7 se puede observar la recta de calibrado resultante al representar los datos de absorbancia frente a concentración de los patrones mostrados en la Tabla 29.



Gráfica 7 Recta de calibrado del sodio por absorción

Valores de las muestras y resultados de concentración obtenidos

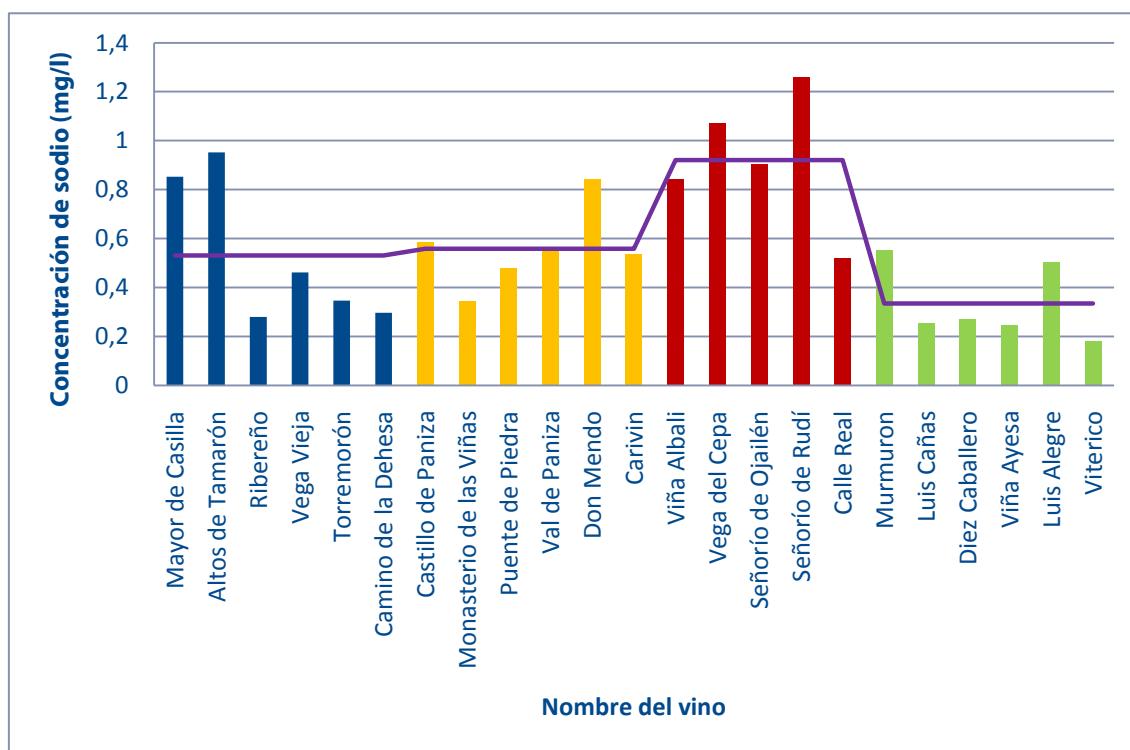
A continuación en la Tabla 24 se representan los valores obtenidos experimentalmente además de la concentración, en mg/l, calculada.

	Absorbancia	CV	SD	Concentración (mg/l)
1	0,111	8,99	0,0098	0,852282
2	0,123	13,51	0,0166	0,951867
3	0,042	23,03	0,096	0,279668
4	0,064	5,95	0,0038	0,462241
5	0,050	13,83	0,0070	0,346058
6	0,044	18,49	0,0082	0,296266
7	0,079	11,73	0,0093	0,586722
8	0,050	27,76	0,0139	0,346058
9	0,066	13,07	0,075	0,478838
10	0,076	17,47	0,0133	0,561826
11	0,110	12,18	0,0146	0,843983
12	0,073	1,15	0,0082	0,536929
13*	0,049	19,41	0,0096	0,844398
14*	0,062	19,17	0,0118	1,072614
15*	0,052	9,91	0,0049	0,906639
16*	0,069	9,31	0,0064	1,259336
17	0,071	8,39	0,0060	0,520332
18	0,075	11,91	0,0089	0,553527
19	0,039	17,78	0,0069	0,254772
20	0,041	19,13	0,0079	0,271369
21	0,038	30,73	0,0117	0,246473
22	0,069	17,98	0,0124	0,503734
23	0,030	46,26	0,0094	0,180083

*Las muestras 13, 14, 15, y 16 fueron diluidas con agua destilada en una proporción 10:25.

Tabla 24 Valores obtenidos para el sodio por absorción

En el Histograma 7 aparecen representadas las concentraciones de sodio medido por absorción en las muestras y la media de cada una de las denominaciones.



Histograma 7 Concentración de sodio en las muestras y media de las denominaciones

Análisis de plomo

Optimización del equipo

Para analizar los valores numéricos de los parámetros que es necesario optimizar aparecen reflejados en la Tabla 25.

Parámetro	Recomendado	Óptimo
Intensidad (mA)	5	5
Anchura de rendija (nm)	0,7	0,7
Longitud de onda (nm)	216,5	215,9
Altura del mechero	4-7	7-8
Profundidad del mechero	6-8	9
Caudal de aire	30	35
Caudal de acetileno	15	20

Tabla 25 Valores de los parámetros de plomo

Preparación de patrones y recta de calibrado

La concentración de los patrones de plomo es diferente a la indicada en el procedimiento de la UE(5). La concentración de los patrones seleccionada ha sido de 0,2, 0,5, 1,0, 2,0, 5,0, 10,0 mg/l. Estas concentraciones están dentro del intervalo de concentración lineal que señala en manual del equipo(4). En la Tabla 26 se recogen los valores numéricos experimentales.

Concentración mg/l	Absorbancia	CV	SD
0,2	0,000	E-01	0,0009
0,5	0,002	22,04	0,0005
1,0	0,005	22,39	0,0009
2,0	0,011	7,56	0,0008
5,0	0,032	2,40	0,0008
10,0	0,066	1,31	0,001

Tabla 26 Valores obtenidos en el análisis de los patrones de plomo

En el Grafico 8 se observa la recta de calibrado realizada con los datos de la Tabla 26.

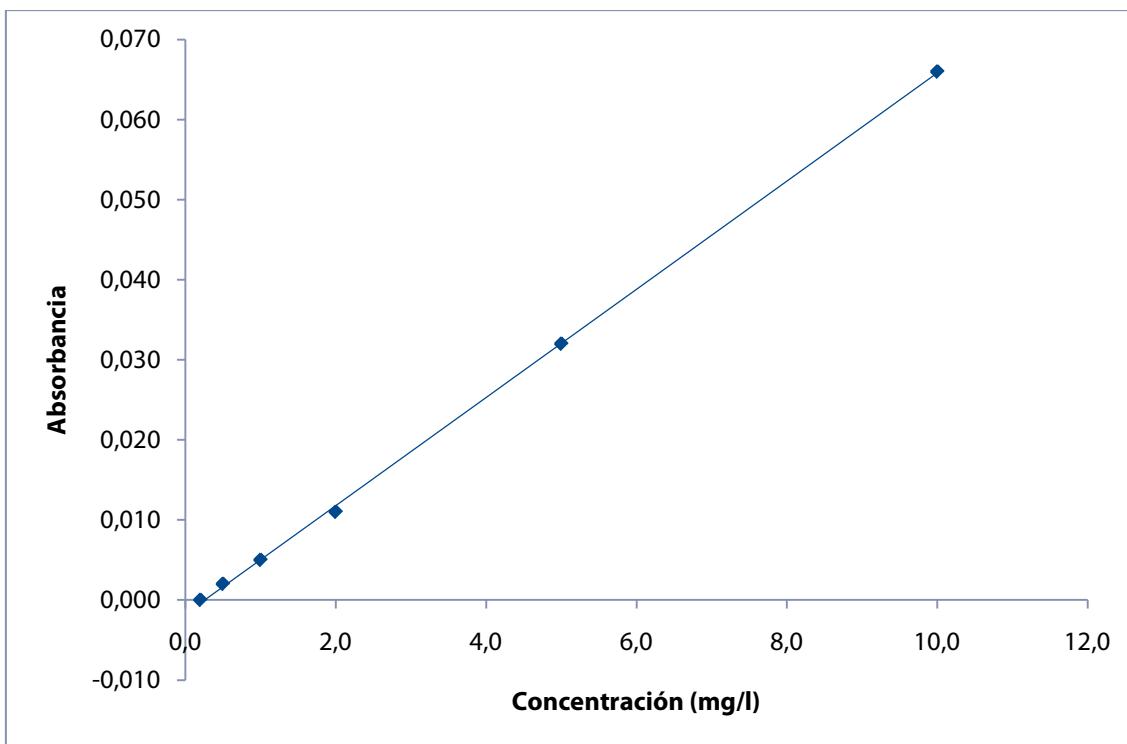


Grafico 8 Recta de calibrado del plomo

Valores de las muestras y resultados de concentración obtenidos

Al realizar el análisis de plomo por espectrofotometría de absorción atómica de todas las muestras de vino no se ha encontrado dicho metal en ninguna de ellas. Sin embargo no se puede asegurar que las muestras no contengan plomo. Se puede asegurar que la concentración de plomo que puedan contener las muestras se encuentra por debajo de los límites de detección del equipo. En la legislación europea(5), la concentración máxima de plomo en vino permitida es de 0,20 mg/kg. Por lo tanto es razonable que no se haya encontrado plomo en las muestras, ya que en el análisis realizado a los patrones en el presente proyecto no se han detectado valores de absorbancia por debajo de concentraciones de plomo de 0,2 mg/l.

Análisis de cadmio

Optimización del equipo

Los parámetros recomendados por el fabricante del equipo(4) y los valores óptimos encontrados experimentalmente se encuentran reflejados en la Tabla 27.

Parámetro	Recomendado	Óptimo
Intensidad (mA)	2	2
Anchura de rendija (nm)	0,7	0,7
Longitud de onda (nm)	228,8	227,6
Altura del mechero	5	8
Profundidad del mechero	8-9	8-9
Caudal de aire	35	40
Caudal de acetileno	15	10

Tabla 27 Valores recomendados y óptimos para analizar cadmio

Preparación de patrones y recta de calibrado

La concentración de los patrones elegida para el análisis de cadmio es superior a la indicada en el procedimiento oficial(5). Se ha necesitado una mayor concentración debido a que las bajas concentraciones indicadas en el procedimiento eran indetectables por el equipo utilizado para este análisis. Los valores de concentración seleccionados para el cadmio son: 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 1,5 y 2,0 mg/l.

La concentración máxima de cadmio permitida por ley en muestras de vino tinto es de 5 µg/l(6) (7). El límite de detección del equipo es del orden de mg/l(4), por lo tanto no se ha encontrado cadmio en las muestras. Para corroborarlo se han analizado diez muestras al azar y no se han detectado valores de absorbancia en ninguna de ellas. Por lo que se asume que las muestras cumplen los requisitos legales y contienen concentraciones de cadmio indetectables por el equipo utilizado en el presente proyecto.

Por este motivo no se han analizado los patrones de cadmio ni el resto de las muestras.

Análisis de sodio por emisión atómica

Optimización del equipo

Los valores numéricos de los parámetros que es necesario optimizar, aparecen plasmados en la Tabla 28.

Parámetro	Recomendado	Óptimo
Intensidad (mA)	6	6
Anchura de rendija (nm)	0,2	0,2
Longitud de onda (nm)	589,0	588,1
Altura del mechero	5	8
Profundidad del mechero	8-9	8-9
Caudal de aire	35	35
Caudal de acetileno	15	10

Tabla 28 Valores de los parámetros para analizar el sodio por emisión atómica

Preparación de patrones y recta de calibrado

Se ha realizado la medida de sodio por emisión debido a los elevados valores de CV y SD medidos en absorción. Con esta medida se pretende corroborar las concentraciones calculadas de sodio, y sean de este modo más fiables.

La preparación de los patrones se ha llevado a cabo según dictamina la normativa de la UE(5). Se ha modificado la concentración y se ha aumentado el número de patrones, pero sin salirse de la linealidad indicada en el manual del equipo(4). Se han elegido unas concentraciones de 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 y 1,0 mg/l para los patrones. Los resultados de absorbancia obtenidos se muestran en la Tabla 29.

Concentración mg/l	Absorbancia	CV	SD
0,0	0,006	95,72	0,0053
0,2	0,054	6,15	0,0033
0,4	0,121	4,47	0,0054
0,6	0,191	2,63	0,0045
0,8	0,273	2,33	0,0055
1,0	0,354	5,81	0,0206

Tabla 29 Valores de absorbancia, CV y SD obtenidos para los patrones de sodio por emisión

A continuación en el Gráfico 9 se muestran la representación de los datos absorbancia frente a concentración de los patrones de sodio preparados anteriormente.

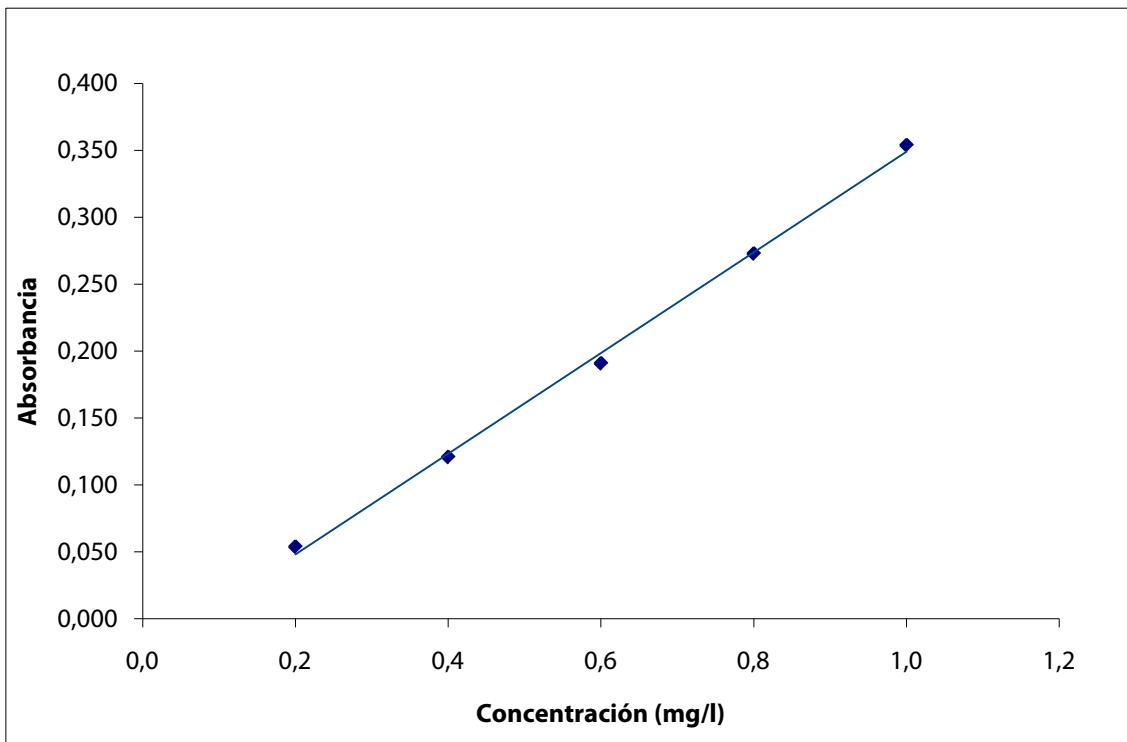


Gráfico 9 Recta de calibrado del sodio por emisión

Valores de las muestras y resultados de concentración obtenidos

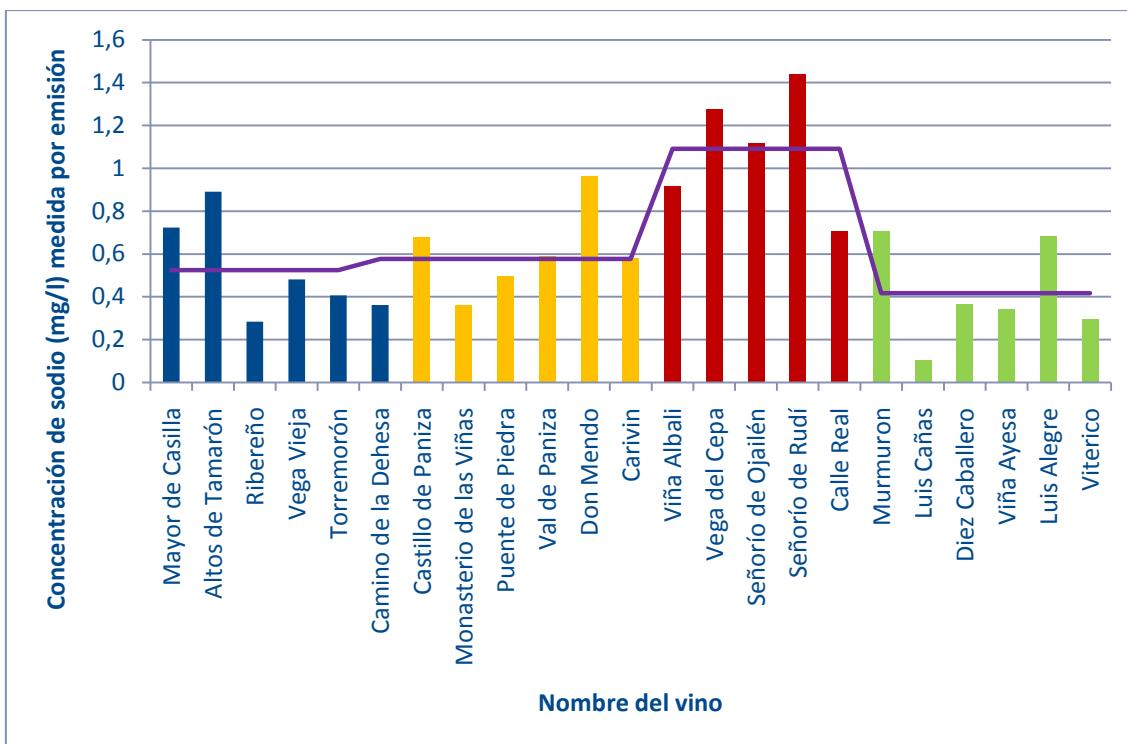
Los valores recogidos en el análisis de sodio por emisión atómica aparecen resumidos en la Tabla 30

	Absorbancia	CV	SD	Concentración (mg/l)
1	0,245	1,83	0,0047	0,723404
2	0,308	2,00	0,0061	0,890957
3	0,080	4,80	0,0039	0,284574
4	0,154	5,77	0,0089	0,481383
5	0,126	7,39	0,0093	0,406915
6	0,109	5,43	0,0059	0,361702
7	0,228	4,78	0,0109	0,678191
8	0,109	10,85	0,0118	0,361702
9	0,160	2,20	0,0035	0,497340
10	0,195	3,79	0,0074	0,590426
11	0,335	1,94	0,0065	0,962766
12	0,192	2,23	0,0043	0,582447
13*	0,111	2,95	0,0033	0,917553
14*	0,165	4,23	0,0070	1,276596
15*	0,141	5,08	0,0072	1,117021
16*	0,190	3,47	0,0066	1,442819
17	0,238	3,09	0,0074	0,704787
18	0,239	2,11	0,0051	0,707447
19	0,012	6,17	0,0073	0,103191
20	0,111	5,19	0,0058	0,367021
21	0,103	7,07	0,0073	0,345745
22	0,230	2,74	0,0061	0,683511
23	0,084	10,67	0,0090	0,295213

*Las muestras 13, 14, 15, y 16 fueron diluidas con agua destilada en una proporción 10:25.

Tabla 30 Valores obtenidos para el sodio por emisión

Aquí en el Histograma 8 se muestra las concentraciones de sodio medido por emisión atómica de las muestras y la media de las denominaciones a las que corresponde cada una de las muestras.



Histograma 8 Sodio medido por emisión en las muestras y media de las denominaciones

ANÁLISIS DE COMPUESTOS FENÓLICOS

Se ha utilizado el método de Skogerson-Boulton(8), un método rápido que no necesita tratamiento de muestra, produciendo múltiples parámetros simultáneamente por los que quedan identificados los compuestos fenólicos.

Consiste en la medida del espectro ultravioleta-visible comprendido entre los 230 y los 900 nanómetros.

Previamente es necesario medir el pH y la temperatura de cada una de las muestras.

Finalmente, conociendo estos datos, mediante un modelo matemático se obtienen los valores de los componentes fenólicos, en concreto se encuentran antocianos, taninos, pigmentos poliméricos (de cadena corta, de cadena larga y totales), fenoles no taninos y fenoles totales.

Instrumentación

- Espectrofotómetro UV – visible: Unicam Helios.
- pH – metro: Jenway 3020.

Material

- Cubeta de cuarzo de paso óptico 2 mm.
- Micropipeta.
- Vaso de precipitados de 250 ml
- Agitador magnético.

Reactivos

- Agua desionizada.
- Disoluciones de calibración del pH-metro.

Medida del pH

Procedimiento

Primeramente se ha calibrado el pH-metro con las disoluciones patrón de pH 4 y 7.

A continuación se sumergen las sondas de pH y temperatura en cada una de las muestras. Al estabilizarse las medidas se toma nota del valor correspondiente. Las muestras han de estar en suave agitación. Los resultados se agrupan en la Tabla 31

	pH	Temperatura (°C)
1	3,67	24,5
2	3,70	24,0
3	3,82	24,3
4	3,61	24,4
5	3,78	24,0
6	3,66	24,4
7	3,44	23,9
8	3,60	23,8
9	3,44	23,6
10	3,50	23,6
11	3,56	23,8
12	3,49	24,0
13	3,69	24,2
14	3,55	23,2
15	3,58	23,4
16	3,55	24,1
17	3,53	23,6
18	3,72	24,5
19	3,73	24,2
20	3,70	24,1
21	3,76	24,5
22	3,78	24,3
23	3,81	24,7

Tabla 31 Medidas de pH y temperatura

Determinación del espectro

En primer lugar se enciende el equipo, y se abre el programa *Aurora Scan*, éste es el software desde el cual se controla el espectrómetro. Se introducen los valores inicial y final de longitud de onda (230 – 900 nanómetros) a intervalos de 1 nanómetro. En el modo de medida se selecciona absorbancia.

A continuación es necesario obtener la línea base, que será restada a los demás espectros obtenidos como absorbancia residual. Para ello se llena la cubeta con agua destilada, y se pulsa la tecla *Baseline*.

Para obtener los espectros de las muestras de vino se llena la cubeta con el vino correspondiente, debidamente homogeneizada con el propio vino y se pulsa la tecla *Run*.

Los resultados se exportan a una hoja Excel y mediante un análisis de regresión por mínimos cuadrados se obtienen los valores de los siguientes componentes fenólicos:

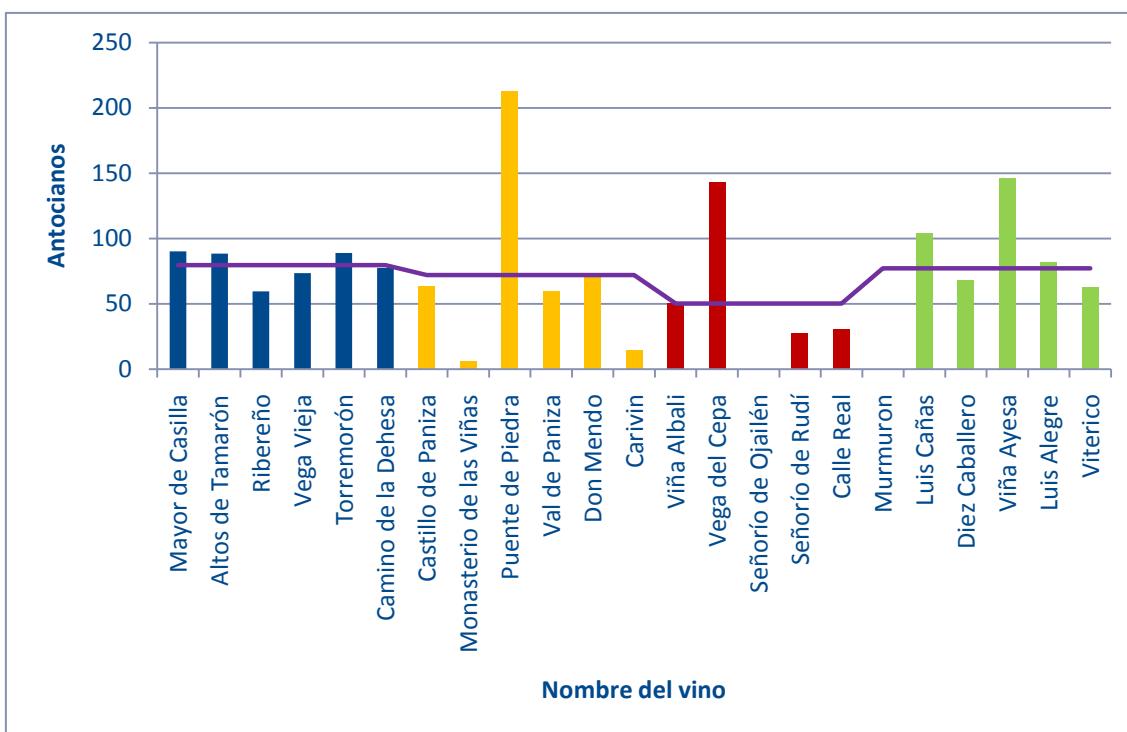
- Antocianos (mg/l equivalente de malvidin 3-oxo-glucóxido)
- Taninos (mg/l equivalente de catequina)
- Pigmentos poliméricos (unidades de absorbancia a 520 nanómetros. A_{520})
- Pigmentos poliméricos de cadena corta (A_{520})
- Pigmentos poliméricos de cadena larga (A_{520})
- Fenoles no taninos (mg/l equivalente de catequina)
- Fenoles totales reactivos con hierro (mg/l equivalente de catequina), a los que se les denomina fenoles totales.

Han aparecido valores negativos debido al método matemático. Puesto que una concentración negativa no tiene ningún sentido se han considerado esos valores negativos como 0 para realizar los cálculos, asumiendo el error de éste método aproximado. En la Tabla 32 aparecen dichos valores corregidos.

	Antocianos	Taninos	Fenoles totales	Pigmentos poliméricos	Pigmentos poliméricos de cadena corta	Pigmentos poliméricos de cadena larga	Fenoles no taninos
1	90,15	52,77	322,27	2,61	1,71	0,90	302,94
2	88,47	56,08	320,80	2,43	1,52	0,92	300,65
3	59,60	65,55	326,11	3,27	2,05	1,22	332,28
4	73,52	116,60	400,54	3,78	2,16	1,62	336,26
5	89,03	43,23	327,51	2,33	1,53	0,81	309,51
6	77,47	1,56	237,12	2,25	1,63	0,62	238,12
7	63,44	30,45	325,04	2,76	1,94	0,82	328,55
8	6,08	93,57	370,54	3,81	2,41	1,40	356,40
9	212,43	42,55	395,24	2,16	1,54	0,62	368,53
10	59,32	82,45	374,77	3,57	2,27	1,30	359,46
11	71,39	34,08	324,31	2,76	1,91	0,85	330,50
12	14,79	29,97	285,87	3,33	2,24	1,08	303,57
13	50,13	104,39	410,54	2,89	1,76	1,13	360,73
14	142,89	55,08	369,24	2,37	1,60	0,77	344,71
15	0,00	12,90	261,70	2,78	1,98	0,80	275,46
16	27,59	17,43	296,97	2,37	1,66	0,71	309,33
17	30,36	0,00	267,30	2,28	1,69	0,59	293,72
18	0,00	139,23	362,79	4,45	2,44	2,01	345,15
19	103,78	24,79	312,26	2,18	1,46	0,72	331,00
20	67,77	57,42	310,69	3,02	1,97	1,05	303,48
21	146,31	95,89	419,41	2,66	1,60	1,06	374,39
22	81,69	33,30	302,59	2,39	1,63	0,76	308,19
23	62,84	47,25	320,20	2,99	1,90	1,09	332,60

Tabla 32 Concentración de compuestos fenólicos

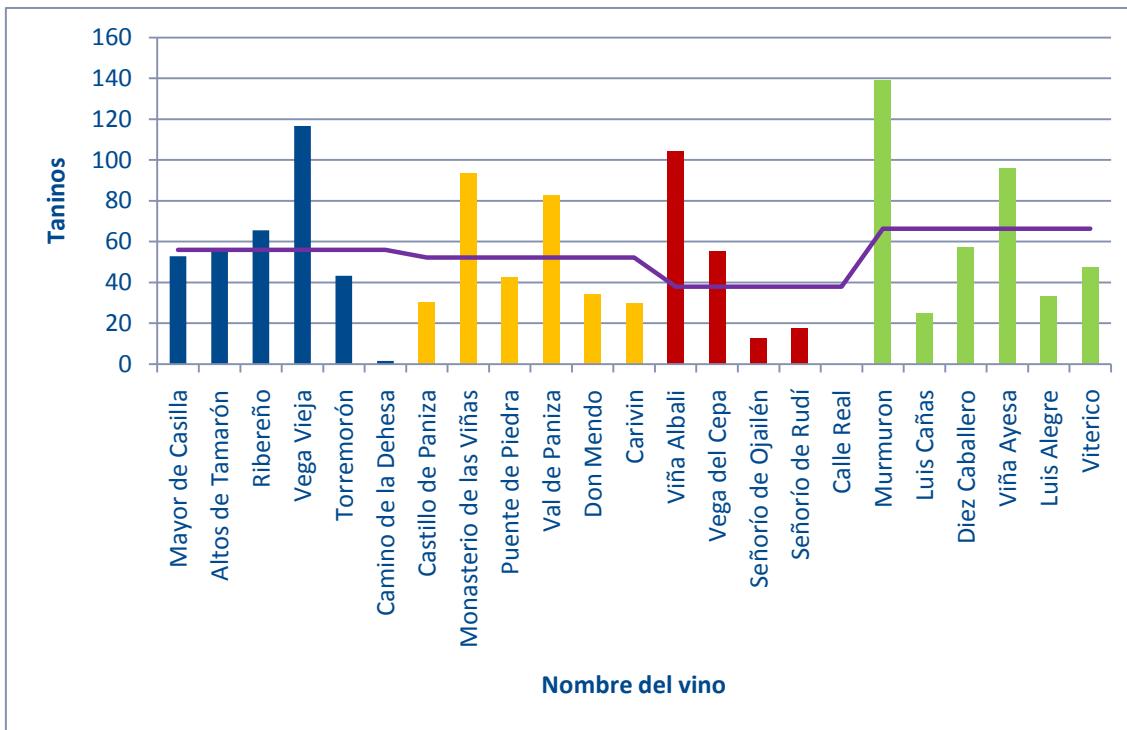
En el Histograma 9 se observa la cantidad de antocianos de los vinos analizados y la media de cada denominación.



Histograma 9 Cantidad de antocianos presentes en las muestras y media de cada denominación

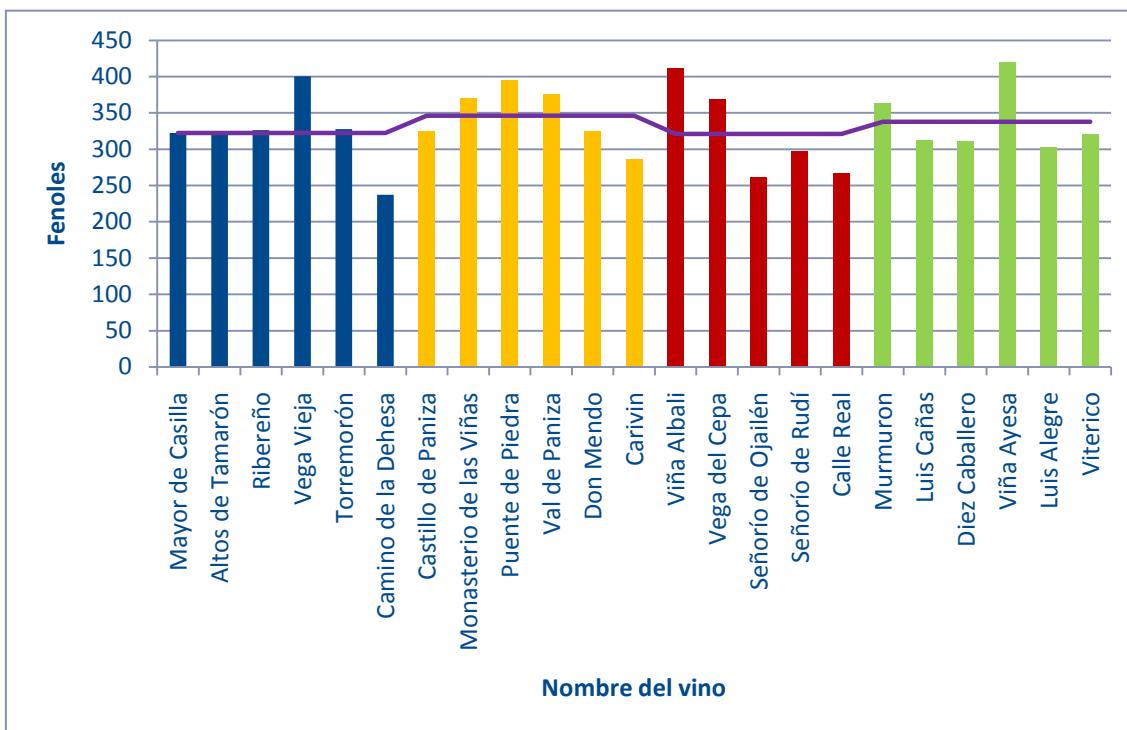
Caracterización de vinos por su contenido en iones metálicos y componentes fenólicos

En el Histograma 10 se visualizan los taninos de las muestras y la media calculada de cada denominación.



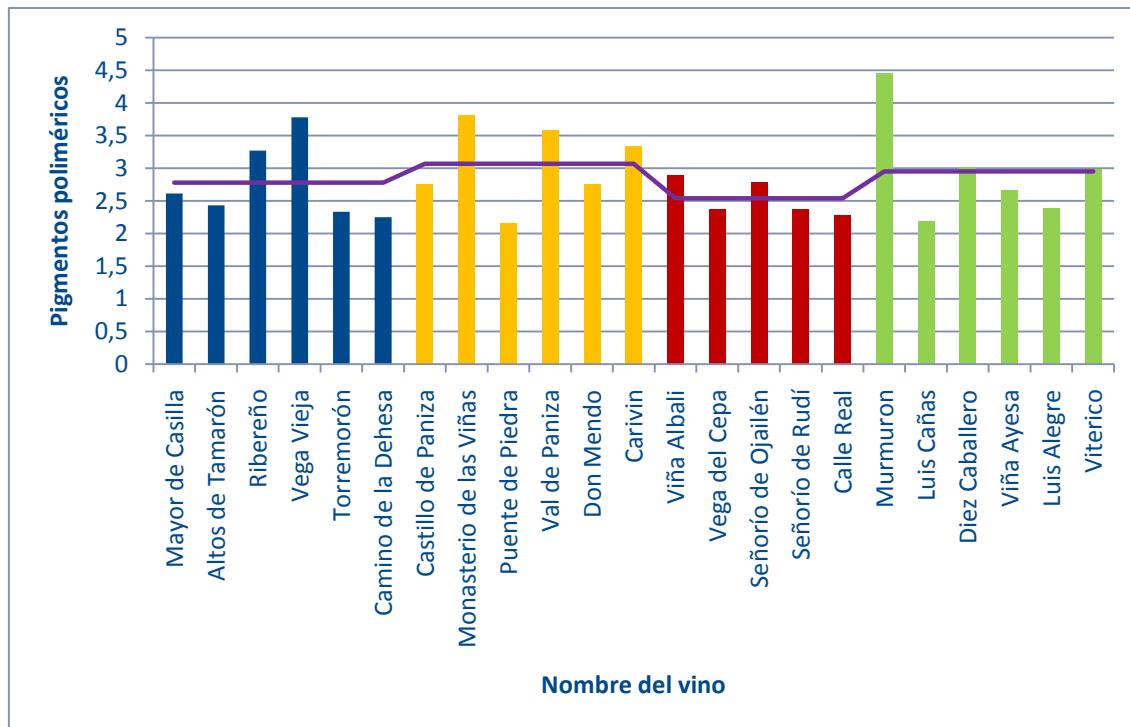
Histograma 10 Taninos encontrados en las muestras y nivel medio de éstos.

En el Histograma 11 se observan los fenoles de cada vino y la media de las denominaciones.



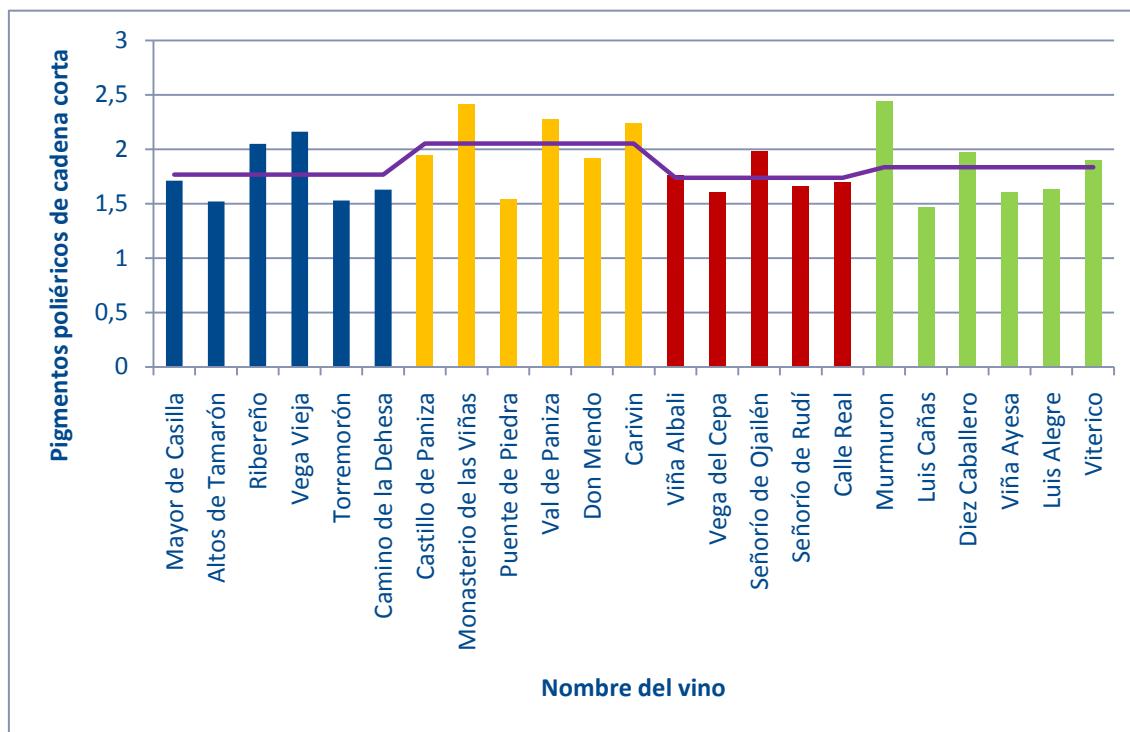
Histograma 11 Cantidad de fenoles en cada muestra y media de cada denominación

Se muestran en el Histograma 12 el nivel total de pigmentos poliméricos en cada muestra y media de cada una de las cuatro denominaciones estudiadas.



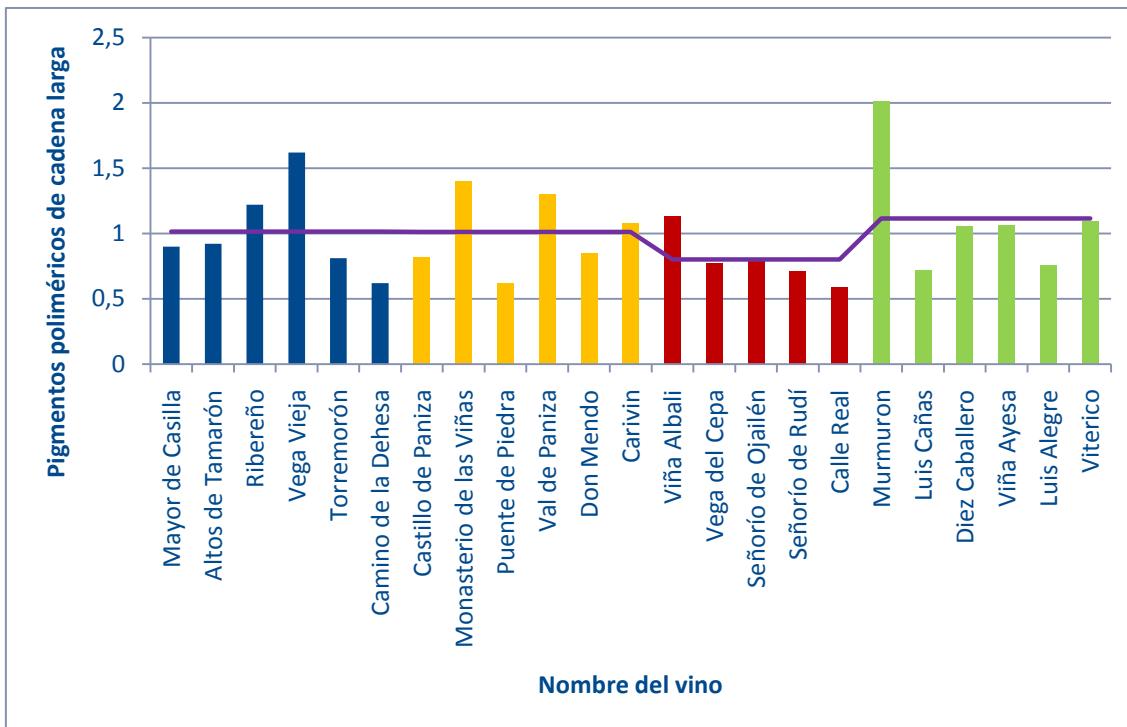
Histograma 12 Pigmentos poliméricos de las muestras y media perteneciente a cada denominación

En el Histograma 13 los valores que se observan son los de pigmentos poliméricos de cadena corta y la media de éstos de cada denominación.



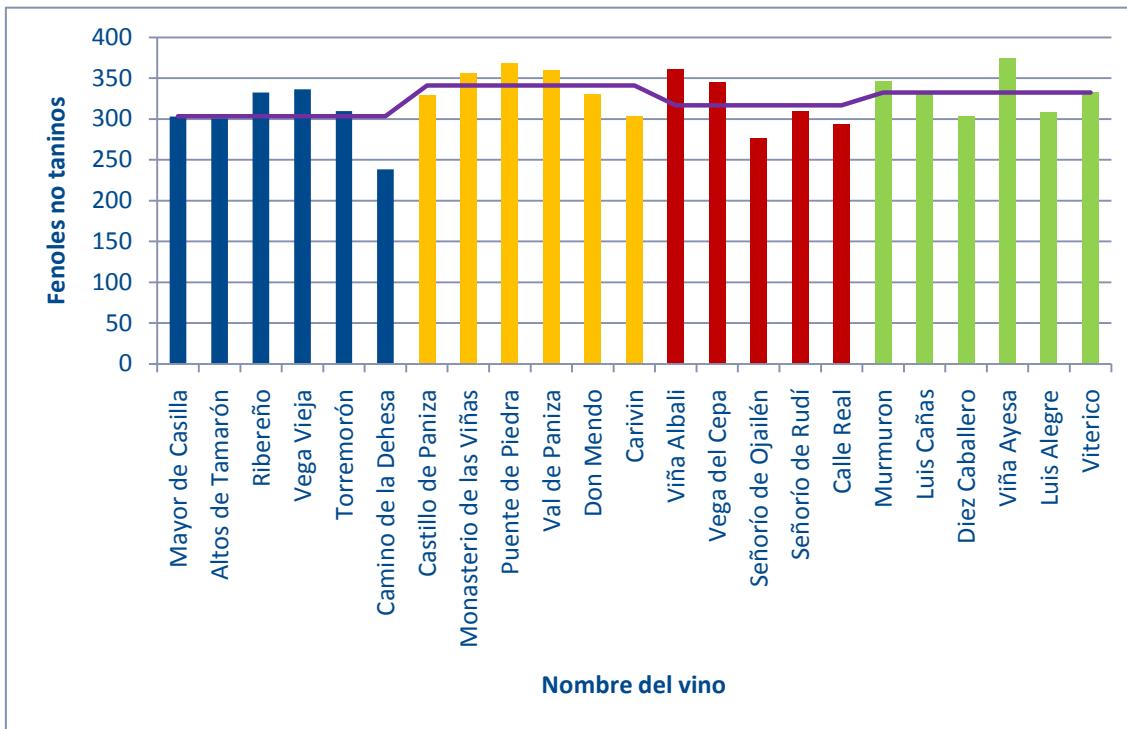
Histograma 13 Pigmentos poliméricos de cadena corta en la muestras y promedio de cada denominación

En el Histograma 14 se representan los valores de pigmentos poliméricos de cadena larga y sus medias correspondientes de cada denominación.



Histograma 14 Pigmentos poliméricos de cadena larga y media de las denominaciones

En el Histograma 15 se ven los niveles de fenoles no taninos existentes en las muestras de vinos y las media de cada denominación.



Histograma 15 Concentración de fenoles no taninos en las muestras y media de las denominaciones

ESTUDIO ESTADÍSTICO

El objeto del presente proyecto era, como ya se mencionó anteriormente en el apartado Objetivos, la caracterización geográfica de las muestras de vino tinto. Sin embargo es sustancialmente imposible realizar dicha caracterización solamente con los datos obtenidos experimentalmente, por lo tanto ha sido necesario hacer un tratamiento de los resultados obtenidos. Mediante un estudio estadístico con el programa informático *Statgraphics Plus 5.1*, se realizó una clasificación de las muestras analizadas. Como se esperaba, las muestras han aparecido divididas en cuatro grupos diferenciados, cada uno de ellos correspondiente a cada denominación de origen.

Análisis clúster entre las variables analizadas

En primer lugar se ha realizado un análisis clúster, mediante este análisis se intenta determinar si existe relación entre las variables analizadas experimentalmente (9). Éste proporciona un gráfico denominado dendograma. En este gráfico, el eje horizontal recoge las variables y el eje vertical distancia. Cuanta menor sea la distancia entre las variables, mayor será la relación entre ellas.

En todos los casos expuestos a continuación, el método de análisis que se ha utilizado ha sido método Ward, Euclíadiano cuadrado, debido a que ha sido el que mostraba unos resultados más aclaratorios y satisfactorios.

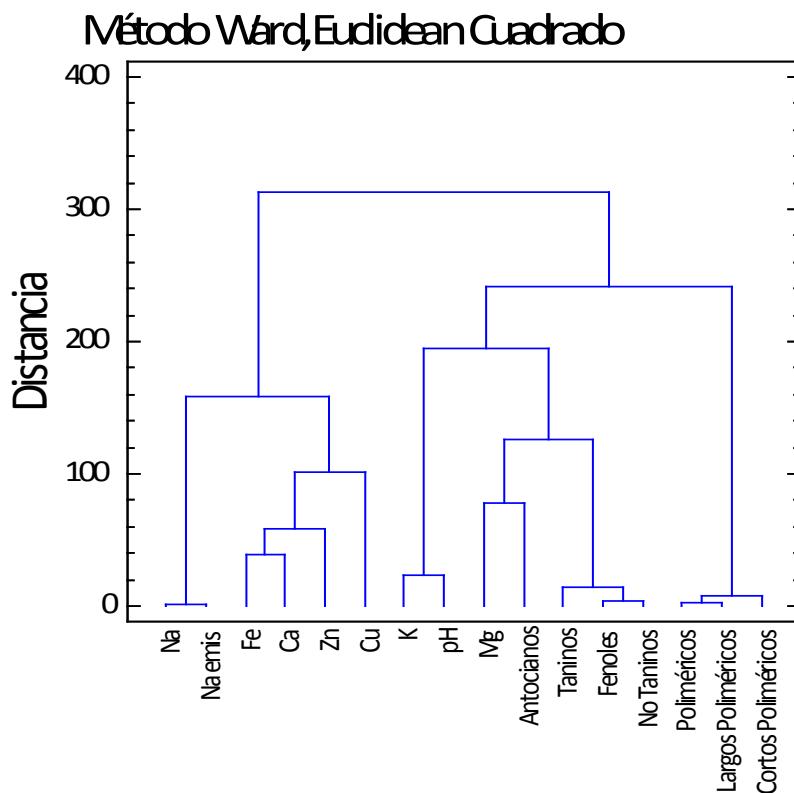


Ilustración 9 Dendrograma de todos los parámetros analizados experimentalmente

Como se puede observar en la Ilustración 9, los iones metálicos y los componentes fenólicos aparecen diferenciados entre sí, exceptuando una relación entre la concentración de potasio y el pH de las muestras, además de la relación entre antocianos y la concentración de magnesio. No se han encontrado razones ni argumentos que puedan explicar estas dos correlaciones.

Por otra parte, como era previsible, la distancia entre el sodio analizado por absorción y por emisión es prácticamente nula, se puede considerar que es la misma variable. Por estas razones en los siguientes dendogramas se han analizado los dos grandes grupos de variables por separado. Primeramente se ha procedido al análisis del grupo formado por los iones metálicos.

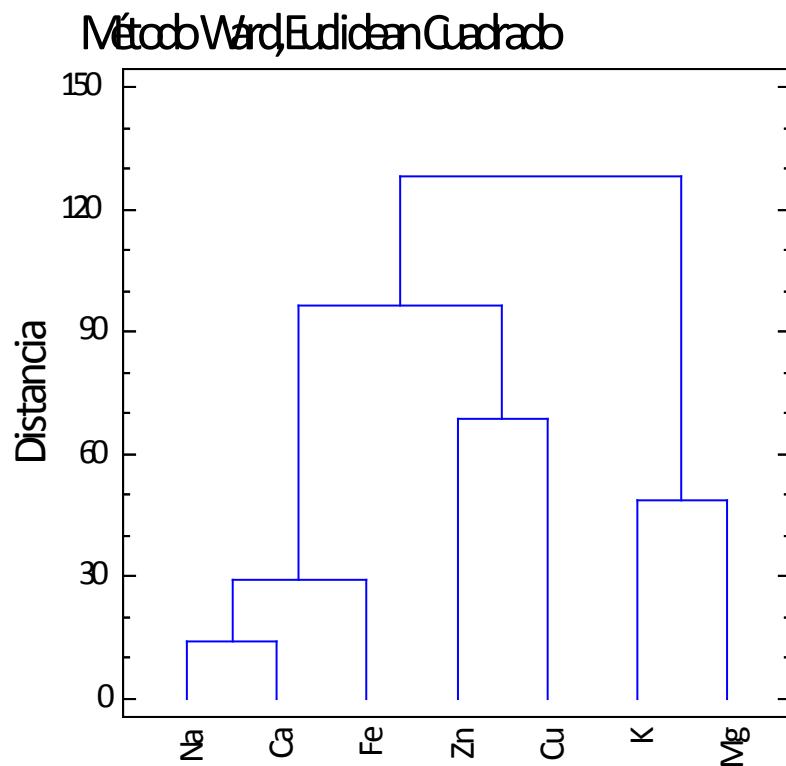


Ilustración 10 Dendograma correspondiente a la concentración de iones metálicos encontrada

En la Ilustración 10 se observa como existe una fuerte relación entre sodio y calcio, relacionados a su vez, pero en menor medida con el hierro. Otro grupo de variables que aparentemente podrían ir ligadas son el zinc y el cobre. Por último cabe destacar la relación existente entre potasio y magnesio.

Por las interacciones entre variables mostradas en el dendograma correspondiente a la Ilustración 10 se ha realizado otro análisis clúster reduciendo el número de variables como se muestra en la Ilustración 11.

Método Ward, Euclidean Cuadrado

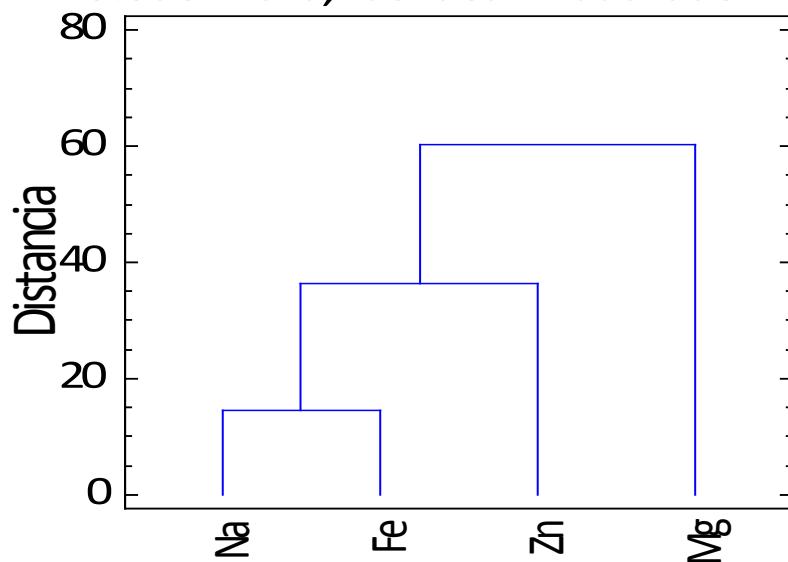


Ilustración 11 Análisis clúster de los iones de sodio, hierro, zinc y magnesio

Visto el análisis de la Ilustración 11 se observa relación entre hierro y sodio. Por esta razón en la Ilustración 12 se muestra otro análisis clúster eliminando el hierro como variable debido a su relación con el sodio.

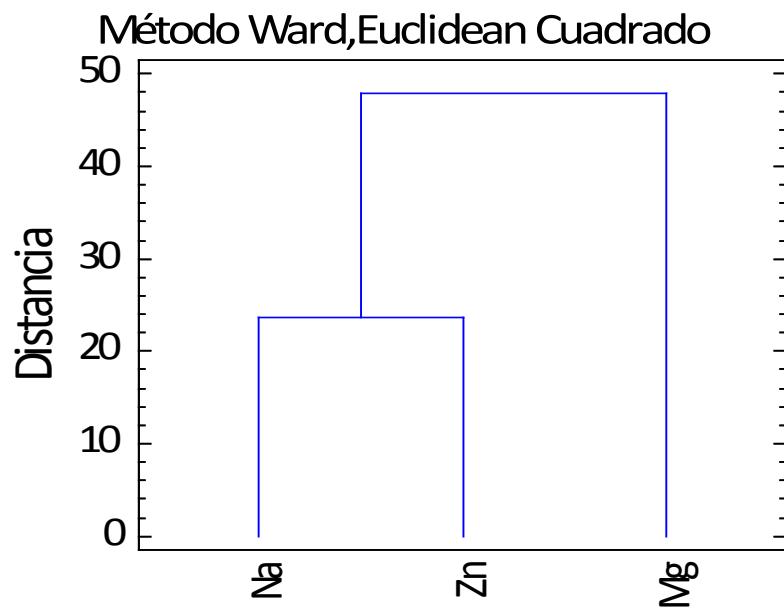


Ilustración 12 Dendograma de los iones metálicos más independientes entre sí

En la Ilustración 12 se ha reducido el número de variables analizadas. De ocho análisis realizados en el laboratorio, se ha reducido el número a tres.

El segundo grupo de variables que se mostraba en la Ilustración 9 es el formado por los componentes fenólicos.

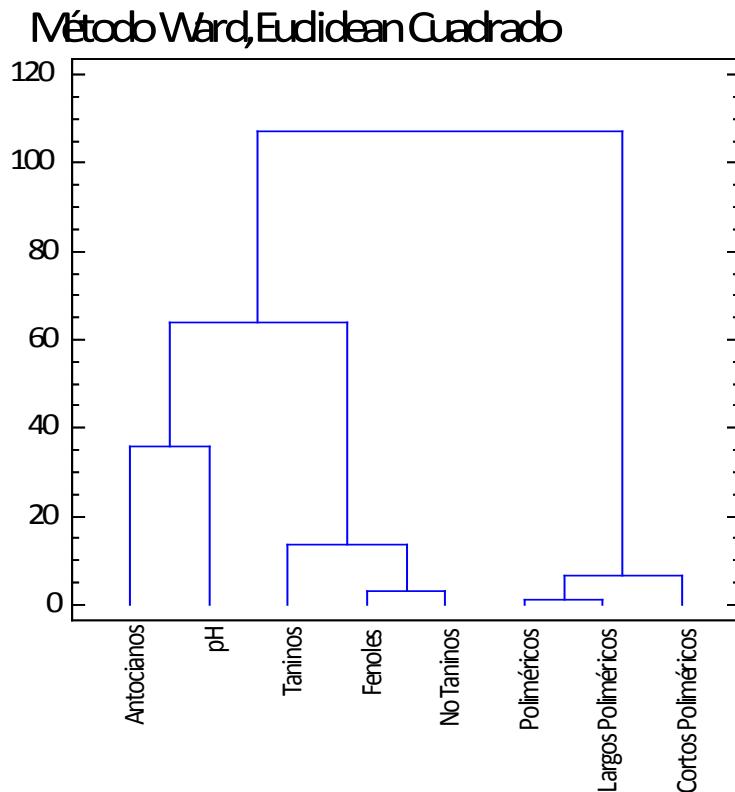


Ilustración 13 Dendograma de los compuestos fenólicos analizados en las muestras

Se puede visualizar en la Ilustración 13 tres grupos de compuestos fenólicos, en dos de las agrupaciones los componentes analizados son muy afines entre sí. Por una parte son muy afines entre sí los pigmentos poliméricos, pigmentos poliméricos de cadena larga y pigmentos poliméricos de cadena corta. El otro grupo de variables con poca distancia en el análisis clúster son fenoles, fenoles no taninos y taninos. Antocianos y pH forman el tercer grupo diferenciado pero su semejanza entre ellos es menor.

Se ha elegido una variable representativa de cada uno de estos grupos excepto del grupo de fenoles no taninos, fenoles y taninos que se han escogido estas dos últimas. Se ha realizado un análisis clúster con ellas. El dendrograma obtenido se muestra en la Ilustración

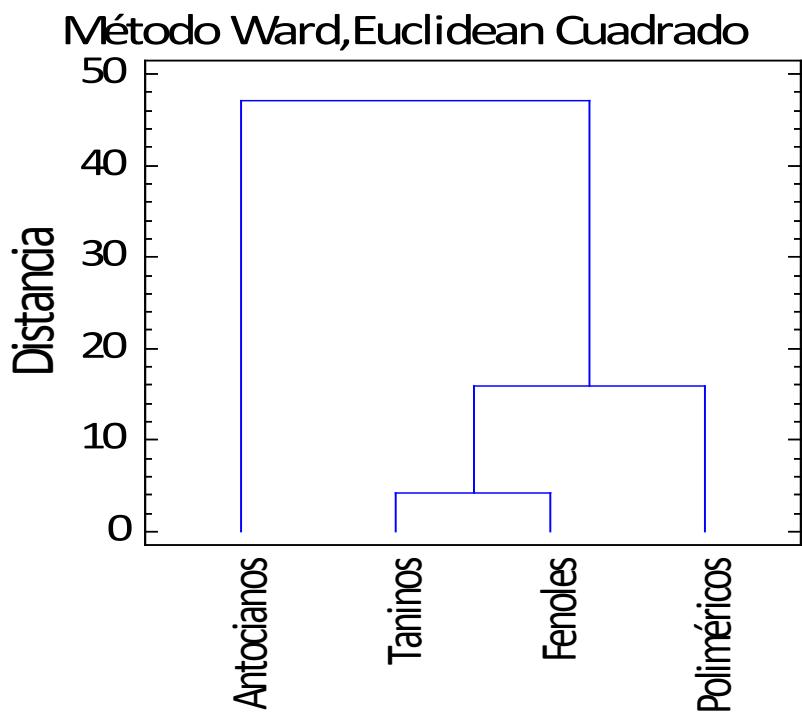


Ilustración 14 Componentes fenólicos poco relacionados entre sí

Análisis factorial discriminante

El análisis factorial discriminante es una técnica matemática orientada a encontrar las funciones, o combinaciones lineales de las variables originales que mejor separan o diferencian grupos homogéneos dentro del total de una población (10) (11).

Adaptando la explicación al presente proyecto se puede decir que se ha utilizado el análisis discriminante para encontrar grupos de vinos similares dentro de todas las muestras analizadas, y a su vez, que estos grupos estén diferenciados entre sí.

En primer lugar se ha realizado un análisis factorial discriminante usando como variables de origen la concentración de iones metálicos obtenida experimentalmente. Como se muestra en el siguiente gráfico.

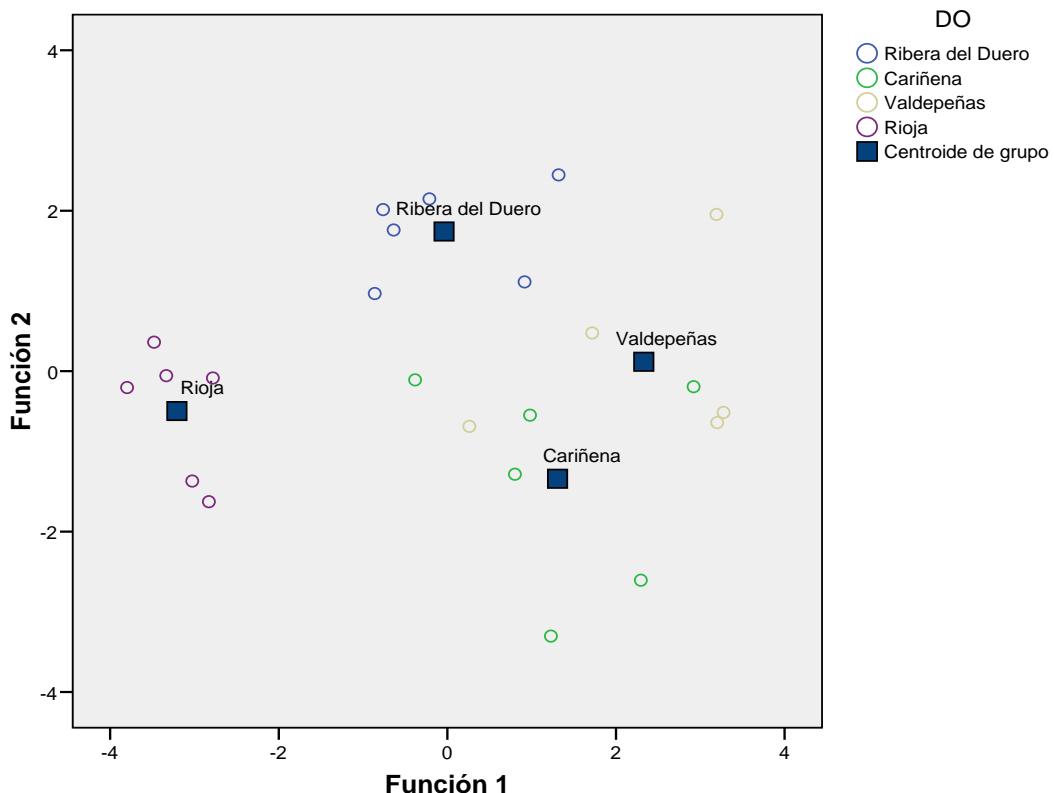


Ilustración 15 Gráfico de funciones discriminantes con iones metálicos como variables de origen

La Ilustración 15 muestra como no es posible hacer una clasificación fiable partiendo únicamente de los iones metálicos como variables de origen, ya que en gráfico los puntos, que corresponden a las muestras aparecen muy dispersos. Se observa cómo no forman agrupaciones definidas, por lo tanto no se puede hacer una clasificación con un mínimo de garantía de acierto usando solo iones metálicos.

A continuación, en la Tabla 33 se resumen los resultados del análisis discriminante de los iones metálicos.

		Grupo de pertenencia pronosticado				Total
		Ribera del Duero	Valdepeñas	Cariñena	Rioja	
Recuento	Ribera del Duero	6	0	0	0	6
	Cariñena	1	4	1	0	6
	Valdepeñas	0	0	5	0	5
	Rioja	0	0	0	6	6
%	Ribera del Duero	100,0	,0	,0	,0	100,0
	Cariñena	16,7	66,7	16,7	,0	100,0
	Valdepeñas	,0	,0	100,0	,0	100,0
	Rioja	,0	,0	,0	100,0	100,0

Tabla 33 Resumen del análisis discriminante usando como variables los iones metálicos

En el siguiente análisis discriminante se han usado como variables los componentes fenólicos. En la Ilustración 16 se puede observar el gráfico discriminante.

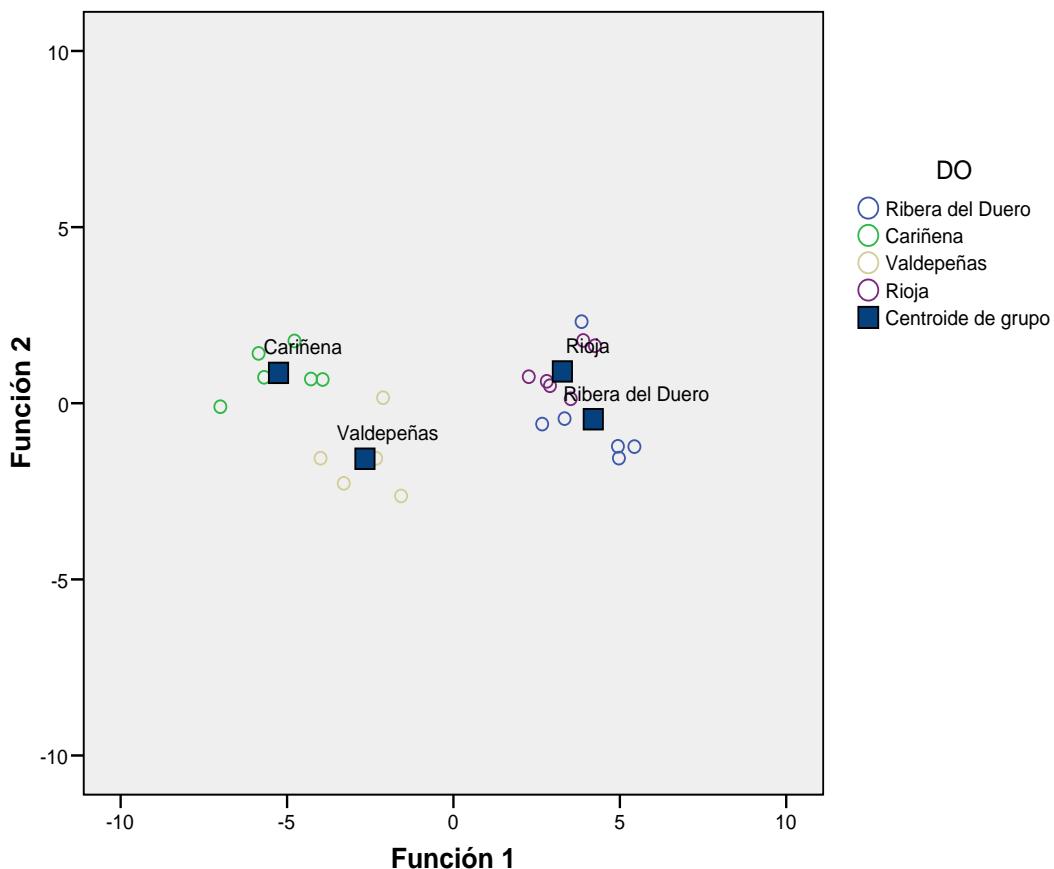


Ilustración 16 Análisis factorial discriminante usando como variables los componentes fenólicos

En la Ilustración 16 se puede observar una mejor distribución de las muestras en los cuatro grupos que corresponden a las cuatro diferentes denominaciones de origen. En el caso de las muestras de las denominaciones de origen Cariñena y Valdepeñas se observa una mayor semejanza entre sus muestras que en el caso de las denominaciones de origen Rioja y Ribera del Duero. Incluso se puede observar como una de las muestras de la denominación Ribera del Duero aparece cercana a las muestras pertenecientes a las de la denominación de origen Rioja. Por lo tanto partiendo de los componentes fenólicos como variables de origen tampoco podemos aclarar cuál es la procedencia del vino.

Se puede observar en la Tabla 34 el resultado numérico usando como herramienta de clasificación los componentes fenólicos. Ésta es fiable en un 87,5 de los casos. En discrepancia con estudios anteriores (2) en los que la clasificación con estas mismas variables aparecía fiable al 100%. Una de las razones que pueden explicar esta discordancia es que en

en el presente proyecto las muestras son muy similares entre sí, todas de la misma añada, y prácticamente del mismo tipo de uva, mayoritariamente tempranillo, excepto en la denominación de origen Cariñena. Y en otros estudios (2) las muestras tienen mucha variabilidad, atendiendo al tipo de uva, el año de cosecha y el sistema de crianza.

		Grupo de pertenencia pronosticado				Total
		Ribera del Duero	Valdepeñas	Cariñena	Rioja	
Recuento	Ribera del Duero	5	0	0	1	6
	Cariñena	0	6	0	0	6
	Valdepeñas	0	0	5	0	5
	Rioja	0	0	0	6	6
%	Ribera del Duero	83,3	,0	,0	16,7	100,0
	Cariñena	,0	100,0	,0	,0	100,0
	Valdepeñas	,0	,0	100,0	,0	100,0
	Rioja	,0	,0	,0	100,0	100,0

Tabla 34 Resultados de la clasificación discriminante usando como variables componentes fenólicos

Para realizar el último análisis factorial se han usado como variables originales todos los datos analizados experimentalmente, tanto la concentración de los iones metálicos como los componentes fenólicos. En la Ilustración 17 se observa el análisis.

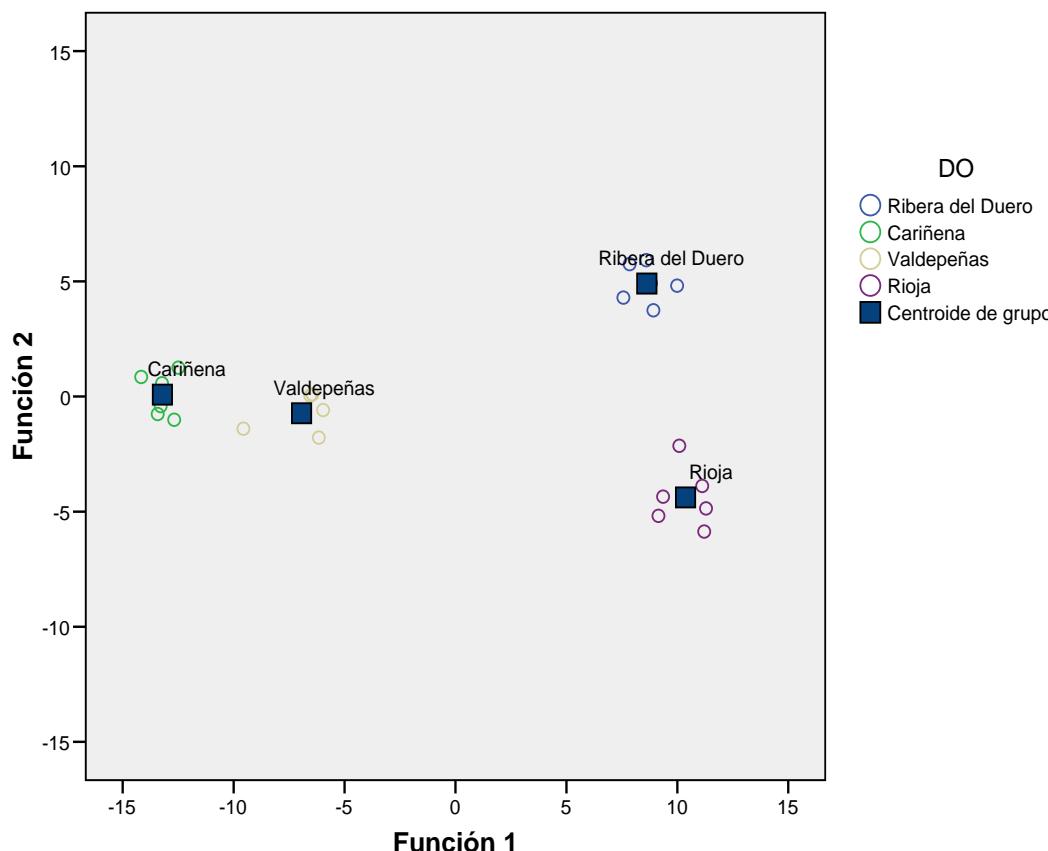


Ilustración 17 Gráfico de funciones discriminantes usando iones metálicos y componentes fenólicos

Se puede visualizar en la Ilustración 17 un gráfico de funciones discriminantes donde aparecen claramente diferenciadas todas las muestras de cada denominación de origen. A su vez, todas las muestras dentro de cada denominación han aparecido muy cercanas unas de otras. En este caso si se puede caracterizar una muestra conociendo los parámetros analíticos que se han analizado en el presente proyecto.

En la Tabla 35, se plasman los resultados del análisis discriminante usando todas las variables para realizar el análisis discriminante. La clasificación es fiable para el 100 de los casos.

		Grupo de pertenencia pronosticado				Total
		Ribera del Duero	Valdepeñas	Cariñena	Rioja	
Recuento	Ribera del Duero	6	0	0	0	6
	Cariñena	0	6	0	0	6
	Valdepeñas	0	0	5	0	5
	Rioja	0	0	0	6	6
%	Ribera del Duero	100,0	,0	,0	,0	100,0
	Cariñena	,0	100,0	,0	,0	100,0
	Valdepeñas	,0	,0	100,0	,0	100,0
	Rioja	,0	,0	,0	100,0	100,0

Tabla 35 Clasificación numérica con todas las variables como herramienta para el análisis

CONCLUSIONES

Como primera conclusión, se puede afirmar que a partir del método de Skogerson-Boulton se puede conocer de manera aproximada las concentraciones de algunos compuestos fenólicos.

Por otra parte, como se ha mostrado en los análisis clúster, es necesario destacar cómo se han agrupado las variables estudiadas en dos grupos claramente diferenciados como se ha mostrado en la Ilustración 9. Por un lado los componentes fenólicos y por otra parte los iones metálicos. A pesar de esa satisfactoria clasificación, han aparecido dos similitudes entre ión metálico y componente fenólico cuya relación no es obvia:

- El emparejamiento entre potasio y pH: Tal y como pone de manifiesto Ernesto Franco (12), la acidez en los mostos y en los vinos, básicamente depende de las concentraciones de ácido tartárico y de potasio presentes en el medio; por tanto todos los factores que afecten a la concentración de estos dos parámetros influirán en el pH y acidez de los vinos.
- La pareja formada por magnesio y antocianos: en este caso, al tratarse el magnesio de una especie ácida, puede reducir el pH y, consecuentemente, reducir la pigmentación (según el trabajo de Álvaro Peña (12), se denomina "efecto de co-pigmentación").

En la Ilustración 10, donde se muestra el análisis clúster realizado aislando los iones metálicos, se ha comprobado la existencia de gran afinidad entre el sodio y el calcio, dos metales de los grupos 1 y 2, alcalinos y alcalinotérreos, con propiedades similares entre sí. Al igual que en estos dos, se ha encontrado cierta similitud o correlación entre cobre y zinc, metales estos de transición, del mismo periodo, grupos consecutivos y masa atómica muy parecida. Sin embargo el hierro, que también es un metal de transición y del mismo periodo, ha aparecido como una variable más cercana al sodio y al calcio, característica para la cual no se ha encontrado una explicación verosímil. El tercer grupo de metales es el formado por otros dos metales de transición, en este caso el potasio y el magnesio. Al analizar los componentes fenólicos sin los iones metálicos como se ha mostrado en la Ilustración 13, las variables han aparecido agrupadas en tres conjuntos, el primer conjunto, el de los pigmentos poliméricos, el segundo grupo que recoge los taninos y fenoles y el tercero que está el formado por antocianos y pH que están relacionados como muestran estudios anteriores(9).

Se puede concluir como último punto que no ha sido posible realizar una caracterización aceptable en torno a la procedencia de las muestras tomando como variables

únicamente iones metálicos (como muestran los trabajos de Fernández (13) y de Frías (1)), debido a que las muestras de diferentes regiones aparecen mezcladas entre sí. La caracterización ha resultado más precisa usando como variables de estudio los componentes fenólicos. Por último uniendo concentración de iones metálicos y componentes fenólicos la caracterización ha resultado totalmente precisa y fiable.

En pocas palabras, al igual que en otros trabajos previamente publicados (10), si se tiene una muestra de vino tinto de procedencia desconocida perteneciente, no obstante, a alguna de las cuatro denominaciones de origen citadas en el presente proyecto, es posible asegurar con certeza a cuál de las denominaciones pertenece analizando su contenido en algunos iones metálicos y componentes fenólicos.

BIBLIOGRAFÍA

1. *Classification of commercial wines from the Canary Islands (Spain) by chemometric techniques using metellic contents.* **Frías, Sergio, y otros.** Amsterdam : Talanta, 2003, Vol. 59. 0039-9140.
2. **Aznar Arcega, Lidia.** *Determinación rápida de componentes fenólicos en vinos tintos de Aragón.* Departamento de Química Analítica, EUITI. Zaragoza : Universidad de Zaragoza, 2008. PFC.
3. **Peña-Neria, Álvaro.** Composición fenólica de uvas y vinos. Aspectos genéricos. *Grupo de Investigación Enológica (GIE).* [En línea] Noviembre de 2003. <http://www.agronomia.uchile.cl/extencion/serviciosyproductos/gie/pdf/Alvaro%20Pe%F1a/Composici%F3n%20fen%F3lica%20de%20uvas%20y%20vinos.pdf>.
4. **Perkin-Elmer.** *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry.* Enero 1982.
5. Reglamento CE nº 1881-2006 de la Comisión, del 19 de diciembre de 2006, por el que se fija el contenido máximo de algunos contaminantes en los productos alimenticios. Bruselas : UE, 2006.
6. *Los vinos navarros gozan de buena salud.* **Ordóñez, Anabel, y otros.** Villana : Agraria Navarra, 2008, Vols. Enero - Febrero.
7. **Ribereau-Gayon, Pascal, y otros.** *Tratado de Enología. Quimica del vino. Estabilizacion y tratamientos.* 1ª. Buenos Aires : Hemisferio Sur, 2003. 9789505045716.
8. *Rapid Determination of Phenolic Components in Red Wines from UV-Visible Spectra and the Method of Pertial Least Squares.* **Kirsten, Skogerson, y otros.** 3, s.l. : Am. J. Enol. Vitic, 2007, Vol. 58, págs. 318-324.
9. **Vicente Vilardón, José Luis.** Introducción al análisis de clúster. *Universidad de Salamanca.* [En línea] Marzo de 2009. <http://biplot.usal.es/ALUMNOS/CIENCIAS/2ESTADISTICA/MULTIVAR/cluster.pdf>.
10. **Vicente Villardón, José Luis.** Análisis discriminante: introducción. *Universidad de Salamanca.* [En línea] Abril de 2002. <http://biplot.usal.es/DOCTORADO/3CICLO/BIENIO-06-08/MetodosClasicos/DISCRIM.pdf>.

11. **Vicente Vilardón, José Luis.** Modelos de variables latentes: análisis factorial. *Universidad de Salamanca*. [En línea] Marzo de 2002. <http://biplot.usal.es/DOCTORADO/3CICLO/BIENIO-04-06/factorial/factor.pdf>.
12. **Franco Aladrén, Ernesto.** *pH y equilibrio iónico en mostos y vinos. Su importancia y factores que influyen*. Centro de Transferencia Agroalimentaria. Zaragoza : Gobierno de Aragón, 2007. págs. 1-20.
13. *El color de los vinos*. **Peña-Neria, Álvaro**. Santiago de Chile : s.n., Enero-Febrero de 2006, Vendimia, págs. 24-26.
14. *Caracterización química y contenido mineral en vinos comerciales venezolanos*. **Fernández, V., y otros**. [ed.] Universidad del Zulia. 3, Maracaibo : s.n., Julio-Septiembre de 2009, Revista de la Facultad de Agronomía, Vol. 26, págs. 382-397. 0378-7818.
15. *Characterization of wines using compositional profiles and chemometrics*. **Saurina, Javier**. 3, Amterdam : Elsevier, 2010, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 29, págs. 234-245. 0165-9936.

ÍNDICE DE TABLAS Y DE FIGURAS

Tabla 1 Clasificación de los vinos según su sistema de crianza	2
Ilustración 1 Demarcación de la denominación de origen Ribera del Duero en España.....	6
Ilustración 2 Logotipo de la denominación de origen Ribera del Duero.....	6
Ilustración 3 Demarcación de la denominación de origen Cariñena	7
Ilustración 4 Logotipo de la denominación de origen Cariñena.....	7
Ilustración 5 Demarcación de la denominación de origen Valdepeñas en España	8
Ilustración 6 Logotipo de la denominación de origen Valdepeñas	8
Ilustración 7 Demarcación de la denominación de origen Rioja en España.....	9
Ilustración 8 Logotipo de la denominación de origen Rioja.....	9
Tabla 2 Variedades de uva presentes en las muestras	11
Tabla 3 Tipo de vinificación de las muestras	12
Tabla 4 Parámetros del espectrofotómetro para analizar cobre.....	13
Tabla 5 Valores de absorbancia, CV y SD obtenidos para los patrones de cobre	13
Gráfico 1 Recta de calibrado para el cobre	14
Tabla 6 Valores obtenidos experimentalmente y concentración de cobre calculada en las muestras	14
Histograma 1 Concentración de cobre de cada muestra y media de las denominaciones.....	15
Tabla 7 Parámetros para el magnesio.....	15
Tabla 8 Valores de absorbancia, CV y SD obtenidos para los patrones de magnesio.....	16
Gráfico 2 Recta de calibrado para el magnesio	16
Tabla 9 Valores de magnesio obtenidos en las muestras	17
Histograma 2 Concentración de magnesio en las muestras y media de cada denominación.....	17
Tabla 10 Valores del zinc	18
Tabla 11 Valores de absorbancia, CV y SD obtenidos para los patrones de zinc	18
Grafico 3 Recta de calibrado para el zinc	19
Tabla 12 Valores de zinc obtenidos	19
Histograma 3 Concentración de Zinc presente en las muestras y media por denominaciones	20
Tabla 13 Valores de los parámetros de hierro	20
Tabla 14 Valores de absorbancia, CV y SD obtenidos para los patrones de hierro	21
Gráfico 4 Recta de calibrado para el hierro	21
Tabla 15 Valores obtenidos experimentalmente y concentración calculada en las muestras.....	22
Histograma 4 Concentraciones de hierro de las muestras y la media de las denominaciones	22
Tabla 16 Parámetros del espectrofotómetro en el análisis de calcio	23
Tabla 17 Valores de absorbancia, CV y SD obtenidos para los patrones de calcio.....	23
Gráfico 5 Recta de calibrado para el calcio	24
Tabla 18 Valores obtenidos para el calcio	25
Histograma 5 Valores encontrados para las muestras de calcio y la media de cada denominación de origen.....	25
Tabla 19 Valores de los parámetros en el análisis de potasio.....	26
Tabla 20 Valores de absorbancia, CV y SD obtenidos para los patrones de potasio	26
Gráfico 6 Recta de calibrado del potasio	27
Tabla 21 Valores obtenidos para el potasio.....	27
Histograma 6 Concentración de potasio en las muestras y media de cada denominación.....	28

Tabla 22 Parámetros recomendados y óptimos para analizar sodio por absorción atómica.....	28
Tabla 23 Valores de absorbancia, CV y SD obtenidos para los patrones de sodio por absorción.....	29
Gráfica 7 Recta de calibrado del sodio por absorción	29
Tabla 24 Valores obtenidos para el sodio por absorción	30
Histograma 7 Concentración de sodio en las muestras y media de las denominaciones	30
Tabla 25 Valores de los parámetros de plomo	31
Tabla 26 Valores obtenidos en el análisis de los patrones de plomo	31
Grafico 8 Recta de calibrado del plomo	32
Tabla 27 Valores recomendados y óptimos para analizar cadmio	33
Tabla 28 Valores de los parámetros para analizar el sodio por emisión atómica	33
Tabla 29 Valores de absorbancia, CV y SD obtenidos para los patrones de sodio por emisión.....	34
Gráfico 9 Recta de calibrado del sodio por emisión	34
Tabla 30 Valores obtenidos para el sodio por emisión	35
Histograma 8 Sodio medido por emisión en las muestras y media de las denominaciones.....	36
Tabla 31 Medidas de pH y temperatura.....	37
Tabla 32 Concentración de compuestos fenólicos.....	39
Histograma 9 Cantidad de antocianos presentes en las muestras y media de cada denominación	39
Histograma 10 Taninos encontrados en las muestras y nivel medio de éstos.	40
Histograma 11 Cantidad de fenoles en cada muestra y media de cada denominación.....	40
Histograma 12 Pigmentos poliméricos de las muestras y media perteneciente a cada denominación	41
Histograma 13 Pigmentos poliméricos de cadena corta en la muestras y promedio de cada denominación	41
Histograma 14 Pigmentos poliméricos de cadena larga y media de las denominaciones	42
Histograma 15 Concentración de fenoles no taninos en las muestras y media de las denominaciones.....	42
Ilustración 9 Dendograma de todos los parámetros analizados experimentalmente	44
Ilustración 10 Dendograma correspondiente a la concentración de iones metálicos encontrada.....	45
Ilustración 11 Análisis clúster de los iones de sodio, hierro, zinc y magnesio.....	46
Ilustración 12 Dendograma de los iones metálicos más independientes entre sí.....	47
Ilustración 13 Dendograma de los compuestos fenólicos analizados en las muestras.....	48
Ilustración 14 Componentes fenólicos poco relacionados entre sí	49
Ilustración 15 Gráfico de funciones discriminantes con iones metálicos como variables de origen.....	50
Tabla 33 Resumen del análisis discriminante usando como variables los iones metálicos.....	50
Ilustración 16 Análisis factorial discriminante usando como variables los componentes fenólicos.....	51
Tabla 34 Resultados de la clasificación discriminante usando como variables componentes fenólicos.....	52
Ilustración 17 Gráfico de funciones discriminantes usando iones metálicos y componentes fenólicos.....	52
Tabla 35 Clasificación numérica con todas las variables como herramienta para el análisis.....	53