



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE FARMACIA y BIOQUÍMICA
INSTITUTO NACIONAL DE VITIVINICULTURA

**“CLASIFICACIÓN Y PREDICCIÓN DEL ORIGEN VARIETAL Y DE
TERROIR DE VINOS BLANCOS MONOVARIETALES ARGENTINOS
MEDIANTE EL ANÁLISIS DEL PERFIL AROMÁTICO POR
CROMATOGRFÍA GASEOSA. RELACIÓN CON LA FLORA
AUTÓCTONA”**

Autora: Raquel Susana Romano

Directora: Dra. Irene Rezzano

Directora Adjunta: Dra. Nora Vizioli

-2013-

*Vino, enséñame el arte de ver mi propia historia
como si ésta ya fuera ceniza en la memoria.*

Soneto del vino.

Jorge Luis Borges

El otro el mismo

1964

A mi familia:

Enrique, por acompañarme durante 27 años en la aventura de transitar la vida. Juntos.

Mis hijos, Martín y Pablo, que la vida me ha permitido verlos desarrollarse como hombres de bien. Sin duda, la mejor tesis de mi vida.

Mis pequeños C. C. y L. R. por su compañía y amor incondicional.

Mis padres que permanecen en mi memoria,

Siempre.

AGRADECIMIENTOS

Nací, estudié y vivo en Mendoza hace muchos años, los suficientes para tener una larga, muy larga lista de personas, instituciones académicas y laborales que han formado parte de mi vida.

La regla de urbanidad que prescribe decirnos unos a otros "gracias" ante la más pequeña gentileza es un gesto cortés que nos permite vivir mejor, sentir que cada mínima buena acción de nuestra parte recibe el sencillo premio de la palabra cordial de agradecimiento.

Pero ¿qué decir cuando sentimos que el favor recibido, el don que nos ha hecho el prójimo de su trabajo, de su tiempo, de su esfuerzo, de su compañía y su consuelo excede lo que puede retribuir la simple cortesía, cuando la emoción por tanto bien recibido nos anuda la garganta, y sentimos que no podemos expresar nuestra gratitud ni aun repitiendo mil veces la palabra "gracias"?

Es entonces cuando, prefiero que hable mi corazón, dejarme llevar sencillamente por el reconocimiento y el afecto, y volcarlos en el papel, aunque sea desordenadamente, pero con la vehemencia de quien está diciendo lo que siente desde lo más íntimo de su alma.

A partir de aquí, cualquier orden que imponga a mi listado de reconocimientos puede ser injusto, por lo que ruego a todos que no se fijen en el orden en que les cito ya que a todos les guardo un profundo rincón de mi corazón.

La Facultad de Farmacia y Bioquímica de la Universidad Nacional de Buenos Aires que acepto mi candidatura, aun viniendo de otra institución académica y que a partir de allí, me hizo sentir ser parte de la misma, como si siempre, hubiera sido alumna de la UBA.

Mi directora de tesis Irene Rezzano y mi co-directora Nora Vizioli que, a lo largo de estos años, quienes sin sus consejos y espíritu crítico no hubiera sido posible terminar este trabajo, por su paciencia, por el tiempo dedicado, por

su constante ánimo para terminar este proyecto y por escuchar mis preocupaciones y darme su consejo sincero y desinteresado cuando lo requerí. No solo aportaron y colaboraron con sus conocimientos, sino que se transformaron en amigas y confidentes. Sin duda, lograr una amistad con mis “Doctoras de Buenos Aires: Irene y Nori” es el mejor don recibido.

El Instituto Nacional de Vitivinicultura, institución que me ha dado todas las herramientas para mi desempeño profesional y personal, a lo largo de muchos años y que como es habitual, facilitó de todas las maneras posibles, el camino que me llevó a esta instancia.

Al Licenciado Raúl Guiñazú, quien confió en mí desde hace años y me ayudó a superar aquellos primeros años de zozobra. Sin él, ni estas ni otras muchas realidades, logros y reconocimientos que han ido apareciendo por el camino, hubieran sido posibles. Raúl es un hombre con visión de futuro y con un incombustible empeño en ayudar, colaborar y prestigiar a sus colaboradores.

Viviana Trebes, compañera y amiga, quien sin su estrecha colaboración en la realización de los análisis, su disposición para discutir los resultados, las horas quitadas a su familia para la redacción de las publicaciones científicas derivadas de esta tesis, no hubiera podido seguir adelante.

Mis compañeros de trabajo Jorge, Norberto, Humberto, Carolina, Fernando, Javier, Luciana, Gabriel, Fanny, Daniela y Yesica, con los cuales comparto alegrías y tristezas, la vida misma y Ludmila, mi pequeña Ludmila convertida en angelito.

Omar Bauzá por su empeño y dedicación en las microvinificaciones.

Viviana Jofré y Martín Fanzone, con quienes comenzamos los primeros estudios sobre aromas.

María Esther Barbeito, que me enseñó el camino de la investigación.

A mi Facultad de Farmacia y Bioquímica de la Universidad Juan Agustín Maza, en Mendoza, que me dio los primeros conocimientos y me enseñó a amar esta profesión.

Mis amigas de toda la vida, por ser el fruto de muchos años de cariño genuino.

Mi familia, la de Mendoza, la de siempre y la de Buenos Aires que reencontré después de muchos años.

Tilo, mi referente durante muchos años y que la vida nos llevó a reencontrarnos como hermanos hace poco tiempo.

Claudia Quini, actual Presidenta de la OIV, referente internacional, quien me dio la oportunidad de ser parte del grupo de expertos que representa a la Argentina, en tan importante organismo y por ser una constante consejera en mi desempeño profesional.

Los resultados presentados están parcialmente incluidos en los siguientes trabajos

Trabajos completos publicados en actas de congresos como primer autor

1. Romano R.; Trebes V.; Barbeito M.; Coria C.; Bauzá O.; Manzano H.: Caracterización de Variedades de Vitis vinífera y su Origen Geográfico por medio del perfil aromático en vinos blancos. XXXII Congreso Mundial de la Viña y el Vino. Zagreb. Croacia. Sección II. C pág. 95. ISBN.953-6718-11-5. Año 2009.
2. Romano R.; Trebes V.; Barbeito M.: Influencia del "Terroir" en vinos blancos argentinos cv. Torrontés. Encuentro de docentes de Ingeniería EniDi. ISBN 978-950-42-0121-2. Año 2009.
3. Romano R.; Trebes V.; Barbeito M.: Sistema analítico y estadístico de predicción de genuinidad de vinos monovarietales blancos comerciales por medio del perfil aromático. Encuentro de docentes de Ingeniería EniDi. ISBN 978-950-42-0121-2. Año 2009.
4. Romano R.; Trebes V.; Barbeito M.: Influence of native flora an "Terroir" white wines argentine cv. Torrontés: VIII INTERNATIONAL TERROIR CONGRESS. Soave (Verona) Italia. Junio. CD-ROM ISBN: 978-88-97081-05-0. Año 2010.
5. Romano R.; Trebes V.; Barbeito M.: Aplicación de redes neuronales para la predicción de genuinidad de vinos monovarietales blancos comerciales por medio del perfil aromático. XXIII Congreso Mundial de la Vid y el Vino. Georgia. ISSN: 978- 9941-0-2555-6. Año 2010.
6. Romano R.; Trebes V.; Barbeito M.: Influencia de la flora autóctona en el "Terroir" de vinos blancos argentinos cv. Torrontés riojano. XXIII Congreso Mundial de la Vid y el Vino. Georgia. ISSN: 978- 9941-0-2555-6. Año 2010.

Pósteres publicados en congresos como primer autor

1. Romano R.; Trebes V.; Barbeito M.; Coria C.; Bauzá O.; Manzano H.: Caracterización de Variedades Vitis Vinífera y su Origen Geográfico por medio del Perfil Aromático en vinos blancos. Congreso Latinoamericano de Cromatografía (COLACRO XII).Año 2008.
2. Romano R.; Trebes V.; Barbeito M.: Sistema analítico y estadístico de predicción de genuinidad de Vinos monovarietales blancos comerciales por medio del perfil aromático en vinos blancos. Congreso Iberoamericano de Química, Bioquímica e Ingeniería Química, VII Congreso Internacional de Química e Ingeniería Química. La Habana. Año 2009.
3. Romano R.; Trebes V.; Barbeito M.: Influencia del Terroir en vinos blancos argentinos cv.Torrontés riojano. Congreso Iberoamericano de Química, Bioquímica e Ingeniería Química, VII Congreso Internacional de Química e Ingeniería Química. La Habana. Año 2009.

4. Romano R.; Trebes V.; Manzano H.: La construcción del Terroir a través de los aromas de vinos blancos argentinos. XXIV Congreso Mundial de la Vid y el Vino. Portugal. ISBN.978-989-20-2449-3. Año 2011.
5. Romano R.; Trebes V.; Manzano H.: Nuevas tecnologías estadísticas de predicción en vinos: análisis discriminante vs redes neuronales. XXIV Congreso Mundial de la Vid y el Vino. ISBN.978-989-20-2449-3. Portugal. Año 2011.
6. Romano R.; Trebes V.; Manzano H.: Caracterización analítica de los vinos de cv. Torrontés riojano argentino. XXIV Congreso Mundial de la Vid y el Vino. Portugal. ISBN.978-989-20-2449-3. Año 2011.
7. Romano R.; Trebes V.; Manzano H.: Componentes bioactivos relacionados con la función pulmonar en vinos. Diferenciación entre vinos blancos y vinos tintos. XXXV Congreso Mundial de la Viña y el Vino Esmirna. Turquía. ISBN 979-10-91799-00-3. Año 2012.

Trabajos publicados en revistas nacionales con referato

1. Romano R.; Trebes V.; Barbeito M.: Caracterización varietal de vinos. Edición especial N° 6 MAYO 2008. Revista Viñedos de Bolivia. ISSN 2073-1604.
2. Romano R.; Trebes V.; Barbeito M.: Aplicación de redes neuronales para la predicción de genuinidad de vinos monovarietales blancos comerciales por medio del perfil aromático. Año VII .Revista Enología .ISSN 1852-9291. Edición N 6 DIC-ENE 2011.
3. Romano R.; Trebes V.; Barbeito M.: Influencia del Terroir en vinos blancos argentinos cv.Torrontés riojano. Año VII. Revista Enología .ISSN 1852-9291. Edición N 6 DIC-ENE 2011.
4. Romano R.; Trebes V.; Barbeito M.: Influencia de la flora autóctona en el Terroir de vinos blancos argentinos cv. Torrontés riojano. Año VII. Revista Enología .ISSN 1852-9291. Edición N 6 DIC-ENE 2011.

ÍNDICE GENERAL

Siglas, abreviaturas, símbolos y unidades	1
CAPÍTULO I	3
CONSIDERACIONES GENERALES Y OBJETIVOS	3
I.1. El Terroir	3
I. 2. Caracterización sensorial y perfil aromático de vinos	6
I.3. La industria vitivinícola en Argentina	7
I.3.1. Reseña histórica	7
I.3.2. Proceso de desarrollo	8
I.3.3. Situación de la vitivinicultura argentina	9
I.3.4. Perspectivas futuras	10
I.3.5. Inconvenientes en las exportaciones	14
I.3.6. Marco regulatorio	15
I.4.1. Clasificación de los aromas del vino	16
I.4.2. Valor de aroma (OAV)	20
I.5. Metodología analítica en el estudio de los aromas en vinos	21
I.6. Noción de paisaje	24
I.6.1. Mecanismos de dispersión	24
I.6.1.1. Diseminación a través de semillas, flores y frutos	25
I.6.1.2. Diseminación a través del viento y su influencia en la pruina de las bayas.....	25
I.6.1.3. Absorción de compuestos volátiles por raíces	26
I.7. Relación del perfil aromático con la flora autóctona	27
I.7.1. Las jarillas	28
I.7.1.1. Larrea cuneifolia	29
I.7.1.2. Larrea divaricata	29
I.7.1.3. Larrea nítida	30

I.8. Hipótesis.....	32
I.9. Objetivos generales.....	32
I.10. Objetivos particulares	33
CAPÍTULO II	35
PARTE EXPERIMENTAL	35
II.1. Muestras.....	35
II.1.1. Muestras de uvas de referencia.....	35
II.1.2. Obtención de microvinificaciones.....	40
II.1.3. Microvinificaciones estandarizadas para clasificación varietal.....	41
II.1.4. Microvinificaciones estandarizadas para clasificación de Terroir.....	42
II.1.5. Muestras de vinos comerciales para contrastación.....	42
II.2. Análisis cromatográfico del perfil de componentes odorantes de los vinos	42
II.2.1. Optimización del método Gunata	43
II.2.2. Selección de compuestos volátiles.....	44
II.2.3. Condiciones cromatográficas empleadas en el análisis cualitativo de compuestos estándares.....	53
II.3. Método de extracción de compuestos químicos odorantes en vinos. Optimización	60
II.3.1. Evaluación del método de extracción y concentración, mediante el estudio de la elección de los solventes adecuados	62
II.3.2. Evaluación del método de extracción y concentración, mediante el estudio del porcentaje de recuperación del estándar o patrón interno en solución hidroalcohólica de pH 3.2	63
II.3.3. Estudio del comportamiento del patrón interno en una matriz real y análisis de su porcentaje de recuperación	64
II.3.4. Estudio del comportamiento de sustancias patrones en solución hidroalcohólica de pH 3.2	64
II.4. Validación el método según la resolución OENO 8/2005 de la OIV para un solo laboratorio y OENO 10/2005 para validación completa	66
II.4.1. Definiciones según la resolución OENO 10/2005.....	68
II.4.1.1. Fidelidad	69

II.4.1.2. Linealidad	71
II.4.1.3. Veracidad.....	71
II.4.1.4. Interpretación del Z-score	72
II.4.2.5. Límite de detección (LD).....	73
II.4.1.6. Límite de cuantificación (LC)	74
II.4.1.7. Incertidumbre	74
II.5. Diferenciación varietal y de origen geográfico de los vinos blancos. Método estadístico: análisis discriminante	75
II.5.1. Selección de las variables discriminantes	77
II.5.2. Estadísticos usados.....	77
II.5.2.1. Eigenvalor o valor propio. Porcentaje relativo y correlación canónica	77
II.5.2.2. Lambda (λ) de Wilks	78
II.5.2.3. Chi-Cuadrada, GL y valor P	78
II.5.3. Variables originales que se consideran	79
II.5.4. Formas de interpretar la F en las iteraciones del procedimiento	80
II.5.4.1. Stepwise (paso a paso).....	80
II.5.4.2. Correlación Canónica	80
II.5.5. Interpretación de los coeficientes de la función discriminante	81
II.5.6. Comprobación de los supuestos paramétricos del análisis discriminante	81
II.5.6.1. Clasificación de los objetos	82
II.5.7. Aplicación experimental del análisis discriminante en vinos.....	86
II.5.7.1. Hipótesis estadística.....	86
II.6. Estudio exploratorio de trans- Anetol, p-Anisaldehído, Timol, Carvacrol y Mentol en vinos	87
II.7. Estudio de los componentes odorantes de las jarillas y su incidencia en suelos y sobre Vitis vinífera.....	87
II.7.1. Análisis de compuestos volátiles odoríferos en jarilla	90
II.7.2. Muestras de suelos	91

II.7.3. Ensayo de absorción de compuestos volátiles por raíces de <i>Vitis vinífera</i> cv. Torrontés riojano	92
II.7.4. Ensayo sobre pruina de las bayas.....	93
II.8. Influencia de la flora autóctona. Método estadístico: Análisis de conglomerados o Clúster	94
II.8.1. Objetivos Básicos del Análisis Clúster	94
II.8.2. Diseño de Investigación mediante Análisis Clúster.....	95
II.8.2.1. Medidas de similitud	95
II.8.3. Diseño de la investigación.....	96
CAPÍTULO III	98
RESULTADOS	98
III.1. Condiciones cromatográficas	98
III.1.1. Temperaturas de inyector y detector F.I.D.	98
III.1.2. Columna cromatográfica.....	99
III.1.3. Programa de temperaturas del horno	99
III.1.4. Tiempos de retención.....	101
III.2. Evaluación del método de extracción	107
III.2.1. Evaluación del método de extracción y concentración, mediante el estudio de la elección de los solventes adecuados	107
III.2.2. Evaluación del método de extracción y concentración, mediante el estudio del porcentaje de recuperación del patrón interno (R)-(-)-2-Octanol en solución hidroalcohólica de pH 3.2.....	107
III.2.3. Estudio del comportamiento del patrón interno en vinos y análisis de su porcentaje de recuperación	109
III.2.4. Estudio del comportamiento de sustancias patrones en solución hidroalcohólica de pH 3.2	110
III.2.5. Influencia de la temperatura de evaporación de los solventes y concentración de los compuestos volátiles	112
III.3. Validación del método de determinación de compuestos químicos odorantes	113
III.3.1. Validación sobre estándares de referencia.....	113

III.3.3. Discusión	120
III.3.4. Conclusión	122
III.4. Aplicación del método optimizado en vinos blancos secos monovarietales.....	123
III.4.1. Clasificación y predicción del origen varietal de vinos blancos monovarietales argentinos	124
III.4.1.1. Análisis Discriminante	125
III.4.1.2. Discusión	134
III.4.1.3. Conclusión	135
III.4.2. Clasificación y predicción del origen geográfico en vinos blancos monovarietales	136
III.4.2.1. Análisis discriminante.....	137
III.4.2.2. Conclusión parcial	144
III.4.3. Clasificación y predicción del origen geográfico en vinos blancos monovarietales de la Provincia de Mendoza	144
III.4.3.1. Análisis Discriminante	144
III.4.3.2. Conclusión	150
III.4.4. “Terroir”	150
III.4.4.1. Influencia del “Terroir” cv. Torrontés riojano. Análisis Discriminante.....	151
III.4.4.2. Influencia del “Terroir” sobre cv. Chardonnay. Análisis Discriminante	156
III.4.4.3. Influencia del “Terroir” cv. Sauvignon blanc. Análisis Discriminante.....	161
III.4.4.4. Discusión	166
III.4.4.5. Conclusión	168
III.5. Estudio exploratorio de trans- Anetol, p-Anisaldehído, Timol, Carvacrol y Mentol en vinos	169
III.6. Compuestos volátiles odoríferos de las jarillas	171
III.6.1. Raíces principal y secundaria	172
III.6.2. Hojas y tallos de jarillas	174
III.6.3. Polen y frutos	176
III.6.4. Flores de jarillas.....	178

III.6.5. Conclusión parcial	180
III.6.6. Conclusión y discusión	180
III.7. Relación entre la flora autóctona y su influencia en el “Terroir” de los vinos cv. Torrontés riojano	181
III.7.1. Estudio sobre los niveles de componentes volátiles provenientes de jarillas en suelos de jarillales y en suelos de viñedos	182
III.7.2. Conclusión parcial	189
III.7.3. Estudio sobre la posible absorción y adsorción de los compuestos volátiles de las jarillas en cv. Torrontés riojano	189
III.7.4. Estudio sobre absorción a través de las raíces de las vides cv. Torrontés riojano de los compuestos volátiles de las jarillas.....	190
III.7.4.1. Conclusión parcial	195
III.7.5. Resultados sobre la posible adsorción de compuestos volátiles de las jarillas sobre la pruina de las bayas provenientes de polen y sus frutos	195
III.7.5.1. Conclusión parcial	202
III.8. Interacción entre las jarillas y las vides. Análisis de conglomerados o clúster	202
III.8.1. Análisis de conglomerados para 19 componentes volátiles	203
III.8.2. Análisis de conglomerados para 5 componentes volátiles	207
III.8.3. Conclusión parcial	210
CAPÍTULO IV	211
IV. Conclusiones finales y discusión	211
IV.2. Perspectivas y/o aplicaciones futuras.....	222
RESUMEN	224
ANEXO I	235
PARTE I	236
INSTRUCTIVO PARA TOMA DE MUESTRAS DE UVAS. PLANILLA DE DATOS.....	236
Instructivo para la extracción de muestras de uva para la base de datos para la determinación del origen del alcohol, del agua y de la diferenciación varietal (Protocolo interno)	237
PLANILLA DE DATOS – DETERMINACIÓN DEL ORIGEN DEL ALCOHOL Y DEL AGUA.....	241

PARTE II	244
PLANILLA DE SEGUIMIENTO DE MICROVINIFICACIONES	244
PARTE III	246
CARACTERÍSTICAS AMPELOGRÁFICAS.....	246
LISTA DE DESCRIPTORES OIV PARA VARIEDADES DE VID Y ESPECIES DE VITIS.....	246
ANEXO II	253
MÉTODO DE DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS QUÍMICOS ODORANTES EN VINOS	253
ANEXO III	262
PLANILLA DE DATOS ANALÍTICOS.....	262
ANEXO IV.....	293
VINOS Y VALOR DE AROMA (OAV)	293
ANEXO V	310
JARILLAS Y OAV.....	310
ANEXO VI.....	323
CROMATOGRAMAS.....	323

Siglas, abreviaturas, símbolos y unidades

°C: grados Celsius.

µl: microlitros.

Bar: unidad de presión.

col.: colaboradores.

COVIAR: Corporación Vitivinícola Argentina.

CV%: coeficiente de variación porcentual.

cv.: Variedad cultivada. En inglés contracción de *cultivated variety*

DOC: Denominación de Origen Controlada. Ley N° 25163.

FFAP: columna cromatográfica en inglés: Nitroterephthalic acid modified polyethylene glycol.

F.I.D.: detector de ionización de llama.

GC: cromatografía gaseosa.

GL: grados de libertad.

GPS: (en inglés: Global Positioning System) sistema de posicionamiento global.

HP: marca Hewlett Packard.

HP-20 (en inglés: Hewlett-Packard .Polyethylene glycol, MW 20,000).

HP-5 (en inglés: Hewlett-Packard .5% Phenyl-methylpolysiloxane).

IG: Indicación geográfica. Ley N° 25163.

INTA: Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria.

INV: Instituto Nacional de Vitivinicultura.

IP: Indicación de Procedencia. Ley N° 25163.

IRAM: Instituto Argentino de Normalización y Certificación (Originalmente llamado Instituto de Racionalización Argentino de Materiales).

ISO: Organización Internacional para la Estandarización.

Kg: kilogramos.

Km: kilómetros.

L: litros

LC; límite de cuantificación.

LD: límite de detección.

ml: mililitros.

mmHg: milímetros de mercurio.

Msnm: metros sobre el nivel del mar.

Mw: peso molecular promedio.

nd: no detectable

OAV: valor de aroma. En inglés: Odor Activity Value.

OENO: Sigla de las resoluciones de la OIV emitidas por "Commission II- Oenologie".

OIV: Organización Internacional de la Vid y el Vino.

PEVI: Plan Estratégico para la Vitivinicultura Argentina.

pH: potencial hidrógeno.

SIDA: en inglés: Stable Isotope Dilution Assay.

SPE: extracción en fase sólida (en inglés: solid phase extraction).

SPME: microextracción en fase sólida (en inglés: Solid Phase Micro Extraction).

$u_{(x)}$: incertidumbre estandarizada.

λ : signo griego lambda.

σ_0 : desviación estándar del blanco.

χ^2 : distribución Ji cuadrada.

CAPÍTULO I

CONSIDERACIONES GENERALES Y OBJETIVOS

La autenticidad de un alimento se puede definir como la concordancia existente entre las propiedades del producto en sí mismo y las propiedades que se esperan de él. Así, la autenticidad de un vino estaría dada por la concordancia entre las características del vino contenido en la botella y las características, explícitas o no, que se le atribuyen en la etiqueta de la botella (variedad, origen geográfico, crianza, forma de elaboración, etc.). Estas características aumentan el valor añadido del producto y, por esta razón, fueron susceptibles de adulteraciones que implican graves perjuicios económicos y para la salud del consumidor de vinos.

A medida que avanzan los conocimientos y la competencia en el mercado internacional de vinos, aumentan las exigencias en cuanto a la certificación de la calidad de los mismos. En la actualidad, a nivel internacional no sólo se exige que el vino sea elaborado exclusivamente a partir del jugo de uva fermentado ⁽¹⁾, sino que se incluye dentro de esta exigencia los conceptos de certificación varietal, origen geográfico y “Terroir”.

I.1. El Terroir

La Organización Internacional para la Vid y el Vino (OIV), en su función armonizadora de las definiciones en el ámbito de la vitivinicultura, resolvió la necesidad de prevenir la confusión entre la definición descriptiva de “Terroir” y la definición jurídica de una Indicación Geográfica. Por lo tanto adopta la siguiente definición de “Terroir” vitivinícola: “un espacio geográfico singular y

delimitado sobre el cual existe un conocimiento colectivo de las interacciones entre un medio físico y biológico y las prácticas vitivinícolas que en él se aplican. Estas interacciones revelan una originalidad y confieren una reputación a un bien originario de este espacio geográfico. El “Terroir” incluye características específicas del suelo, de la topografía, del clima, del paisaje y de la biodiversidad.”⁽²⁾.

El concepto de “Terroir” refiere a las propiedades y características de un sitio del sector vitivinícola que persisten a través de los efectos de la fermentación y maduración de un vino e implica que los vinos de una zona en particular fueron únicos, e incapaces de ser reproducidos en otro lugar, aun cuando la variedad y técnica de elaboración se repitan con exactitud. El “Terroir” integra las características paisajísticas y forma parte de los valores del territorio.

Aunque mucho se ha escrito sobre el concepto de “Terroir” y de la tipicidad del vino, pocos intentos se han realizado para cuantificarlo^(3, 4,5). Un interesante estudio mostró que vinos con determinadas denominaciones de origen pueden producir un nivel de calidad consistente y predecible, mientras que otros vinos, cuyo origen es incierto, no declarado en etiqueta, no lo hacen^(4,). Es decir que vinos de una misma variedad pero provenientes de distintas zonas geográficas se expresan de manera diferente afectando inclusive su calidad.

La zona geográfica o terruño o “Terroir” puede considerarse como revelador de la tipicidad aromática para una variedad de uva determinada. Dos de las preguntas más frecuentemente planteadas fueron las siguientes: ¿las diferentes áreas geográficas pueden dar diferentes tipos de vino sobre la base de la misma variedad? Y dentro de un área geográfica definida ¿es posible tener varias diferentes expresiones aromáticas para el mismo cultivar? La respuesta es que es posible, a pesar de lo frágil y complejo de la tipicidad de un producto^(5, 6, 7, 8,9,). Estudios realizados mediante cata a ciegas⁽¹⁰⁾ demostraron que vinos comerciales Chardonnay de las regiones de Maipú, Valle de Uco y Luján de Cuyo (Provincia de Mendoza, vendimias 2001, 2002 y 2003) no mostraron diferencias ni en su composición química ni en sus

atributos sensoriales respecto de la región de origen. El efecto de las prácticas enológicas a la que es sometida esta variedad por ser tan maleable, tal como fermentación maloláctica y corrección de la acidez, enmascara las características regionales para el degustador. En el caso de vinos Chardonnay, en cuanto al análisis de los datos sensoriales, surgió que nueve de los dieciséis atributos presentaron diferencias ($p < 0,05$) entre las vendimias (manzana, cítrico, banana, ananá, tostado, vainilla, manteca, floral y acidez), no observándose diferencias entre regiones.

Otro estudio realizado mediante análisis sensorial mostró diferencias entre los vinos comerciales Malbec producidos en la Argentina en ocho regiones vitivinícolas de Argentina, estos presentaron diferencias significativas ($p < 0,05$) en las características sensoriales de 6 de cada 10 atributos que corresponden a las características sensoriales más notables. Los resultados obtenidos mediante análisis de principales componentes (PCA) mostraron cinco grupos diferentes de vinos. Algunos de ellos corresponden a las regiones vitivinícolas que pueden tener condiciones climáticas similares y se encuentran cerca unos de otros. Esto podría proporcionar información importante que explique la diferencia entre los aromas primarios, sin tener en cuenta las técnicas enológicas aplicadas en cada caso. Los vinos del norte de Mendoza fueron de carácter variado, más rojas y con aroma de ciruela. Los vinos Malbec de zonas del sur fueron más altos en la astringencia, las tonalidades azul-morado, y con sabor a fruta roja y aromas florales y sabores. Los vinos Malbec de Salta y las provincias de La Rioja-Norte, fueron similares en naturaleza, que muestra la intensidad media de la mayoría de los descriptores. Curiosamente, los vinos Malbec comerciales de San Juan y Río Negro fueron muy diferentes del resto, probablemente debido a la ausencia de descriptores diferenciales que no se tuvieron en cuenta en este estudio. Estas dos provincias producen vinos excepcionales que merecen ser estudiados en detalle, incorporando un mayor número de muestras y atributos descriptivos. Estos datos indicaron que existe también la probabilidad de importantes diferencias sensoriales entre los Malbec de estas dos provincias en comparación con el resto ⁽¹¹⁾.

Existen numerosas publicaciones sobre las variables climáticas, edafológicas, la altitud, las prácticas agrícolas como conducción del viñedo, tipo de riego, y tipo de poda, que influyen sobre la diferenciación y tipificación del “Terroir” (5, 6, 7, 8,9.). Sin embargo no existen publicaciones, que de manera objetiva, determinen la influencia que tiene la flora autóctona sobre el “Terroir”.

I. 2. Caracterización sensorial y perfil aromático de vinos

Tradicionalmente, el análisis sensorial caracteriza la composición aromática de los vinos y por ende su tipificación, variedad y calidad. A pesar de las normas ISO establecidas para estandarizar la metodología (12.), las características de un vino nunca dejarán de estar sometidas a la subjetividad del degustador. Además, el análisis sensorial no nos proporciona información sobre la composición química del vino, por ello se trata de un instrumento limitado a la búsqueda de la identificación de alteraciones tales como exceso de humedad, olor a corcho, aromas de oxidación, gusto a éster, gusto a cresol, gusto a almendras amargas, aromas de reducción, aromas animales, gusto a ratón, aromas minerales, picado acético y láctico, entre otros, y a la tipificación del producto.

En el estudio “Caracterización sensorial y fisicoquímica de vinos Chardonnay y Malbec de distintas regiones vitivinícolas argentinas” (10) se logra caracterizar las variedades y diferenciar algunas zonas geográficas mediante un panel de catadores ciegos entrenados. Si bien el análisis sensorial es la herramienta habitualmente utilizada para establecer la paleta aromática y para identificar el tipo y calidad de vino, este método requiere la formación de un panel de expertos para ser aplicado correctamente. Esta formación es primordial, ya que debería dar lugar a un grupo de individuos capaces de establecer los criterios que se utilizarán para clasificar los vinos en una categoría determinada, para que un vino pueda ser posteriormente identificado y correctamente posicionado dentro de esa categoría.

La posibilidad de poder caracterizar varietal y geográficamente los vinos blancos monovarietales mediante el análisis del perfil aromático otorgaría una herramienta objetiva de evaluación de los vinos ^(13,14.15-16). La caracterización analítica del perfil aromático de los vinos permite determinar los componentes volátiles mayoritarios que inciden directamente sobre la percepción de los aromas de los vinos y aquellos que se encuentran por debajo del umbral de percepción ^(15, 16, 17, 18,19). No se conoce en qué magnitud aquellos componentes que se encuentran por debajo del umbral de percepción inciden en la percepción global de los aromas del vino y tampoco se conoce si estos tienen alguna relación directa o indirecta con la flora autóctona.

I.3. La industria vitivinícola en Argentina

I.3.1. Reseña histórica

La historia de la Vitivinicultura Argentina se remonta a la época de la colonización, ya que el cultivo de la vid estaba estrechamente relacionado con las prácticas agrícolas de los colonos españoles.

Las primeras especies *Vitis vinífera* llegaron a mediados del Siglo XVI al Cuzco, Perú, de allí pasaron a Chile y a partir de 1551 fueron introducidas en la Argentina, propagándose por el centro, oeste y noroeste del país. Su cultivo se vio fomentado por el consumo de vino y pasas, como alimento calórico, por parte de los soldados, y también porque los sacerdotes católicos misioneros implantaron viñedos, con el fin de contar con el vino, que indispensablemente requerían para celebrar la Santa Misa.

En las Provincias de Mendoza y San Juan se implantaron los primeros viñedos entre 1569 y 1589, lo que dio lugar, con el transcurso del tiempo, al desarrollo de una gran industria que transformó la aridez de esta zona, en verdes y extensos oasis.

Favorecida por óptimas condiciones climáticas y de suelo, la vitivinicultura manifestó un amplio y acelerado desarrollo, principalmente en las

provincias andinas. A principios del Siglo XVII ya se contaba con una importante producción de vinos, lo que llevó a buscar nuevos mercados, tales como la Provincia de Buenos Aires.

A fines del Siglo XIX se comenzaron a emplear en mayor escala barriles de madera y a partir de 1853, la región vitivinícola más importante del país sufrió una transformación radical debido a la organización constitucional, la creación de la Quinta Normal de Agricultura en Mendoza, primera escuela de agricultura de la Argentina, y la llegada del ferrocarril. El dictado de las leyes de aguas y tierras permitió el crecimiento de la colonización, con el importante aporte de los inmigrantes europeos que conocían muy bien las técnicas vitivinícolas y el cultivo de las variedades aptas para vinos finos, dando lugar a innovaciones en las prácticas enológicas utilizadas en las bodegas hasta ese entonces ^(20,21).

I.3.2. Proceso de desarrollo

Si bien en un inicio su desarrollo fue sostenido y el mercado interno tenía una importante demanda, entre los años 1982 y 1992 se produjo una importante erradicación de viñedos que representó el 36 % de la superficie existente en ese entonces.

A partir de 1992 se inició un proceso de recuperación, implantando variedades de alta calidad enológica. Pero también se observó una disminución del consumo per cápita pasando de 80 litros en la década del 70' a menos de 29 litros en el año 2006. No obstante esto, la República Argentina ha seguido siendo un gran consumidor de vino, ocupando el séptimo lugar en el mundo y el quinto lugar como productor de vinos luego de Italia, Francia, España y Estados Unidos de América.

La reducción del mercado interno, como consecuencia de la disminución del consumo, ha generado un sostenido incremento de las exportaciones de vinos, que ha sido acompañada con una mejora en la tecnología utilizada.

Esto ha hecho que en los últimos quince años la República Argentina se haya incorporado a los países exportadores de vinos ocupando el lugar decimoprimeros con productos de excelente calidad.

Todos estos cambios en la composición, calidad y oferta de vinos, ha multiplicado las oportunidades de negocios, favorecidas por el reconocimiento de las características cualitativas de los vinos argentinos en el exterior, que se encuentran comprendidos en franjas de precios que les permiten competir en los mercados tradicionalmente consumidores de vinos de otras regiones productoras. También este incremento en las exportaciones ha permitido compensar la disminución del consumo interno de vinos y ha sido un incentivo fundamental para el desarrollo de la industria, que ha dado un importante giro positivo en los últimos años ⁽²²⁾.

I.3.3. Situación de la vitivinicultura argentina

A través del Instituto Nacional de Vitivinicultura (INV) dependiente de la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos, Ministerio de Economía, Argentina ha mantenido una fuerte participación y protagonismo en los foros vitivinícolas internacionales, tanto a nivel Mercosur como en los vínculos entre el Mercosur y la Unión Europea, y con los países del Grupo Mundial de Comercio de Vinos (ex Países Productores de Vino del Nuevo Mundo) que nuestro país integra desde su fundación ⁽²³⁾.

La inserción en los mercados internacionales generó una notable innovación en la vitivinicultura argentina, motivada principalmente por la necesidad de adecuarse a las nuevas exigencias de los mercados importadores.

El 55.16 % de las ventas de vinos al exterior es fraccionado, representando los vinos a granel alrededor del 44.84 % restante. Los principales mercados para los vinos argentinos fueron Rusia, Estados Unidos, Paraguay, Reino Unido, Canadá y Brasil. Los vinos espumosos fueron comercializados primordialmente en Brasil, Chile, Uruguay, Venezuela y Estados Unidos, entre otros países.

Una mención especial debe hacerse con respecto a los jugos concentrados de uva que en los últimos años constituyen el segundo rubro en importancia de las exportaciones de productos vitivinícolas. Argentina es el primer exportador mundial de jugos, y ha llegado a posicionarse en los primeros lugares en los principales mercados importadores tales como Estados Unidos, Sudáfrica y Japón.

El proceso de cambios estructurales ha sido acompañado con la sanción de leyes tales como la ley de Denominación de Origen Controlada, Indicaciones Geográficas e Indicaciones de Procedencia, el Plan Estratégico para la Vitivinicultura Argentina (PEVI) y la constitución de la Corporación Vitivinícola Argentina (COVIAR) ^(24,25,26), cuya finalidad es la promoción del consumo del vino argentino, tanto en el mercado interno como en el externo. El auge de la vitivinicultura en Argentina ha sido un factor determinante en el desarrollo de las provincias vitivinícolas, generando una serie de actividades que inciden en las economías regionales como el turismo, la gastronomía, la hotelería, etc. También en la participación y organización de congresos, seminarios y cursos de degustación, promovidos por el interés en conocer más sobre temas vitivinícolas, desde el ámbito científico-tecnológico y del consumidor común ⁽²⁶⁾.

I.3.4. Perspectivas futuras

Hoy, la vitivinicultura argentina posee un componente de gran peso a su favor que es la integración. Un sector económico de nuestro país tan heterogéneo, como es el vitivinícola, llega a los comienzos del nuevo milenio organizado en torno al PEVI, que lleva adelante la COVIAR, en el cual tuvo activa participación el INV.

La misión del PEVI fue claramente enunciada: "Argentina será un proveedor altamente competitivo, sus vinos responderán siempre a las necesidades de los consumidores y serán valorados e identificados por su calidad altamente consistente, su diversidad, su estilo original y su naturalidad"⁽²⁵⁾. Sus objetivos estratégicos fueron:

- Posicionar los vinos varietales argentinos en los mercados del Hemisferio Norte.
- Desarrollar el mercado latinoamericano y reimpulsar el mercado argentino de vinos.
- Apoyar el desarrollo de pequeños productores de uva para integrarlos rentablemente en el negocio vitivinícola.

La COVIAR está integrada por doce entidades vitivinícolas del país, los gobiernos de las provincias productoras, Mendoza y San Juan, y el resto en forma alternativa; así como en el orden nacional por el INV y el Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA). El INV interviene apoyando el logro de los objetivos, articulando acciones entre lo público y lo privado y brindando los recursos y elementos necesarios para el cumplimiento del PEVI (24, 25, 26)

Los principales datos vitivinícolas del año 2011-2012⁽²⁶⁾ se muestran en Tabla N° 1 donde se muestran los resultados del último censo de viñedos realizado en el año 2011, la cantidad de bodegas elaboradoras y las principales estadísticas acerca de la cosecha, elaboración, consumo interno y exportaciones en el período correspondiente desde el mes de noviembre de 2011 hasta noviembre del año 2012.

Tabla N° 1: Estadísticas de los principales datos vitivinícolas.

ESTADÍSTICA AÑO 2011-2012	
Superficie cultivada (2011)	217.750 hectáreas
Cantidad de Bodegas Elaboradoras	952
Cosecha de uvas (al 27/05/2012)	2.238 millones de Kilogramos
Elaboración de vinos (al 27/05/2012)	1.137 millones de litros
Consumo Interno (noviembre 2012)	902.388 hectolitros
Exportaciones de vino (noviembre 2012)	271.296 hectolitros
Exportaciones de mosto (noviembre 2012)	81.074 hectolitros
Comercialización de vinos (noviembre 2012)	1.221.118 hectolitros

El informe estadístico comparativo de comercialización de vinos entre noviembre del año 2011 y noviembre del año 2012 arrojó que los despachos totales de vinos aumentaron el 3.50% con relación a igual mes de 2011. El 24.72% del volumen salido a consumo correspondió a vinos blancos con merma del 2.81% y el 74.95% a vinos de color que subieron el 5.99%. Los vinos sin mención varietal fueron el 70.78% del total comercializado y mostraron un aumento del 4.71%. Los vinos varietales fueron el 23.07% del total despachado y tuvieron un incremento del 3.24%.

Las exportaciones de vinos tuvieron una baja del 24.48% en volumen y del 5.20% en dólares. Las ventas al exterior de vinos a granel bajaron el 44% con merma del 51%, los vinos blancos y del 37% los vinos color. Descendieron el 4.82% las ventas de vinos fraccionados. El vino color en esta modalidad bajó el 3.75% y el blanco el 9.68%. Las exportaciones totales de vinos blancos decrecieron el 40%, y los vinos de color el 16%. Los vinos sin mención varietal decrecieron en el mes considerado el 42% en volumen y el 36% en el valor FOB. En los vinos sin mención varietal se produjo una baja del 45% en los envíos a granel y en el fraccionado del 31%. Los envíos totales al exterior de vinos color sin mención varietal tuvieron un decrecimiento del 42%. El vino blanco bajó en ambas modalidades. El fraccionado también mostró bajas en los blancos y en los de color. Los vinos varietales mostraron una baja del 10.78% en volumen y una suba del 1.04% en el Valor FOB. En el total decrecieron el 41% los vinos blancos, subieron el 1.86% los de color.

El volumen de las exportaciones y los principales países de destinos efectuados durante el año 2012 se muestran en Figura 1.



Figura 1: Exportación y despacho al consumo. Fuente: Formulario MV-01/C y Formulario Documento Exportación. INV.

Del total comercializado para exportación, en el período considerado, los vinos sin mención varietal significaron el 25.80%, los varietales el 49.59%, los espumosos el 1.17% y los otros vinos el 0.46% tal como se muestra en Figura 2.

Sin embargo, las exportaciones de vinos tuvieron una baja del 24.48% en volumen y del 5.20% en dólares. Las ventas al exterior de vinos a granel bajaron el 44% con merma del 51%, los vinos blancos y del 37% los vinos color. Descendieron el 4.82% las ventas de vinos fraccionados. El vino color en esta modalidad bajó el 3.75% y el blanco el 9.68%.



Figura 2: Formulario MV-01/C y Formulario Documento Exportación. Fuente INV.

I.3.5. Inconvenientes en las exportaciones

Nuestro país es el quinto productor de vino del mundo (puesto disputado con EEUU, cuya producción también incluye vino hecho de vides no europeas, en tanto Argentina solo incluye vides de procedencia europea.

Habitualmente, las exportaciones de vinos argentinos sufren inconvenientes debido a barreras para-arancelarias⁽²⁷⁾ impuestas por los países de la Comunidad Económica Europea y por otros, que utilizan sus propios bancos de datos para clasificar a los vinos argentinos, sin respetar las diferencias dadas por el origen geográfico y su "Terroir"^(5,6,7,8,9). Este tipo de barreras puede dañar e impedir el comercio internacional tanto como los aranceles y han sido utilizadas y continúan empleándose por países miembros de la Organización Mundial del Comercio para evadir el cumplimiento de compromisos adoptados en materia de libre comercio⁽²⁷⁾.

Por estas razones es necesario establecer procedimientos analíticos de clasificación, diferenciación varietal y geográfica, a fin de que el Estado Nacional, a través de su organismo de control y fiscalización, tenga herramientas objetivas⁽²⁸⁾, no sólo para la defensa de las exportaciones sino también para proteger las transacciones de los productores de uvas ante los elaboradores de vinos.

Respecto de la clasificación varietal cabe destacar que en la Argentina se considera como monovietal a aquellos vinos que contienen un 85% o más de la variedad correspondientemente declarada, de acuerdo a la Legislación Argentina^(1, 29,30). Para poder clasificar la variedad y su origen geográfico es necesario establecer un banco de datos de vinos argentinos de diferentes variedades a través de microvinificaciones protocolizadas y procedentes de zonas geográficas indudables para poder contrastar los vinos comerciales tanto en su variedad como en su origen con el mismo método analítico. El objetivo de las mismas es producir vinos constituidos por sus componentes naturales y sin sufrir prácticas agresivas como el excesivo prensado que otorga a los vinos, aromas herbáceos que constituyen un defecto en los mismos. Se trata de reproducir las mismas condiciones que en bodega pero sin el agregado de

estabilizantes, clarificantes u otra práctica enológica que aún permitida pueda variar, modificar o exaltar alguna condición del vino. En el caso de los vinos blancos la aplicación de frío en todas sus etapas de elaboración tiene como objetivo la inhibición de las oxidasas.

La clasificación varietal de vinos tintos lo efectúa el laboratorio de Alemania "Institut fur Lebensmittelchemie" analizando el perfil de antocianos⁽²⁹⁾, este laboratorio actúa como aduana de la Unión Europea. Esto lleva a posicionar la defensa de las exportaciones de manera objetiva y fehaciente.

I.3.6. Marco regulatorio

De esta discusión surge la necesidad del INV de adecuarse metodológicamente a las nuevas exigencias del mercado, en su función de organismo oficial del control de vinos para la aplicación de la ley de vinos N° 14.878 y ley N° 25163 de Denominación de Origen (DO)⁽²⁸⁾. Esto consiste en poder avalar analíticamente todas las decisiones que se desprendan de la aplicación de estas leyes, donde se establecen las normas generales para la "Indicación de Procedencia" (IP), "Indicación Geográfica" (IG) y "Denominación de Origen Controlada" (DOC), normativa que se basa en establecer un sistema de registro, reconocimiento y protección de los nombres geográficos argentinos, para designar el origen de los vinos y de las bebidas espirituosas de origen vínico. Para esta ley sólo se justificarán las IP, IG y DOC cuando las características del producto sean atribuibles a su origen geográfico.

En el caso de vinos procedentes de uvas tintas actualmente se analiza el perfil de antocianos por cromatografía líquida de alta performance (HPLC) según la resolución de la OIV "Commission II- Oenologie": OENO 22/2003 de la OIV y la resolución C 23/2006 del INV^(29,30).

Para los vinos procedentes de uvas blancas no existe un sistema analítico que posibilite dicha diferenciación, debido a que en vinos tintos el perfil de antocianos proviene del color de los vinos y por lo tanto no pueden analizarse en vinos blancos. Por ende, la posibilidad de poder caracterizar

varietalmente los vinos blancos monovarietales, mediante el análisis del perfil aromático otorgaría una herramienta objetiva de evaluación de los vinos.

I.4. El perfil aromático de los vinos blancos

El estudio del aroma del vino presenta una alta complejidad debido a que, por tener un número elevado de moléculas de diferente peso molecular, polaridad y punto de ebullición, es necesario un estudio detallado de cuáles fueron las condiciones óptimas de extracción y condiciones instrumentales adecuadas para su estudio cualitativo y cuantitativo mediante cromatografía gaseosa (GC).

Durante muchos años, el estudio de los compuestos volátiles responsables del aroma de vinos, y de alimentos en general, ha estado limitado y ha sido dependiente de los avances tecnológicos realizados en el campo de la química analítica instrumental, especialmente sobre las técnicas cromatográficas (gaseosa y líquida) y espectrometría de masas. En las últimas décadas, los progresos logrados en estas técnicas instrumentales (debidos principalmente a la revolución que ha existido en el campo de las ciencias informáticas) han permitido separar, identificar y cuantificar más de 5.000 compuestos químicos volátiles odorantes en los diversos productos alimenticios con el objetivo de su tipificación varietal y origen geográfico (31,32,33,34 ,35,36,37,38,39,40,41).

I.4.1. Clasificación de los aromas del vino

En general, los aromas del vino fueron clasificados como aromas primarios, secundarios y terciarios. Dentro de los aromas primarios a su vez se dividen en aroma varietal y aroma pre-fermentativo. El aroma varietal se compone de aquellas sustancias que proceden directamente de la variedad de uva utilizada. En tanto que, el aroma pre-fermentativo está constituido por compuestos que se generan en el transcurso de la manipulación, preparación, extracción y acondicionamiento del mosto en la bodega.

Los compuestos volátiles que contribuyen al aroma de la uva fueron principalmente ésteres del ácido acético y monoterpenos tales como Linalol, Geraniol, Nerol, Citronerol, α -Terpineol ⁽⁴²⁾. Otros grupos de compuestos aromáticos volátiles que influyen de manera determinante en el aroma del mosto fueron los aldehídos como el trans-2-Hexanal y el n-Hexanal, y los alcoholes compuestos de n-alcoholes entre 4 y 11 átomos de carbono, alcoholes insaturados y ramificados de cadena corta y alcoholes aromáticos como el Alcohol bencílico. En general estos compuestos se forman durante los procesos de elaboración y fabricación del mosto, por tanto se incluirían en la clasificación de aroma pre-fermentativo ⁽⁴³⁾.

Por otro lado, cabe señalar también que se ha descrito la existencia en uva de una gran cantidad de compuestos aromáticos en forma glicosilada no volátil ⁽⁴⁴⁾. Dentro de este grupo cabe destacar como más abundantes los terpenos y los monoterpenos. El complejo terpeno-azúcar está formado por un disacárido del que siempre forma parte una molécula de glucosa. El enlace de unión se establece entre la molécula de glucosa y el monoterpeno. Los monoterpenos más comunes y destacables, que forman parte de estos complejos fueron Geraniol, Nerol y Linalol ^(42,44).

Generalmente, durante el proceso de maduración de la uva, los terpenos glicosilados fueron transportados desde la piel del grano de uva a la pulpa y pueden ser liberados de los residuos de azúcar por hidrólisis enzimática o química a lo largo de los procesos pre-fermentativos y fermentativos, contribuyendo a incrementar el aroma del vino ⁽⁴⁴⁾.

Respecto del aroma secundario o fermentativo, es el que se atribuye a los compuestos generados por el metabolismo de las levaduras, mayoritariamente las pertenecientes a la especie *Saccharomyces cerevisiae*, ya que es la levadura que finalmente se impone durante el proceso de fermentación alcohólica. También contribuyen en menor grado aquellos compuestos sintetizados por distintas especies de bacterias ácido lácticas durante el proceso de fermentación maloláctica y las levaduras oxidativas y apiculadas presentes durante los primeros días de fermentación ^(44, 45, 46,47).

En un proceso de fermentación alcohólica modelo con la levadura *Saccharomyces cerevisiae*, a una concentración inicial de azúcares reductores del 20% (p/v), el 95% de azúcar reductor se convierte en Etanol y Dióxido de carbono. Un 1% es utilizado por la célula para generar su propio material celular y el 4% restante se convierte en otros productos finales, generalmente compuestos de naturaleza volátil ^(45,46,). Dentro de este grupo se incluyen dos tipos de compuestos relevantes, los alcoholes y los ésteres ⁽⁴³⁾. Los alcoholes cuantitativamente mayoritarios procedentes del metabolismo de la levadura fueron el Etanol y el Glicerol, seguidos por los dioles y los alcoholes superiores alifáticos (1-Propanol, 2-Metil-1-propanol, 2-Metil-1-butanol y 3-Metil-1-butanol) y aromáticos (2-Feniletanol) ⁽⁴⁶⁾.

Por lo que se refiere a los ésteres, su producción transcurre en paralelo a la formación del etanol. Aunque se producen en pequeñas cantidades fueron los compuestos que determinan en mayor intensidad el aroma secundario del vino. El éster mayoritario en vinos es el Acetato de etilo y tiene connotaciones aromáticas no deseables ^(43,45), pero también se forman otros ésteres de alcoholes superiores (Acetato de isobutilo, de isoamilo, de 2-feniletilo) y de ácidos grasos de cadena corta (Caproato de etilo, Caprilato de etilo) conocidos como “ésteres afrutados” que fueron responsables del aroma frutal y floral de los vinos ⁽⁴⁴⁾. Para el caso del Acetato de isoamilo se ha llegado a describir que la odorosidad de determinados vinos conocida como carácter “duco” ^(48, 49,50,51) depende directamente de la cantidad de este compuesto. Por tanto, la presencia de Acetato de isoamilo y también la de Acetato de 2-feniletilo en el mosto fermentado se considera una cualidad positiva que inspira fragancias afrutadas y por consiguiente, realza la calidad del producto.

Además de estos compuestos, las levaduras sintetizan también otros compuestos aromáticos minoritarios que incluyen:

- I. Aldehídos producidos por la oxidación de los alcoholes (acetaldehído),

II. Cetonas y ácidos orgánicos cuyo impacto sensorial sobre el aroma del vino es muy débil (Acetona, Acetoína, 2, 3-Pentadiona y Ácido acético),

III. Fenoles procedentes del metabolismo de la microflora o bien de la hidrólisis de polifenoles presentes en la uva (4-Vinilfenol, 4-Vinilguayacol),

IV. Compuestos orgánicos sulfurados derivados del metabolismo de aminoácidos azufrados⁽⁵²⁾.

El aroma terciario o post-fermentativo, aparece como consecuencia de una serie de reacciones enzimáticas y/o físico-químicas que tienen lugar en el proceso de envejecimiento y crianza del vino. Por tanto, dependerá de las condiciones en las que se lleve a cabo dicho proceso.

Según el tipo de envejecimiento se distinguen dos tipos de “bouquet”. El “bouquet” de oxidación, cuando el proceso tiene lugar en bodega de madera o el “bouquet” de reducción formado durante el envejecimiento en botella.

El “bouquet” de oxidación es el que deriva de la síntesis de acetaldehídos y/o acetales y también de la extracción de una serie de compuestos procedentes de la madera, así como de la difusión del oxígeno a través de los poros de la misma. La interacción con los productos propios del vino permite el enriquecimiento del aroma que da origen al “bouquet”. Ejemplos de este tipo de compuestos fueron los compuestos fenólicos que provienen de la degradación de la lignina de la madera, o lactonas como la 3-Metil-octalactona⁽⁴⁹⁾.

Respecto a los ésteres de acetato presentes en el mosto fermentado, a excepción del Acetato de etilo, del Succinato de dimetilo y de los ésteres etílicos de caproato y caprilato, la concentración del resto disminuye durante el envejecimiento.

Consecuentemente, habrá una pérdida del carácter afrutado y de la sensación de frescura del vino joven. Por lo que se refiere a los alcoholes superiores, su concentración durante esta etapa disminuye o permanece prácticamente constante^(46,47,53). Por último hay que destacar que la

concentración de los alcoholes monoterpénicos del vino procedentes de la uva, como el Linalol, Geraniol y Citronelol, disminuyen a la vez que aumenta la del Óxido de nerol, Hidroxilinalol e Hidroxicitronelol ⁽⁴⁶⁾.

Pese a la complejidad de esta clasificación, el aroma genérico de fondo, se atribuye mayoritariamente, a compuestos aromáticos sintetizados por la levadura vínica *Saccharomyces cerevisiae* a lo largo de la fermentación alcohólica ⁽⁵⁴⁾, es decir, al aroma secundario. Los metabolitos secundarios más relevantes en el aroma genérico de fondo fueron los ésteres volátiles con fragancias aromáticas y sus correspondientes precursores alcohólicos. En términos generales, se considera que su contribución está íntimamente relacionada con la percepción de la calidad del vino.

I.4.2. Valor de aroma (OAV)

El valor de aroma o en inglés: Odor Activity Value (OAV) es el cociente entre la concentración de un odorante y su umbral de percepción, y proporciona una primera idea sobre la importancia o contribución de dicho odorante al aroma global del producto en el que se encuentre. Si la concentración del compuesto es igual o superior al umbral de detección, entonces el OAV es igual o mayor que la unidad y el compuesto participará en el aroma, tanto más, cuanto mayor sea el cociente ⁽⁵⁵⁾.

Para distinguir entre aromas activos e inactivos se define el parámetro «valor de actividad aromática» (OAV), que mide la actividad aromática de un compuesto en una matriz determinada. Los compuestos aromáticamente activos serán aquellos que tengan un valor de aroma superior a 1.

Se considera que una sustancia no participa en el aroma del producto evaluado si su valor de aroma es menor que la unidad.

Sin embargo, este parámetro no tiene en cuenta los efectos sinérgicos y antagónicos que se pueden dar entre odorantes. Además, asume que la relación entre la concentración de un compuesto y la intensidad con la que se percibe es lineal, cuando en realidad no lo es. Por tanto, aunque el OAV constituya un parámetro aproximado, sí proporciona de forma rápida una idea

acerca de la importancia sensorial de un compuesto, lo que permite evaluar y transformar de manera sencilla los datos obtenidos a partir del análisis cuantitativo en información sensorial.

I.5. Metodología analítica en el estudio de los aromas en vinos

El conocimiento adquirido a nivel mundial sobre la composición odorante de vinos, ha puesto de manifiesto la necesidad de valerse de los datos analíticos obtenidos en los estudios realizados, ya que ellos proveen información fundamental y complementaria al desarrollo de las ciencias vitícolas y enológicas. El análisis instrumental del aroma del vino se realiza teniendo en cuenta las siguientes etapas: extracción y concentración de compuestos volátiles, purificación eventual de extractos, identificación y cuantificación.

La etapa de extracción y concentración de extractos constituye el punto crítico de la metodología. Las técnicas más utilizadas fueron la destilación, la extracción por solventes, la adsorción en soportes sólidos y los métodos de headspace (espacio de cabeza).

Un método muy utilizado es la extracción de compuestos volátiles por un solvente no miscible con el vino. Cambiando la polaridad del solvente empleado se pueden extraer selectivamente sustancias de diferente polaridad, cuando sus concentraciones fueron superiores a 10 mg.L^{-1} ^(56,57).

Otro método consiste en realizar una destilación a fin de obtener una solución hidroalcohólica que contenga los componentes odorantes, los cuales posteriormente deben ser extraídos por un solvente adecuado antes de efectuar el análisis instrumental. Su principal ventaja es la eliminación de las sustancias no volátiles del vino, pero el calentamiento puede producir modificaciones químicas de los compuestos de interés. Una vía alternativa sería trabajar por destilación al vacío a bajas temperaturas⁽⁵⁸⁾.

Los métodos de espacio de cabeza o headspace ⁽⁵⁹⁾ fueron interesantes porque aportan información sobre la composición de la fase gaseosa que está en contacto con la mucosa nasal durante la degustación del vino. En esta fase (gas), la concentración de los compuestos químicos es insuficiente para efectuar el análisis instrumental, lo que requeriría una concentración previa de los analitos.

Los métodos de adsorción sobre polímeros de diferentes polaridades, carbón y sílice fundida han sido utilizados, aunque se ha constatado que estos métodos presentan defectos de adsorciones irreversibles ⁽⁶⁰⁾.

La técnica de extracción en fase sólida (SPE) tiene la ventaja de trabajar con pequeños volúmenes de muestra y solventes pero la concentración obtenida de compuestos volátiles resulta ser insuficiente ⁽⁶¹⁾.

En lo que respecta a la microextracción en fase sólida (SPME), esta técnica de extracción está basada en la adsorción de la fracción volátil en una fibra capilar recubierta con una fase de polaridad conocida. Esta fibra es introducida en una fase líquida o expuesta a la fase gaseosa (headspace) presente sobre una muestra líquida o sólida. La siguiente etapa es la desorción térmica de los componentes adsorbidos sobre la fibra en el inyector de un cromatógrafo de gases. De este modo la SPME permite realizar una extracción rápida en una sola etapa, sin necesidad de utilizar solventes ni procesos complejos y largos de extracción ^(62,63).

Con miras a mejorar la precisión de detección de compuestos difíciles de cuantificar se ha puesto a punto recientemente métodos de cuantificación usando dilución isotópica SIDA (en inglés: Stable Isotope Dilution Assay). Este método se basa en la utilización, como estándar interno para cada compuesto a medir, de la misma molécula marcada con un isótopo estable. En los últimos años, esta metodología ha sido muy aplicada en enología, sobre todo para la cuantificación de sustancias que se encuentran en muy baja concentración. Sin embargo, esta metodología solo es utilizada para analizar solo aquellos compuestos que tengan comercialmente la misma molécula marcada con un isótopo estable ⁽⁶⁴⁾.

En conclusión, no existe una técnica ideal que permita realizar el análisis completo y definitivo del aroma de un vino. Esto se debe a que los compuestos odorantes tienen diferente naturaleza química y se encuentran en concentraciones muy variadas en el producto ^(65, 66, 67, 68, 69,70).

En la obtención de los extractos odorantes de los vinos, o de cualquier producto alimenticio, la representatividad de la composición química odorante de la muestra es un factor que debe considerarse cuidadosamente. La representatividad es primordial, porque de ella depende la validez de los resultados analíticos obtenidos.

La GC es la técnica elegida y utilizada para la separación final de los compuestos volátiles de los extractos vínicos. Varios parámetros influyen en las separaciones instrumentales, como ser el tipo de inyección, el tipo de columna capilar y las condiciones cromatográficas elegidas.

La cuantificación de los compuestos volátiles identificados, es la siguiente etapa. La gran variación de los tenores encontrados en los vinos, de estructuras y orígenes similares, puede ser explicada por la gran diversidad de métodos utilizados para realizar las cuantificaciones.

En resumen, todos los factores mencionados muestran la dificultad que presentan los estudios para determinar las sustancias químicas que generan los aromas de los vinos. Las estrategias elegidas para la investigación, como así también la gran diversidad de los métodos de análisis, no conducen a resultados definitivos, pero sí a tendencias verificables.

Los vinos contienen cientos de compuestos odorantes inmersos en una solución hidroalcohólica, la cual posee además otras sustancias químicas solubilizadas (azúcares, ácidos orgánicos, etc.). Los compuestos odorantes fueron principalmente terpenos, alcoholes superiores, aldehídos, ésteres, lactonas, cetonas, norisoprenoides, hidrocarburos, heterociclos y para su estudio requiere que sean separados de las sustancias concomitantes presentes en el vino, debido a que estas últimas interfieren en las determinaciones analíticas ^(67, 68, 69,70).

En este trabajo se evaluó y optimizó un método de extracción y enriquecimiento de los componentes odorantes, que evita el progreso de reacciones paralelas indeseables (oxidaciones y descomposiciones). Este método permitió eliminar los interferentes químicos y alcanzar una concentración adecuada de los analitos para sus determinaciones cualitativas y cuantitativas. El método original fue propuesto por Gunata y col. ⁽⁵⁶⁾ para variedades que poseen una alta concentración de compuestos químicos odorantes volátiles, siendo apropiado para el análisis de muestras de uvas, vinos y mostos, y emplea un equipamiento sencillo y de bajo costo. Para poder aplicarlo a las muestras propuestas en este estudio ha sido necesario ajustarlo a las condiciones de rutina del laboratorio, a fin de optimizarlo y estandarizarlo para vinos.

I.6. Noción de paisaje

La noción que tradicionalmente se tenía, tanto en geografía como en otras disciplinas y como en el contexto general de la cultura popular de paisaje, era básicamente fisonómica coincidiendo en la práctica con la noción de unidad natural.

Un paisaje es, a grandes rasgos, una asociación de relieve, clima, vegetación y suelos. La ciencia del paisaje se fundamenta en una metodología donde, en función de unas dimensiones espaciales, se clasifican los paisajes en una organización jerárquica o taxonómica de acuerdo con su dinámica.

I.6.1. Mecanismos de dispersión

En la conformación del paisaje cobra importancia la dispersión, la cual es un proceso activo y dinámico de transporte que tiende a ubicar la unidad de dispersión en sitios seguros desde el punto de vista físico y competitivo.

La unidad dispersante puede consistir en la semilla, incluir al fruto y ocasionalmente uno o más verticilos florales. Estas estructuras accesorias representan adaptaciones a distintos agentes dispersantes ^(80,81).

I.6.1.1. Diseminación a través de semillas, flores y frutos

La diseminación representa la capacidad que tienen algunos organismos por sí mismos o por algunos de sus elementos (granos), de trasladarse o de dispersarse a distancias más o menos largas:

- **Diseminación activa:** La mayoría de los organismos animales por su intrínseca capacidad de desplazarse desarrollan la diseminación activa. Fueron las migraciones, que se originan por diversas razones como la escasez de alimento, la competencia territorial por un área de reproducción. También hay plantas que desarrollan una diseminación activa o autocoria (gr. Auto: uno mismo; coreo: cambio de lugar) porque tienen órganos que propulsan las semillas a la distancia suficiente para ocupar un territorio sin restar espacio a la planta progenitora, por ejemplo las leguminosas.
- **Diseminación pasiva:** implica que un ser vivo necesita de un factor externo como agente de transporte para diseminarse.

I.6.1.2. Diseminación a través del viento y su influencia en la pruina de las bayas

Mediante la diseminación por el viento de la unidad dispersante puede llegar a las pruinas de las bayas de las vides. Esta es una capa cerosa que recubre la cutícula, dando al racimo un aspecto exterior mate o pulverulento. Vista al microscopio electrónico, la pruina se presenta en forma de escamas lobuladas y dispuestas imbricadas en forma similar a las tejas de un tejado. Esta sustancia de carácter hidrófugo (evita la humedad o las filtraciones) recubre homogéneamente los granos de uva, con un espesor de unos 100 microgramos por centímetro cuadrado, teniendo como misión primordial proteger los frutos de los factores atmosféricos, frenar las evaporaciones de agua que contiene la pulpa, así como retener los microorganismos, especialmente las levaduras autóctonas desarrolladas en los viñedos.

La pruina está compuesta en sus dos terceras partes de ácido oleánico, además de otros compuestos (alcoholes, ésteres, aldehídos, ácidos grasos,

parafinas, etc.). El ácido oleánico es un factor de crecimiento de las levaduras, por la cual éstas se depositan durante la maduración de la uva en esta capa e intervienen en el desarrollo de las levaduras en la fase pre-fermentativa y fermentativa de la fermentación alcohólica. Las técnicas de maceraciones peliculares se aprovechan de este efecto, así como también durante las maceraciones de tintos, localizándose una mayor concentración de pruina en la parte inferior del depósito de fermentación ^(82,83).

La cera cuticular de la uva está formado por un 50% de ácido D-oleoico que actúa como un factor de crecimiento de la levadura *Saccharomyces cerevisiae* ⁽⁹⁶⁾ y está dispuesta en forma de costras sobre la cutícula de la baya de los racimos expuestos al medio ambiente.

La pruina, es entonces, una sustancia grasa que queda expuesta al área de influencia de aromas provenientes del entorno paisajístico.

I.6.1.3. Absorción de compuestos volátiles por raíces

Al producirse la diseminación de la unidad dispersante es necesario considerar que, en el caso de compuestos volátiles exista una absorción por raíces y traslado a las hojas. Considerando que el contacto de los nutrientes con la superficie de la raíz es un requisito importante para que se produzca la absorción de los mismos y que la misma se puede producir de dos formas: a) en forma directa por el crecimiento de las raíces y b) por movimiento de los nutrientes por difusión o flujo masal desde el suelo hasta la superficie de las raíces.

a) En forma directa por la raíz. A medida que la raíz crece, se ubica en el suelo en el que encuentra los nutrientes disponibles para la planta. La cantidad de nutrientes que intercepta en forma directa la raíz se encuentra relacionada con la cantidad de nutrientes disponibles en el suelo ocupado por la raíz y el % de suelo explorado por la raíz. En general solo un pequeño % del total de nutrientes absorbido por la raíz llega por esta vía.

b) Movimiento por difusión y flujo masal de los nutrientes. El mayor porcentaje de los nutrientes se mueve desde el suelo antes de ser absorbido por las raíces. Los mecanismos de transporte involucrados en el movimiento de los nutrientes en el suelo hasta su llegada hasta la superficie de las raíces fueron la difusión y el flujo masal. Difusión: Cuando las raíces absorben nutrientes se crea un gradiente de concentración de nutrientes entre el suelo y la raíz. El resultado de este gradiente es un movimiento de nutrientes hacia las cercanías de las raíces por difusión. La cantidad de nutrientes transportadas por este mecanismo va estar a estar relacionado con el gradiente de concentración y con el coeficiente de difusión del nutriente (que varía con el tipo de suelo y la movilidad del nutriente en el suelo). Flujo masal: Es el movimiento de agua y de los nutrientes que se encuentra disuelto en la masa líquida que llega hasta las raíces como resultado del proceso de transpiración de la planta. La cantidad de nutrientes, que llega por este movimiento, está relacionada con la concentración del mismo en la solución del suelo y con el volumen de agua que absorbe la planta (82, 83, 84, 85, 86,87).

I.7. Relación del perfil aromático con la flora autóctona

Existen numerosas publicaciones sobre las variables climáticas, edafológicas, altitud, prácticas agrícolas como conducción del viñedo, tipo de riego, y tipo de poda que influyen sobre la diferenciación y tipificación del “Terroir” (71, 72,73, 74, 75,76.77.78). Sin embargo, no existen publicaciones que determinen de manera objetiva la influencia de la flora autóctona sobre el “Terroir”.

Respecto de las variables que definen un “Terroir” anteriormente citadas, entre las cuales el paisaje es someramente soslayado, se han publicado pocos

estudios científicos que relacionen la interacción entre las plantas aromáticas y las vides que se encuentran en las cercanías de dichas plantaciones ⁽⁷⁹⁾.

Tampoco se conoce en qué magnitud aquellos componentes que se encuentran por debajo del umbral de percepción inciden en la percepción global de los aromas del vino y si éstos tienen alguna relación directa o indirecta con la flora autóctona.

No existen estudios en Argentina que relacionen el contenido de componentes volátiles del vino con el entorno geográfico o paisajístico de los viñedos que otorguen a las zonas las características de un “Terroir”.

I.7.1. Las jarillas

Las jarillas fueron la única de las especies estudiadas que dispersa el fruto completo a pesar de que el mismo es seco y dehiscente, constituyendo un caso particular de dispersión denominado, por algunos autores, como esclerendocoria.

En estudios descriptivos de las zonas geográficas vitivinícolas de la Argentina, se ha observado que los viñedos se encuentran implantados entre los 900 metros y 1500 metros de altitud aproximadamente, coincidiendo con la distribución de la vegetación arbustiva dominante de la familia *Zygophyllaceae* ^(88,89 90,91), especialmente del género *Larrea* (jarillas).

Desde la zona patagónica hasta la provincia de Salta existen tres especies de jarillas:

- *Larrea cuneifolia*: Con sus ramas siempre orientadas mirando al oeste-este, se desarrolla en suelos de textura fina. Es considerada flora provincial.
- *Larrea divaricata*: De ramas difusas y adaptadas a suelos arenosos y profundos.
- *Larrea nítida*: De hojas resinosas y brillantes, extrae agua de capas freáticas.

Las tres especies de jarillas están distribuidas según la altura sobre el nivel del mar: *Larrea cuneifolia* (hasta 1.200 msnm); *Larrea divaricata* (hasta 1.500 msnm) y *Larrea nítida* (desde 1.500 msnm) ^(88, 89, 90,91). La floración de las jarillas ocurre entre los meses de octubre y noviembre coincidiendo con el período de inflorescencia de la vid, lo cual puede implicar que exista interrelación cruzada, esto es, que los compuestos volátiles del polen de las jarillas sean adsorbidos en la superficie de la pruina de las bayas o bien que los compuestos volátiles sean absorbidos a través de los suelos por las raíces de las vides ^(82, 83, 86).

I.7.1.1. *Larrea cuneifolia*

Es un arbusto de tallos leñosos, cilíndricos y resinosos; alcanza hasta 3 m de altura. Flores amarillas. Hojas con 2 folíolos, bien soldados y convergentes. Florece de octubre a fines de noviembre. Fruto cápsula con pelos blanco grisáceos (como un copo de algodón), 5 semillas lisas, arriñonadas. Es única en dispersar el fruto completo, a pesar de que el mismo es seco y dehiscente, siendo un caso particular de "dispersión esclerendocoria" ^(88, 89, 90,91).

En Figuras 3 y 4 se observa el tamaño del arbusto y sus hojas y flores respectivamente.



Figura 3: Arbusto *Larrea cuneifolia*.



Figura 4: Hojas y flores de *Larrea cuneifolia*.

I.7.1.2. *Larrea divaricata*

Tiene similar descripción que *Larrea cuneifolia*, en folíolos divergentes.

En Figura 5 se muestra el ejemplar y en Figura 6 sus hojas y flores.



Figura 5: Ejemplar de *Larrea divaricata*.



Figura 6: Hojas y flores de *Larrea divaricata*.

I.7.1.3. *Larrea nítida*

Arbusto de aspecto similar a *Larrea cuneifolia* y *Larrea divaricata*, pero con más brillo (por su mayor contenido en resinas) y en general de menor porte: 0.5-1 metros de altura. Las hojas presentan de cinco a ocho folíolos, tienen una longitud de 0.7 a 1.3 centímetros, con los folíolos sésiles, asimétricos y obtusos. El fruto es una cápsula globosa de color blanco-grisáceo.

En Figuras 7,8 y 9 se visualiza un ejemplar de *Larrea nítida* y sus hojas y flores.



Figura 7: Arbusto de *Larrea cuneifolia*.



Figura 8: Hojas y flores de *Larrea nítida*.



Figura 9: Flores.

Los frutos (Figura 10) poseen una estructura plumosa.

Por acción del viento los compuestos volátiles de los frutos y del polen de las flores podrían ser depositados en la superficie de la pruina de las bayas.



Figura 10: Frutos.

Su sistema radical superficial, poco profundo y muy extenso. Llega a ocupar casi el total del espacio que hay entre un arbusto y otro, se caracteriza por tener raíces secundarias y principales leñosas y aromáticas (Figura 11).



Figura 11: Raíces superficiales.

Los ejemplares de las jarillas se caracterizan por ser muy resinosos y de gran perfume. Por lo tanto, es posible que exista una interrelación entre las

jarillas y las vides que explique por qué una misma variedad de vino se expresa de manera diferente según su procedencia geográfica, otorgándole las características de un “Terroir”.

I.8. Hipótesis

Es esperable, como hipótesis, poder establecer relaciones ponderables entre la clasificación varietal y geográfica de vinos blancos y la composición y concentración de los componentes volátiles, relacionados con los aromas, mediante el análisis por cromatografía gaseosa y la identificación de los compuestos que influyen sobre el “Terroir” y su procedencia.

Puesto que la concentración y naturaleza de los aromas depende de factores de orden varietal, ambiental, agronómico y del proceso tecnológico de la vinificación⁽¹⁶⁾, ligados a la compleja actividad enzimática de levaduras y bacterias y a los correspondientes sustratos presentes en el mosto, se pretende encontrar e identificar componentes volátiles que estén presentes en los vinos, que se relacionen con la flora arbustiva autóctona que rodea los viñedos y que posibilite mediante un sistema estadístico predecir el origen de su “Terroir”.

I.9. Objetivos generales

Demostrar que es posible predecir la variedad y la procedencia geográfica de vinos blancos comerciales de diferentes calidades, mediante el análisis cromatográfico de compuestos aromáticos y el empleo de un modelo estadístico de predicción, sobre un banco de datos de vinos de origen varietal y geográfico indudable, generado a partir de microvinificaciones estandarizadas, otorgando al INV una herramienta objetiva para la fiscalización.

Encontrar posibles relaciones entre los componentes volátiles que discriminan zonas geográficas y la flora autóctona que rodea a los viñedos.

Probar, en la medida de lo posible, mecanismos de fijación de los componentes volátiles, provenientes del paisaje circundante, sobre la pruina, sustancia grasa dispuesta en forma de costras sobre la cutícula de la baya de los racimos expuestos al área de influencia de estos aromas o bien a través de la absorción de los componentes volátiles por las raíces de las vides.

I.10. Objetivos particulares

- ✓ Optimizar un método de extracción, separación, identificación y cuantificación de componentes volátiles, relacionados con los aromas, mediante cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama (FID) ⁽⁵⁶⁾.
- ✓ Elaborar un banco de vinos blancos de variedad y procedencia conocida, mediante microvinificaciones estandarizadas para obtener vinos de referencia.
- ✓ Analizar los componentes volátiles relacionados con los aromas en los vinos de referencia, para obtener datos analíticos respecto de variedad y origen geográfico.
- ✓ Generar un banco de datos analíticos a ser utilizado para análisis estadísticos.
- ✓ Obtener un sistema de clasificación varietal y de procedencia geográfica de los vinos blancos mediante análisis estadístico discriminante ⁽⁹²⁾.
- ✓ Predecir la variedad y la procedencia geográfica de vinos comerciales blancos monovarietales mediante el modelo estadístico discriminante.
- ✓ Identificar en la medida de lo posible si algunos de los compuestos volátiles analizados se relacionan con una fuente externa de procedencia y si éstos fueron los que posibilitan la diferenciación geográfica de los vinos.

- ✓ Establecer, en la medida de lo posible, si dichos compuestos superan el umbral de percepción o si solo contribuyen en la diferenciación geográfica.
- ✓ Verificar mediante ensayos sobre vides la posible absorción a través de las raíces de los componentes volátiles.
- ✓ Relacionar el contenido de los compuestos encontrados en vinos con la flora en la zona geográfica de procedencia ⁽¹⁰⁶⁾.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se detallan las condiciones experimentales del presente trabajo, incluyéndose la descripción de los materiales, de la instrumentación y de los procedimientos llevados a cabo. A fin de organizar el contenido se presentan siete secciones: Muestras; Obtención de microvinificaciones; Análisis cromatográfico del perfil de componentes odorantes de los vinos; Método de extracción y concentración de los analitos odorantes; Método estadístico: análisis discriminante y análisis de conglomerados; Estudio de los componentes odorantes de las jarillas y su presencia en suelos y en ejemplares de *Vitis vinífera* cv. Torrontés riojano; Influencia de la flora autóctona. Método estadístico: Análisis de conglomerados.

II.1. Muestras

II.1.1. Muestras de uvas de referencia

Se define como muestra de uvas de referencia a cierta cantidad (18 a 20 kilogramos) de uvas recolectadas en racimos en un área definida, inequívocamente clasificadas por ampelografía (Anexo I Parte 3). Las cuales fueron utilizadas para la construcción de bases de datos para diferentes determinaciones analíticas, tales como relaciones isotópicas de agua y alcohol, cationes, aniones, antocianos y aromas.

El muestreo fue realizado por especialistas ingenieros agrónomos del Departamento de Estudios Vitícolas del Instituto Nacional de Vitivinicultura, especializados en la clasificación ampelográfica de los viñedos implantados en Argentina, siguiendo el protocolo que especifica la Norma IRAM 29481-1-99^(93, 94,95).

Se extrajeron como mínimo dos muestras por cada finca, tomando una en el centro de la finca, compensada (esto es, siguiendo una cruz imaginaria entre hileras de vides hasta obtener 20 Kg de uvas de una superficie de no más de 5 hectáreas y otra en los límites de la misma, extraída del mismo modo, a no menos de 4-5 hileras del borde del viñedo y de acequias. La distancia entre ambas muestras fue menor a 5 Km. Cuando el área de extracción conformada por al menos una finca fue muy extensa, se la dividió en 2 o 3 partes (o las que fuera necesario) y se trabajó cada una de ellas como si fueran fincas diferentes.

Las muestras se extrajeron en momentos alejados de las horas de rocío o de una lluvia para evitar la humedad exterior. La uva fue madura y se extrajo durante el período de la vendimia. Cuando la parcela fue de uvas mezclas se indicó las variedades y porcentajes.

Los racimos se cortaron con tijeras, cuidando de no romper los granos, y ubicándolos, de modo tal que no se rompieran, en bolsas cerradas herméticamente con cinta de embalaje autoadhesiva.

Si el tiempo desde la extracción hasta la molienda superó las 5 horas, la bolsa se guardó, inmediatamente de cosechada la uva, en una heladera que llevó hielo común (utilizando doble bolsa para evitar una posible entrada de agua). Durante el transporte se fue reponiendo el hielo en la medida que se fue consumiendo, de manera de mantener la temperatura lo más cerca posible a 0°C y así evitar el inicio de las fermentaciones. En el caso de muestras de uva que debieron ser trasladadas desde otras provincias a Sede Central del INV en Mendoza, estas se enviaron refrigeradas el mismo día de cosechadas.

Se consignó el nombre de la zona vitícola de acuerdo a la clasificación establecida por el Instituto Nacional de Vitivinicultura según Resolución

C32/02⁽⁹⁴⁾ - Régimen IP e IG - Reconocimiento de oficio de algunas áreas y Resolución C37/02⁽⁹⁹⁾ - Reconocimiento de oficio de otras áreas geográficas que divide las áreas geográficas en Jujuy, Catamarca, Córdoba, Mendoza, San Juan, Neuquén, Río Negro, Salta y Tucumán. Cada área geográfica a su vez es subdivida en áreas que referencian un departamento o áreas vitivinícolas más pequeñas que ya tienen una Indicación geográfica reconocida tal como Valle de Uco, Vichigasta, Maipú, etc.

Se consignaron todos los datos que se pudieron obtener de las fincas: como su ubicación nominal, nombre del dueño, número de catastro, nombre de la finca, etc. En el Anexo I, Parte I consta a modo de ejemplo el protocolo de toma de muestra y el modelo de la planilla que se completó por cada finca o área de producción.

Por razones de confidencialidad no es posible dar a conocer estos datos. Los mismos se encuentran archivados en los documentos de registro y control de banco de datos del Instituto Nacional de Vitivinicultura.

El número total de muestras provenientes de fincas o áreas de producción muestreadas para todas las variedades de uvas tintas, rosadas y blancas fue de aproximadamente 400, las 37 fincas para variedades blancas resultaron proporcionales al total de la superficie implantada en toda la República Argentina.

En el caso de fincas muestreadas para variedades blancas de mayor producción fueron 37 fincas y figuran en la Tabla N° 2.

Tabla N° 2: Áreas geográficas y variedades de cepas blancas correspondientes a 37 fincas.

ÁREA GEOGRÁFICA	VARIEDAD	FINCAS
MENDOZA	CHARDONNAY	1
MENDOZA	CHARDONNAY	2
MENDOZA	CHARDONNAY	3
VALLE DE UCO	CHARDONNAY	4
MENDOZA	CHARDONNAY	5

Continuación Tabla Nº 2

ÁREA GEOGRÁFICA	VARIEDAD	FINCAS
VALLE DE UCO	CHARDONNAY	6
MENDOZA	CHARDONNAY	7
MENDOZA	CHARDONNAY	8
MENDOZA	CHARDONNAY	9
VALLE DE UCO	CHARDONNAY	10
VALLE DE UCO	CHARDONNAY	11
MENDOZA	CHARDONNAY	12
MENDOZA	CHARDONNAY	13
MENDOZA	TORRONTÉS	14
MENDOZA	TORRONTÉS	15
RIOJA	TORRONTÉS	16
RIOJA	TORRONTÉS	17
RIOJA	TORRONTÉS	18
RIOJA	TORRONTÉS	19
MENDOZA	TORRONTÉS	20
ESTE	TORRONTÉS	21
MENDOZA	SAUVIGNON	22
MENDOZA	SAUVIGNON	23
VALLE DE UCO	SAUVIGNON	24
MENDOZA	SAUVIGNON	25
MENDOZA	SAUVIGNON	26
MENDOZA	SAUVIGNON	27
MENDOZA	SAUVIGNON	28
MENDOZA	SAUVIGNON	29
VALLE DE UCO	SAUVIGNON	30
VALLE DE UCO	SAUVIGNON	31
ESTE	CEREZA	32
ESTE	CEREZA	33
MENDOZA	CEREZA	34
ESTE	CEREZA	35
VALLE DE UCO	CEREZA	36
ESTE	CEREZA	37

Se consignó todos los datos que pudieron obtenerse con respecto a la ubicación de la finca, tales como: posición espacial dentro de las áreas geográficas, distancia a la calle importante más próxima y su nombre, distancias a puntos de referencia importantes, trazándose un croquis o en su

defecto las coordenadas marcadas por el GPS (en inglés: Global Positioning System) sistema de posicionamiento global.

Al momento de la toma de muestras se indicó temperatura, humedad, nubosidad; si se riega solo con agua de pozo, de río, de lluvia o una mezcla. También se registró si el agua caída penetró lo suficiente, realizando un pozo alrededor de las plantas de aproximadamente medio metro como para que la misma haya sido absorbida por la planta.

Se identificó variedad de uva por ampelografía, siguiendo las directivas establecidas en la Lista de Descriptores de la OIV para las variedades y especies *Vitis* ⁽⁹⁵⁾, que incluyen una detallada observación de los órganos de la planta, sinónimos, origen, antecedentes, situación actual, características ampelográficas y diferenciales, comportamientos agronómico y fenológico, y aptitud. Los resultados conformaron una ficha complementada con fotografías de brotes, hoja, racimo, flor, baya y semilla, según consta en el Anexo I Parte 3.

Se determinó en la finca y mediante un densímetro Baumé la madurez de la uva ⁽⁹⁶⁾. Este dato se obtuvo del mosto después de moler y homogeneizar la muestra de uva.

Se registró el nombre del dique, río, laguna, etc. que alimenta al canal o sistema de riego y, cuando fue posible, el origen del agua que a la vez forma esos ríos o espejos de agua.

Se indicó el tipo de suelo: calcáreo, arcilloso–calcáreo o arenoso ⁽⁹⁷⁾; si se encuentra en un cerro o planicie; se registró la exposición solar y altitud estimada.

También se indicó si la vid tiene menos de 10, entre 10 y 25, o más de 25 años, y si las uvas extraídas dan origen a un vino de mesa, regional o de alta calidad.

Se registró si durante el verano se realizaron deshojes, despampanado u otra actividad cultural relevante como agregado de sulfato de cobre, pesticidas, etc. El objetivo es verificar si éstas prácticas culturales influyen o no en los resultados de los análisis que conforman el banco de datos del INV.

En el caso de la diferenciación de variedades y de zonas geográficas mediante el análisis del perfil de componentes aromáticos y aplicación del análisis discriminante no se obtuvieron diferencias significativas.

II.1.2. Obtención de microvinificaciones

El objetivo de las mismas fue producir vinos de referencia constituidos por sus componentes naturales y sin sufrir prácticas agresivas, como por ejemplo, el excesivo prensado que otorga a los vinos aromas herbáceos que constituyen un defecto en los mismos. Se trata de reproducir las mismas condiciones que en bodega pero sin el agregado de estabilizantes, clarificantes u otra práctica enológica que, aún permitida, pueda variar, modificar o exaltar alguna condición del vino ^(98,99). En el caso de los vinos blancos, la aplicación de frío en todas sus etapas de elaboración tiene como objetivo la inhibición de las oxidasas.

La elaboración de microvinificaciones se realizó en tachos de plástico de cloruro de polivinilo que no ceden, en teoría, compuestos, de boca ancha, de 20 litros de capacidad.

Para la elaboración de vinos de referencia, mediante microvinificaciones, se fijaron ciertas pautas, siguiendo las condiciones de los procesos de vinificación normales en bodegas ^(16,98) que fueron protocolizadas por el INV para lograr repetitividad en subsiguientes vendimias. El protocolo figura en el Anexo I Parte 2.

Para las microvinificaciones se utilizaron 20 kilos de uvas provenientes de las tomas de muestras en bolsas de plásticos refrigeradas externamente. El rendimiento estimado para 20 kilos es de 16 litros de vino.

1. El descobajado se realizó a mano extrayendo todas las partes verdes del racimo.
2. El prensado se realizó con presión controlada de 0.4 Bar obteniendo una combinación de mosto prensado y mosto gota.

3. Para la fermentación alcohólica se usó previamente un pool de levaduras *Saccharomyces cerevisiae* colectado en el INV.
4. Se hizo un pie de cuba que consistió en el agregado de 0.5 gramos de levadura por cada litro de vino en un volumen del 10 % del volumen total a elaborar depende del volumen obtenido por cada variedad ya que el rendimiento depende no solo de la cantidad pesada sino del tamaño del grano.
5. La maceración se efectuó se efectuó a 18 ° C” en tachos de 20 L hasta la obtención de valores de azúcares reductores menores a 1.80 g/L, determinado por Felhing modificado por el INV ^(16,98).
6. Al finalizar la fermentación y para eliminar posibles agentes reductores formados se trasegó el vino, esto es, se lo dejó fluir de manera que tuviera contacto con el aire y de esa manera el vino volviera a su normalidad.
7. El desborre se hizo a mano por desnivel y precipitación espontánea.
8. La estabilización y conservación de los vinos se realizó mediante el suministro de nitrógeno, gas inerte, en cámaras frigoríficas a 4 ° C.
9. Finalmente el vino fue embotellado en envases de vidrio de 750 ml y tapado con corchos naturales y resguardado en cámara frigorífica a 4 ° C.

II.1.3. Microvinificaciones estandarizadas para clasificación varietal

Para la elaboración del banco de datos se seleccionaron:

- 6 muestras de cv. Cereza,
- 13 muestras de cv. Chardonnay,
- 10 muestras de cv. Sauvignon blanc y
- 8 muestras de cv. Torrontés riojano.

II.1.4. Microvinificaciones estandarizadas para clasificación de Terroir

Las 37 muestras de vinos fueron agrupadas según su zona de procedencia en:

1. La Rioja 4 muestras provenientes de los departamentos de Chilecito (Vichigasta, Malligasta) y Villa Unión.
2. Mendoza: 20 muestras provenientes de los departamentos de Luján y Maipú.
3. Valle de Uco: 8 muestras del departamento de Tunuyán.
4. Este: 5 muestras de Zona Este de Mendoza (departamentos de San Martín y Rivadavia).

II.1.5. Muestras de vinos comerciales para contrastación

Se seleccionaron 25 muestras de vinos comerciales de diferentes franjas comerciales declarados como monovarietales y con su procedencia en la etiqueta. Cabe destacar que se considera como monovarietal a aquellos vinos que contienen un 85% o más de la variedad correspondientemente declarada, de acuerdo a la legislación Argentina en la Resolución C.20 -2004.INV ^(1, 97,99, 100).

La elección de vinos comerciales de diferentes franjas comerciales tiene como finalidad incorporar vinos que hayan tenido prácticas enológicas tales como clarificación o agregado de estabilizantes de tal manera que estas prácticas sean independizadas de la clasificación varietal o procedencia de origen.

II.2. Análisis cromatográfico del perfil de componentes odorantes de los vinos

De acuerdo con lo expuesto en el Capítulo Introducción, en esta tesis, se evaluó y optimizó el método original propuesto por Gunata y col. ⁽⁵⁶⁾. El mismo,

está orientado para variedades que poseen una alta concentración de compuestos químicos odorantes volátiles terpénicos, lo que constituye una limitación importante, siendo apropiado para el análisis de muestras de uvas, vinos y mostos muy perfumadas del tipo moscateles.

Su principal ventaja es que emplea un equipamiento sencillo y de bajo costo, lo cual resultó ser definitivo a la hora de elegir un posible método analítico de acuerdo con las posibilidades presupuestarias del laboratorio.

También fue necesario optimizar el método de extracción y enriquecimiento de los componentes odorantes, para evitar el progreso de reacciones paralelas indeseables (oxidaciones y descomposiciones), así como eliminar los posibles interferentes químicos y alcanzar una concentración adecuada de los analitos para sus determinaciones cualitativas y cuantitativas.

Para poder aplicarlo a las muestras propuestas en este estudio, ha sido necesario ajustarlo a las condiciones de rutina del laboratorio, a fin de optimizarlo y estandarizarlo para vinos blancos monovarietales.

II.2.1. Optimización del método Gunata

Debido a las limitaciones referidas al número y concentraciones de compuestos volátiles que se pueden analizar por el método descrito por Gunata ⁽⁵⁶⁾, se decidió realizar la optimización y adecuación del método a las condiciones experimentales necesarias para la separación y resolución de un número mayor de compuestos odorantes.

Los estudios realizados para la optimización del método de extracción y cuantificación por cromatografía de gases fueron divididos en 4 etapas:

1. Seleccionar los compuestos volátiles que se emplearán a lo largo de todo el trabajo.
2. Fijar las condiciones cromatográficas más idóneas. Se buscaron las condiciones cromatográficas óptimas (columnas, velocidades de flujo de transporte o gas carriers y gases auxiliares, y programas de

temperatura de inyector, horno y detector) para cuantificar los diferentes compuestos químicos estándares.

3. Seleccionar disolventes adecuados para la extracción de compuestos volátiles polares y no polares y calcular los rendimientos de extracción.
4. Validar el método según la resolución OENO 8/2005⁽¹⁰¹⁾ y OENO 10/2005⁽¹⁰²⁾ de la OIV para un solo laboratorio.

II.2.2. Selección de compuestos volátiles

Según lo mencionado en el Capítulo Introducción sobre la complejidad de los aromas de los vinos fue necesario para la selección de los compuestos aromáticos a analizar, realizar una búsqueda bibliográfica acerca de los compuestos volátiles que conforman los aromas del vino ^(14,15,17, 18,19,20,33,34,35,36), que llevara a la elección de los representantes por excelencia de cada variedad.

Luego, basándose en las características descritas anteriormente en cuanto a origen y evolución de los componentes aromáticos del vino, se adquirieron aproximadamente 150 estándares de los cuales en una primera etapa se identificaron en los vinos 56 componentes y en la última etapa 80 componentes. Estos representantes según sus grupos funcionales y a los fines de su análisis, quedaron agrupados del siguiente modo:

- a) **Alcoholes superiores:** 2-Metilpropanol, 3-Butenol, Butanol, Cineol, (S) -Mirtanol, Decanol, 2-Feniletanol, Alcohol bencílico, 2-Metilbutanol, 3-Metilbutanol, 4-Metil-2-pentanol, 1-Pentanol, (E) -3-Hexenol, (Z) -3-Hexenol y (E) -2-Hexenol. Estos compuestos no presentan por si mismos un aroma agradable, pero en concentraciones moderadas (<400 mg.L⁻¹) refuerzan el aroma del vino contribuyendo a su complejidad ⁽¹⁴⁾. Los alcoholes evolucionan poco en el curso del tiempo, siendo la hidrólisis de sus acetatos la causa de un débil aumento ^(14,17).

- b) **Acetatos de alcoholes superiores:** (de isoamilo, de hexilo, 2-fenil-etilo). Estos compuestos se asocian con aromas frutales, y fueron característicos de los vinos jóvenes. Su concentración disminuye de igual forma que el carácter afrutado a lo largo del tiempo, y este descenso se incrementa con el aumento de la temperatura y disminución de pH para una temperatura determinada ^(14,17).
- c) **Esteres etílicos de ácidos grasos de cadena corta:** Estos compuestos tienen un papel importante en el aroma del vino, y al igual que los acetatos, aportan aromas frutales y florales. Durante la fermentación alcohólica se forman por esterificación enzimática, y la temperatura es un factor de gran incidencia. Posteriormente, su concentración puede disminuir por reacciones de hidrólisis, e incrementarse por esterificaciones de tipo químico (Acetato de nerilo, Acetato de geraniol, Propanoato de etilo, etc.).
- d) **Ácidos grasos de menos de 5 átomos de carbono:** Estos compuestos influyen negativamente en la calidad aromática, tal como el Acetato de isoamilo, pero los de cadena más larga presentan aromas vegetales y herbáceos, aunque debido a su baja concentración apenas participan en el aroma de los vinos; sin embargo, fueron importantes por su participación en reacciones de hidrólisis para la formación de los correspondientes ésteres ^(17,20).
- e) **Terpenos:** (E) -Oxido limoneno, (R) -Mirtenol, (S)-Nerolidol, (R) -Nerolidol, Nerol, Citronelol, Geraniol, α -Pino, (R)-(+)-Limoneno, γ -Terpineno, Linalol, (Z)-Oxido limoneno, α -Ionona, β -Ionona, 4-Terpineol y α -Terpineno fueron compuestos aromáticos que se producen en la uva y llegan al vino casi sin transformaciones. Es cierto que durante la fermentación pueden sufrir diferentes transformaciones, produciendo nuevos terpenos, de ahí que el contenido en uva es inferior a los terpenos encontrados en vino. Los terpenos en la uva y mosto están presentes en forma de precursor inodoro, por ir ligados a glucosa y otros azúcares como Arabinosa, Apiosa, Ramnosa y Xilosa. Durante la fermentación, las actividades enzimáticas glucosidasas de la levadura

liberan el terpeno del azúcar, transformándola en la forma libre, la cual es responsable del aroma del vino. Estos compuestos, mayoritariamente se encuentran en grandes concentraciones en variedades blancas como Moscatel, Malvasía, Albariño, Torrontés, Gwustraminer y Viognier; también pueden aparecer en otras variedades neutras, pero en concentraciones inferiores al umbral de percepción. Los principales compuestos terpénicos fueron: Linalol, Citronerol, Nerol, Geraniol, α -Terpineol^(46, 47, 48).

- f) **Aldehídos formados durante la fermentación:** el principal es el acetaldehído, cuya concentración debe mantenerse en los niveles más bajos posibles, siendo un indicador del estado de oxidación del vino.

Los compuestos volátiles, elegidos para la presente tesis y tomando en cuenta, tanto su grupo químico, su origen pre-fermentativo, fermentativo y post-fermentativo así como su referencia sensorial y su umbral de percepción, se presentan en Tabla N° 3.

Respecto del umbral de percepción se define como el valor de la concentración de esa sustancia para el cual el 50% de la población perciben su olor. Por tanto, los valores de umbral mencionados en Tabla N° 3 fueron valores que han sido publicados^(103, 104, 105) y se toman como referencia.

Por otra parte, el vino aparece clasificado en el grupo de productos cuyos aromas no pueden ser reconstituidos por mezcla de los componentes químicos que lo forman. Por tanto, la referencia sensorial corresponde a cada compuesto en particular, sin considerar las posibles interacciones, sinergismos o antagonismos.

Tabla N° 3: Compuestos volátiles: su clasificación química, etapa de producción, características sensoriales y umbrales de percepción.

AROMAS	Grupo químico	Tipo de aroma	Sensorial	Umbrales de percepción
Alcohol crofílico (3-buten-1-ol)	Alcohol	Pre-fermentativo	alcohólico	sin registro
Butanol	Alcohol	Pre-fermentativo	alcohólico	820 μL^{-1} *
2-Pentanol	Alcohol 6-C	Pre-fermentativo	alcohólico	676 mg.L^{-1} *
Propanoato de etilo	Ester	Fermentativo	manzana	5 mg.L^{-1} *
2-Metilbutanol	Alcohol 6-C	Pre-fermentativo	alcohólico, vinoso, yodoformo, dulzón, plátano	65 mg.L^{-1} *
3-Metilbutanol	Alcohol 6-C	Pre-fermentativo	alcohólico, vinoso, yodoformo, dulzón, plátano	75 mg.L^{-1} *
4-Metil-2-pentanol	Alcohol 6-C	Pre-fermentativo	herbáceo	50 mg.L^{-1} *
1-Pentanol	Alcohol 6-C	Pre-fermentativo	alcohólico, yodoformo	676 mg.L^{-1} *
Acetato de isobutilo	Acetatos	Fermentativo	frutal, plátano, fresa	1.6 mg.L^{-1} *
Hexanal	Aldehído	Pre-fermentativo	nota rancia, fresa	5 μL^{-1} ***
Acetato de butilo	Ester	Fermentativo	Frutal, jabonoso, láctico, manteca, agrio.	66 μL^{-1} *
Lactato de etilo	Acetatos	Fermentativo	frutal, jabonoso, láctico, manteca, agrio	4.6 mg.L^{-1} *
(E) -3-Hexenol	Alcohol 6-C	Pre-fermentativo	hoja verde, herbáceo	6 mg.L^{-1} *
(Z) -3-Hexenol	Alcohol 6-C	Pre-fermentativo	hoja verde, herbáceo	0,25 μL^{-1} *
Alcohol Furfurílico	Alcohol 6-C	Pre-fermentativo	hoja verde, herbáceo	100 mg.L^{-1} *
Cis-2-Hexenol	Alcohol 6-C	Pre-fermentativo	hoja verde, herbáceo	3.5 mg.L^{-1} *
(E) -2-Hexenol	Alcohol 6-C	Pre-fermentativo	manzana verde, herbáceo	0.4 μL^{-1} *
Hexanol	Alcohol 6-C	Pre-fermentativo	alcohólico, dulzón, almendra verde, herbáceo	2500 μL^{-1} ****
γ - Butirolactona	Lactona	Pre-fermentativo	manteca, rancio	100 mg.L^{-1} *
α -Pinenol	Terpeno	Varietal	limón, laurel, pino	6 μL^{-1} ***
Dipenteno	Terpeno	Varietal	limón, naranja	10 μL^{-1} ***

Continuación Tabla N° 3.

AROMAS	Grupo químico	Tipo de aroma	Sensorial	Umbrales de percepción
2-Feniletanol	Alcohol	Post-fermentativo	floral, rosa, polen	10 mg.L ⁻¹ *
Acetato de hexilo	Ester	Fermentativo	manzana madura, frutal	0.67-2.4 mg.L ⁻¹ *
(R)-(+)-Limoneno	Terpeno	Varietal	limón	0.01 mg.L ⁻¹ *
Cineol o Eucaliptol	Terpenol	Pre-fermentativo o varietal	Eucaliptos	0,02 mg.L ⁻¹ *
Alcohol bencílico	Alcohol	Fermentativo	almendras amargas	900 mg.L ⁻¹ *
1-Feniletanol	Alcohol	Fermentativo	rosa marchita	125 mg.L ⁻¹ *
γ-Terpineno	Terpeno	Varietal	Banana	200 μ.L ⁻¹ ***
Guayacol	Fenol	Post-fermentativo	montura, establo, farmacia	0.046 mg.L ⁻¹ *
2-Isopropil-3-metoxipirazina	Pirazina	Varietal	pimiento, hoja verde	10 μ.L ⁻¹ ***
Linalol	Terpeno	Fermentativo	Palo de Rosa, Moscatel	0.025 mg.L ⁻¹ *
Heptanoato de etilo	Terpenol	Fermentativo	Vinoso, cognac	2,2 μ.L ⁻¹ ***
Nonanal	Aldehído	Fermentativo	grasas, citrus	1 μ.L ⁻¹ ***
α-Terpineno	Terpeno	Varietal	vegetal, menta, ruda	200 μ.L ⁻¹ ***
(E)-Óxido limoneno	Terpeno	Post-fermentativo	limón, balsámico	sin registro
1-Fenil-2-propanol	Alcohol	Varietal	limón, balsámico	0.01 mg.L ⁻¹ *
(Z)-Óxido limoneno	Terpeno	Varietal	Limón	0.01 mg.L ⁻¹ *
(S) y (R) Citronelal	Aldehído	Varietal	Limón	4 mg.L ⁻¹ *
Mentol	Terpenol	Sin registro en vinos	eucaliptos, menta	0.8 mg.L ⁻¹ ***
4-Terpineol	Terpenol	Post-fermentativo	pasto, menta, orégano, romero	100 mg.L ⁻¹ *
α-Terpineol	Terpenol	Post-fermentativo	pino, eucaliptos	38 mg.L ⁻¹ *
3-Isobutil-2-metoxipirazina	Pirazina	Varietal	pimiento, hoja verde	0.002 μ.L ⁻¹ ***
Maleato de dietilo	Ester	Varietal	damasco	760 mg.L ⁻¹ *

Continuación Tabla Nº 3.

AROMAS	Grupo químico	Tipo de aroma	Sensorial	Umbrales de percepción
(R) -Mirtanol	Terpenol	Pos- fermentativo	Anís, Laca, solvente, farmacia	sin registro
3,4-Dimetilfenol	Fenol	Varietal	pino, eucaliptos	sin registro
Octanoato de etilo	Ester	Fermentativo	pera, manzana dulzón	0.002 mg.L ⁻¹ *
Citronelol	Terpenol	Varietal	Rosas, Limón	0.1 mg.L ⁻¹ *
Nerol	Terpenol	Varietal	rosas, dulzón, melisa	300 µ.L ⁻¹ ***
Citral	Aldehído	Varietal	limón	30 µ.L ⁻¹ ***
(S) -Mirtanol	Terpenol	Pos- fermentativo	terroso, farmacia, drogas	sin registro
p-Anisaldheido	Aldehído	Sin registro en vinos	anís	50 µ.L ⁻¹ ***
Geraniol	Terpenol	Varietal	Hojas de geranios, floral	40 µ.L ⁻¹ *
Acetato de linalilo	Terpeno	Varietal	rosa, floral	0.03 mg.L ⁻¹ *
(Z) -Cinamaldehído	Aldehído	Varietal	Cereza	sin registro
Citral, Geranial o Neral	Aldehído	Varietal	limón	30 µ.L ⁻¹ ***
trans-Anetol	Fenol	Sin registro en vinos	anís	50 µ.L ⁻¹ ***
cis- Wiskeylactona	Lactona	Post-fermentativo	coco, madera, tostado	46 µ.L ⁻¹ *
Timol	Fenol	Sin registro en vinos	tomillo, orégano	50 µ.L ⁻¹ ***
Carvacrol	Fenol	Sin registro en vinos	orégano	680 µ.L ⁻¹ ***
trans- Wiskeylactona	Lactona	Post-fermentativo	coco, madera, tostado	460 µ.L ⁻¹ ***
Eugenol	Fenol	Post-fermentativo	farmacia, drogas	5 a 30 µ.L ⁻¹ ***
Acetato de nerilo	Acetatos	Fermentativo	Cítrico	9 µ.L ⁻¹ ***
Damascenona	Terpeno	Varietal	manzana, dulce	0.009 ng.L ⁻¹ ***
Acetato de Genarilo	Acetatos	Fermentativo	floral, rosa geranio	9 µ.L ⁻¹ ***
Caprato de etilo	Ester	Fermentativo	frutal, manzana, anisado	1.5 mg.L ⁻¹ *
Antranilato de etilo	Ester	Fermentativo	melón	0.300 mg.L ⁻¹ **

Continuación Tabla N° 3.

AROMAS	Grupo químico	Tipo de aroma	Sensorial	Umbrales de percepción
α -Ionona	Terpeno	Varietal	Fruta roja, grosella. Violeta	0.0026 mg.L ⁻¹ *
Isoeugenol	Fenol	Post-fermentativo	clavo, especias	820 μ .L ⁻¹ ***
γ -Decanolactona	Lactona	Varietal	dulce, lactona, melón	1 mg.L ⁻¹ *
Dodecanol	Alcohol	Varietal	queso, rancio	sin registro
β - Ionona	Terpeno	Varietal	bayas, frutas rojas, grosellas, violetas	0.005 mg.L ⁻¹ *
R-nerolidol	Terpeno	Varietal	Balsámico, floral	64 mg.L ⁻¹ *
S-nerolidol	Terpeno	Varietal	Balsámico, floral	64 mg.L ⁻¹ *
δ - Undecanolactona	Lactona	Varietal	dulce, lactona, melón	950 μ .L ⁻¹ ***
Laureato de etilo	Ester	Fermentativo	cítrico, jabonoso	100 mg.L ⁻¹ *
δ - Undecanolactona	Ester	Post-fermentativo	dulce, lactona, melón	7 μ .L ⁻¹ ***
δ - Dodecanolactona	Lactona	Post-fermentativo	dulce, lactona, melón	7 μ .L ⁻¹ ***
δ - Dodecanolactona	Lactona	Post-fermentativo	dulce, lactona, melón	7 μ .L ⁻¹ ***
Mirristato de etilo	Ester	Varietal	jabón	494 mg.L ⁻¹ *

Referencias bibliográficas: * (103) ** (104) y *** (105)

Se presenta la serie de patrones estándares marca Sigma Aldrich (GmbH Munich, Germany) detallados en Tabla N° 4 en la que se indicó los compuestos, los pesos moleculares (gramos/ mol) y los puntos de ebullición (°C).

Tabla N° 4: Componentes volátiles, Pesos Moleculares y Puntos de ebullición.

Aromas	Peso Molecular	Punto de ebullición(° C)
Alcohol crotilico (3-buten-1-ol)	72.11	120
Butanol	74.12	117
2-Pentanol	88.14	118
Propanoato de etilo	102.13	99
2-Metilbutanol	88.15	129
3-Metilbutanol	88.15	131
4-Metil-2-pentanol	102.17	132
1-Pentanol	88.15	137
Acetato de isobutilo	116.16	117
Hexanal	100.16	130
Acetato de butilo	116.60	127
Lactato de etilo	118.13	154
(E) -3-Hexenol	100.16	158
(Z) -3-Hexenol	100.16	158
Alcohol furfurilico	98.10	170
Cis-2-Hexenol	110.16	166
(E) -2-Hexenol	100.16	160
Hexanol	110.16	166
γ- Butirolactona	86.10	204
α-Pineno	136.23	154
Dipenteno	136.23	173
2-Feniletanol	136.23	219
Acetato de hexilo	122.16	168
(R)-(+)-Limoneno	144.21	176
Cineol o Eucaliptol	136.23	175
Alcohol bencílico	154.25	205
1-Feniletanol	108.13	203
γ- Terpineno	122.17	182
Guayacol	136.23	205
2-Isopropil-3-metoxipirazina	152,19	210
Linalol	154.25	199
Heptanoato de etilo	158.24	188
Nonanal	142.24	195

Continuación Tabla N° 4.

Aromas	Peso Molecular	Punto de ebullición(°C)
α -Terpineno	136.23	173
(E) -Oxido limoneno	152.23	178
1-Fenil-2-propanol	136.19	216
(Z)-Oxido limoneno	152.23	178
(S) y (R) Citronelal	154.25	207
Mentol	156.27	219
4-Terpineol	154.25	212
α - Terpineol	154.25	217
3-Isobutyl-2-methoxypyrazina	166.22	210
Maleato de dietilo	172.18	220
(R) -Mirtenol	152.23	221
3.4-Dimetilfenol	122.17	227
Octanoato de etilo	172.26	206
Citronelol	156.27	225
Nerol	154.25	229
Citral	152.23	220
(S) -Mirtanol	154.25	219
p-Anisaldheido	136.15	248
Geraniol	154.25	229
Acetato de linalilo	196.29	220
(Z) -Cinamaldehído	132.16	248
Citral. Geranial o Neral	152.23	229
trans-Anetol	148.20	234
cis- Wiskeylactona	156.22	246
Timol	150.22	232
Carvacrol	150.22	237
trans -Wiskeylactona	156.22	246
Eugenol	164.20	254
Acetato de nerilo	196.29	134
Damascenona	190.28	275
Acetato de Genarilo	196.29	247
Caprato de etilo	200.32	245
Antranilato de etilo	151.17	256
α - Ionona	192.30	259
Isoeugenol	164.20	266
γ - Decanolactona	170.25	281
Dodecanol	186.33	260
β -Ionona	192.30	254

Continuación Tabla N° 4.

Aromas	Peso Molecular	Punto de ebullición(°C)
(R)-Nerolidol	222.37	276
(S) -Nerolidol	222.37	276
δ- Undecanolactona	184.28	291
Laureato de etilo	228.37	269
δ- Undecanolactona	184.28	291
δ- Dodecanolactona	198.31	233
δ -Dodecanolactona	198.31	233
Miristato de etilo	256.42	295

II.2.3. Condiciones cromatográficas empleadas en el análisis cualitativo de compuestos estándares

Inicialmente se analizó una solución constituida por todos los estándares en metanol de aproximadamente 100 mg.L^{-1} con el agregado del estándar interno (R)-(-)-2-Octanol, cuyo punto de ebullición es de 178°C , por diferentes programas cromatográficos (variación de columnas, temperatura de inyector, horno y detector), según se describen en Tabla N° 5.

El objetivo inicial fue verificar la separación de todos los compuestos en diferentes tiempos de retención y que no hubiera superposición con el estándar interno.

Una vez obtenida las condiciones cromatográficas adecuadas se preparó cada patrón por separado y se constató su tiempo de retención.

Finalmente, se preparó una solución con todos los estándares en diferentes concentraciones para su cuantificación.

Se utilizó un cromatógrafo gaseoso HP 6890 con detector de ionización de llama (FID) con un rango máximo de temperatura de hasta 400°C , y columnas de diferentes polaridades marca Agilent Santa Clara California EEUU.

El horno del cromatógrafo tiene un rango de temperaturas desde 4 °C por encima de la temperatura ambiente hasta 450 ° C. El inyector tiene una temperatura máxima de trabajo de 400 ° C. El equipo se muestra en Figura 12.



Figura 12: Cromatógrafo Gaseoso con detector FID.

Se prepararon soluciones stock de cada patrón en metanol, de concentración de 100 mg.L⁻¹ y se inyectó 1 µl.

Se comenzó con la columna sugerida por el método de Gunata ⁽⁴²⁾ FFAP (en inglés: Nitroterephthalic acid modified polyethylene glycol) y también las temperaturas de inyector, detector y rampa de temperatura del horno.

Se prosiguió con diferentes columnas tales como HP-20 (en inglés: Polyethylene glycol, MW 20,000) y HP-5 (en inglés: 5% Phenyl-methylpolysiloxane) hasta obtener las condiciones óptimas de trabajo.

Tabla N° 5: Diferentes programas cromatográficos empleados en el análisis cualitativo de compuestos estándares.

Columna	Temperatura del Inyector (°C)	Temperatura del Detector (°C)	Programa de temperatura del horno	Tiempo total de corrida cromatográfica (minutos)
FFAP (Nitroterephthalic acid modified polyethylene glycol)	250	250	70°C (5 minutos) 2°C/min - 180°C 180° (30 minutos)	90
	250	250	90°C (5 minutos) 2°C/min - 160°C 160°C (50 minutos)	90
	250	250	90°C (5 minutos) 2°C/min - 180°C 180°C (50 minutos)	100
	250	250	90°C (5 minutos) 2°C/min - 180°C 180°C (10 minutos) 2°C/min - 220°C 220°C (20 minutos)	100
	250	250	90°C (5 minutos) 2°C/min - 160°C 160°C (20 minutos) 2°C/min - 220°C 220°C (20 minutos)	100
	250	250	90°C (5 minutos) 2°C/min - 150°C 150°C (15 minutos) 2°C/min - 220°C 220°C (35 minutos)	120
	250	250	90°C (5 minutos) 2°C/min - 140°C 140°C (10 minutos) 2°C/min - 180°C 180°C (10 minutos) 2°C/min - 220°C 220°C (10 minutos)	100
	250	250	90°C (5 minutos) 2°C/min - 220°C 220°C (10 minutos)	80

Continuación Tabla N° 5.

Columna	Temperatura del Inyector (°C)	Temperatura del Detector (°C)	Programa de temperatura del horno	Tiempo total de corrida cromatográfica (minutos)
FFAP (Nitroterephthalic acid modified polyethylene glycol)	250	250	90°C (5 minutos) 2°C/min - 180°C 180°C (10 minutos) 3°C/min - 220°C 220°C (10 minutos)	70
	250	250	90°C (5 minutos) 5°C/min - 180°C 180°C (10 minutos) 4°C/min - 220°C 220°C (10 minutos)	50
	250	250	70°C (5 minutos) 2°C/min - 140°C 140°C (15 minutos) 2°C/min - 220°C 220°C (10 minutos)	110
	250	250	50°C (5 minutos) 2°C/min - 140°C 140°C (15 minutos) 2°C/min - 220°C 220°C (10 minutos)	115
	310	350	50°C (5 minutos) 2°C/min - 140°C 140°C (15 minutos) 2°C/min - 220°C	115
HP-20M (Polyethylene glycol, MW 20,000)	250	250	220°C (10 minutos) 90°C (5 minutos) 2°C/min - 160°C 160°C (20') 2°C/min - 220°C 220°C (20 minutos)	100

Continuación Tabla N° 5.

Columna	Temperatura del Inyector (°C)	Temperatura del Detector (°C)	Programa de temperatura del horno	Tiempo total de corrida cromatográfica (minutos)
HP-20M (Polyethylene glycol, MW 20,000)	250	250	90°C (5 minutos) 2°C/min - 150°C 150°C (15 minutos) 2°C/min - 220°C 220°C (35 minutos)	120
	250	250	90°C (5 minutos) 2°C/min - 140°C 140°C (10 minutos) 2°C/min - 180°C 180°C (10 minutos) 2°C/min - 220°C 220°C (10 minutos)	100
	250	250	90°C (5 minutos) 2°C/min - 220°C 220°C (10 minutos)	80
	250	250	90°C (5 minutos) 2°C/min - 180°C 180°C (10 minutos) 3°C/min - 220°C 220°C (10 minutos)	70
	250	250	90°C (5 minutos) 5°C/min - 180°C 180°C (10 minutos) 4°C/min - 220°C 220°C (10 minutos)	50
HP-20M (Polyethylene glycol, MW 20,000)	250	250	70°C (5 minutos) 2°C/min - 140°C 140°C (15 minutos) 2°C/min - 220°C 220°C (10 minutos)	110

Continuación Tabla N° 5.

Columna	Temperatura del Inyector (°C)	Temperatura del Detector (°C)	Programa de temperatura del horno	Tiempo total de corrida cromatográfica (minutos)
HP-20M (Polyethylene glycol, MW 20,000)	250	250	50°C (5 minutos) 2°C/min - 140°C 140°C (15 minutos) 2°C/min - 220°C 220°C (10 minutos)	115
	310	350	50°C (5 minutos) 2°C/min - 140°C 140°C (15 minutos) 2°C/min - 220°C 220°C (10 minutos)	115
HP-5 (5% Phenyl-methylpolysiloxane)	310	350	50°C (5 minutos) 2°C/min - 140°C 140°C (15 minutos) 2°C/min - 220°C 220°C (10 minutos)	115
	310	350	45°C (5 minutos) 5°C/min - 90°C 90°C (3 minutos) 2°C/min - 180°C 180°C (3 minutos) 6°C/min - 230°C 230°C (5 minutos)	80
	310	350	45°C (5 minutos) 2°C/min - 165°C 165°C (4 minutos) 2°C/min - 280°C 280°C (10 minutos)	84

Respecto de las temperaturas de inyector y detector, se eligió en primer término las publicadas por Gunata. Sin embargo, al considerar que algunos de los compuestos volátiles tenían puntos de ebullición superiores a 250°C, se procedió a aumentar las temperaturas del inyector a 310°C y detector a 350°C.

El flujo de gas portador o carrier se mantuvo en 1 ml/min según las indicaciones de la empresa proveedora del cromatógrafo gaseoso.

Las pruebas realizadas con la columna FFAP (largo 30 metros, diámetro: 0.25 milímetros y 0.25 micras de espesor de película) tuvieron como inconveniente su alta polaridad y por ende, la retención de compuestos no polares tales como Miristato de etilo, Laureato de etilo, Damascenona, entre otros, así como su limitación en el rango de temperatura máxima de resistencia y estabilidad de la columna FFAP que es de 250°C.

Con la columna HP-20M (largo 25 metros, diámetro 0.32 milímetros y 0.3 micras de espesor de película) se presentaron los mismos inconvenientes que en el caso anterior.

La columna capilar HP-5 (30 metros de longitud; 0.32 milímetros de diámetro; 0.25 micras de espesor de película) no polar con un 5% de grupos fenilos tuvo un grado de retención aceptable para el rango amplio de polaridades de los compuestos en estudio y al ser su temperatura de resistencia de 325°C a 350°C es la que mejor resolución de picos presentó y no presentó sangrado.

Respecto de las rampas de temperaturas, en principio se utilizaron temperaturas iniciales un poco por debajo del componente menos volátil, pero se observó interferencias con otros compuestos del vino como el Metanol, Etanol que eluían al mismo tiempo de retención. Por tanto, en los 3 tipos de columnas se bajó la temperatura inicial entre 45°C y 50° C para permitir la separación del Alcohol crotilico del Metanol y Etanol respectivamente.

La primera rampa de temperaturas se decidió aumentar 2°C hasta los 165 °C para poder separar la mayor cantidad de compuestos excepto Acetato de butilo y Lactato de etilo cuyas diferencias en sus puntos de ebullición fueron de dos grados.

La segunda rampa de temperaturas se determinó que fuera aumentando a razón de 10°C por minuto, para acotar el tiempo total de corrida a los tiempos de trabajo del laboratorio.

Se realizaron en total aproximadamente 1000 corridas cromatográficas, en un lapso de 2 años, hasta lograr las condiciones cromatográficas óptimas.

II.3. Método de extracción de compuestos químicos odorantes en vinos. Optimización

En esta etapa del desarrollo del método se seleccionaron los disolventes adecuados para la extracción de compuestos volátiles polares y no polares y se llevaron a cabo pruebas para obtener los mayores rendimientos de extracción.

Los vinos contienen cientos de compuestos odorantes inmersos en una solución hidroalcohólica, la cual posee además otras sustancias químicas solubilizadas (azúcares, ácidos orgánicos, etc.). Los compuestos odorantes fueron principalmente terpenos, alcoholes superiores, aldehídos, ésteres, lactonas, cetonas, norisoprenoides, hidrocarburos, heterociclos y para su estudio requiere que sean separados de las sustancias concomitantes presentes en el vino (azúcares, polifenoles, flavonoides), debido a que estas últimas interfieren en las determinaciones analíticas.

Tal como se mencionó en página 24 se hizo necesario evaluar, optimizar y normalizar el método de extracción presentado por Gunata planteando como objetivo obtener una gota de aceite esencial que contuviera la mayor cantidad posible de compuestos aromáticos para sus determinaciones cualitativas y cuantitativas. Si correspondiera, evitar el progreso de reacciones paralelas indeseables (oxidaciones y descomposiciones) y eliminar los interferentes químicos.

Para realizar este estudio se consideraron 4 puntos principales:

- Evaluación del método de extracción y concentración, mediante el estudio de la elección de los solventes adecuados.

- Evaluación del método de extracción y concentración, mediante el estudio del porcentaje de recuperación del estándar o patrón interno en solución hidroalcohólica de pH 3.2.
- Estudio del comportamiento del patrón interno en una matriz real (vino blanco) y análisis de su porcentaje de recuperación.
- Estudio del comportamiento de sustancias patrones en solución hidroalcohólica de pH 3.2.

Para poder aplicarlo a las muestras propuestas en este estudio ha sido necesario ajustarlo a las condiciones de rutina del laboratorio, a fin de evaluarlo y estandarizarlo para vinos poco aromáticos, ya que originariamente fue utilizado en variedades moscateles.

Se decidió utilizar la misma resina Amberlite XAD 2[®] (Bellefonte; Pensilvania; Estados Unidos)⁽⁵⁶⁾, sugerida en el Método Gunata.

Se mantuvieron las condiciones de lavado y activación de la resina sugerida por la empresa fabricante. Estas condiciones fueron:

a) Preparación de la columna

Se colocó una bureta de vidrio de 50 ml en forma vertical sostenida por un soporte y ubicada bajo campana (para eliminar los vapores de los solventes).

En la parte inferior interna de la bureta se colocó un pequeño tapón de lana de vidrio lavada con Éter etílico, para retener la resina de adsorción. En la parte superior de la columna se conectó un balón de elución de 500 ml (mediante una unión esmerilada).

b) Llenado de la columna

Se pesó 5 gramos de resina Amberlite XAD-2[®] y se suspendió en 10 ml de Metanol. Se vertió la suspensión en la bureta. Se agregó la suficiente cantidad de Metanol hasta que la resina se deposite fácilmente y se

encuentre uniformemente distribuida. La altura de llenado en la columna es de aproximadamente 10 cm.

c) Lavado de la resina

Se adicionó 10 ml de Metanol y se dejó en reposo 8 – 10 horas con la columna tapada. Se eluyó gota a gota el solvente a una velocidad de 2 a 3 ml/min.

Se adicionó 10 ml de Acetonitrilo y se eluyó el solvente a la misma velocidad.

Se agregó 10 ml de Acetonitrilo y se repitió el primer paso.

Se adicionó 10 ml de Éter etílico y se eluyó el solvente a la misma velocidad.

Se agregó 10 ml de Éter etílico y se repitió el primer paso.

Se lavó con 100 ml de agua.

d) Activación de la resina

Se eluyó 100 ml de Metanol, gota a gota, a una velocidad de 2 a 3 ml/min. Cuando sobre la resina quedó 0.5 ml de Metanol, se eluyó con 25 ml de Éter etílico a la misma velocidad.

Luego de la misma manera se eluyó 100 ml de agua.

II.3.1. Evaluación del método de extracción y concentración, mediante el estudio de la elección de los solventes adecuados

Según el método de Gunata el solvente de elución de los compuestos terpénicos es el pentano, pero al incorporar compuestos polares se decidió probar con combinaciones de solventes no polares y polares.

Se realizaron ensayos de recuperación sobre estándares con combinaciones de:

1. Pentano- Acetona
2. Pentano- Éter etílico
3. Pentano- Diclorometano

Con cada combinación de solventes se realizaron aproximadamente 50 pruebas de recuperación a diferentes concentraciones, a temperatura ambiente y a baja temperatura.

Se eligió la mezcla azeotrópica (mezclas caracterizadas por tener la misma composición en estado líquido y vapor) más adecuada.

II.3.2. Evaluación del método de extracción y concentración, mediante el estudio del porcentaje de recuperación del estándar o patrón interno en solución hidroalcohólica de pH 3.2

A fin de realizar el estudio sobre el porcentaje de recuperación, el siguiente paso fue determinar experimentalmente si el volumen de azeótropo empleado era suficiente para extraer cuantitativamente el estándar interno.

Para ello, se preparó una solución hidroalcohólica al 12% con 0.1 mg.L^{-1} de estándar interno y se ajustó el pH a 3.2 con Ácido tartárico para obtener una solución de pH cercano al vino. Esta solución fue tratada convenientemente para ser extraída por el método descrito, a temperatura ambiente.

Se variaron los volúmenes del eluyente azeotrópico repitiendo el método 9 veces a fin de tener suficientes datos para el análisis estadístico.

Se observó que durante la extracción, se formaban canales en el interior de la columna, con la consecuente disminución de los platos teóricos. Se comenzaron a estudiar las posibles fuentes de error, como por ejemplo la temperatura de trabajo con los solventes.

II.3.3. Estudio del comportamiento del patrón interno en una matriz real y análisis de su porcentaje de recuperación

Una vez ajustados los volúmenes del azeótropo de elución, y las condiciones de temperatura, fue necesario determinar el comportamiento del estándar interno en el vino.

Para ello, se trató 10 muestras por duplicado de 100 ml de un vino blanco helado. Un duplicado sin adición del estándar interno, y al segundo se le adicionó el estándar interno, de modo tal que su concentración en dicho vino fuese de 0.1 mg.L⁻¹. Se diluyeron las muestras al 50% con agua bidestilada helada y se aplicó el método de extracción descrito por Gunata cambiando el Pentano por el azeótropo seleccionado (previa desecación con Sulfato de sodio anhidro) y el volumen obtenido se concentró en una columna de rectificación a 40°C hasta 100 µL.

II.3.4. Estudio del comportamiento de sustancias patrones en solución hidroalcohólica de pH 3.2

Para esta etapa se preparó una solución con Etanol de todos los estándares químicos, con 30 mg.L⁻¹ de cada uno de ellos.

A partir de esta solución se preparó una solución hidroalcohólica al 12% con 0.1 mg.L⁻¹ de cada estándar y se ajustó el pH a 3.2 con Ácido tartárico. Luego se adicionaron 10 µl de la solución de 0.1% del estándar interno, se diluyó al 50% con agua bidestilada y se aplicó el método de extracción previamente descrito.

Con respecto al tiempo de elución en la columna, se observó que la primera fracción del eluído fue la más rica en componentes odorantes y presentaron en el método el mismo comportamiento que el estándar interno.

Cuando se cromatografiaron las fracciones eluídas se observaron en los cromatogramas que algunos picos desaparecían mientras que otros nuevos aparecían, de forma tal que no eran coincidentes con los picos correspondientes a

los estándares analizados, problema que no se había presentado en la evaluación del comportamiento del estándar interno.

Frente a esta situación hubo que investigar:

- a) Si hubo degradación de los estándares en sus envases originales.
- b) Si los estándares reaccionaron frente al potente electrófilo ión hidronio, reordenándose o descomponiéndose.
- c) Si la degradación era producto de reacciones de oxidación en la columna de extracción.
- d) Si la degradación o falta de recuperación de los compuestos de menor peso molecular estaba influida por la temperatura de concentración.

Para abordar este estudio se prepararon soluciones de 30 mg.L^{-1} de todos los estándares en solución etanólica al 100% y en solución hidroalcohólica al 12%, y se cromatografiaron directamente sin aplicar el método de extracción.

Se comprobó que los cromatogramas de ambas soluciones eran idénticos a los de los patrones informados, por lo tanto se dedujo que el problema era generado durante el proceso de extracción.

Durante el tiempo de siembra en la columna y permanencia en la misma durante el proceso de extracción, el oxígeno degradó los compuestos químicos odorantes, cuyas reacciones están catalizadas por el medio ácido acuoso.

Para probar este sistema, se preparó una solución hidroalcohólica al 12% con aproximadamente 0.1 mg.L^{-1} de cada estándar y se ajustó el pH a 3.2 con Ácido tartárico. Luego se adicionaron $10 \mu\text{l}$ de la solución de 0.1% del estándar interno, se diluyó al 50% con agua bidestilada y se aplicó el método de extracción bajo atmósfera de nitrógeno. Mediante esta prueba se logró la resolución del problema.

Durante la cuantificación se observó que los compuestos de menor peso molecular tenían una baja recuperación en contraste con aquellos de mayor peso molecular. Se investigó cual era la posible causa de pérdida de esos compuestos y se determinó que la temperatura constante de 45°C, para evaporar el azeótropo en la etapa de concentración, era inadecuada, pues los componentes más livianos eran arrastrados por el azeótropo que ebullición vigorosamente.

Se efectuaron experimentos cambiando las temperaturas de concentración ya sea por utilización de temperaturas más bajas y constantes o efectuando combinaciones crecientes de temperaturas.

Para poder determinar estadísticamente el porcentaje de recuperación de cada uno de los patrones en solución hidroalcohólica al 12%, el método completo fue repetido 10 veces tomando como precaución que la gota esencial fuera de 100 µl.

II.4. Validación el método según la resolución OENO 8/2005 de la OIV para un solo laboratorio y OENO 10/2005 para validación completa

Se siguieron las recomendaciones armonizadas para la validación de métodos de análisis en un solo laboratorio según las resoluciones OENO 8/2005 y OENO 10/2005^(98,99) de la OIV.

En algunos sectores, y en particular en el análisis de alimentos, la necesidad de utilizar métodos “totalmente validados” está estipulada por la legislación. La validación “total” de un método analítico suele incluir un examen de las características del método mediante un estudio interlaboratorio del rendimiento del método (también conocido como estudio o ensayo colectivo).

Se han elaborado protocolos internacionalmente aceptados para la validación “completa” de los métodos de análisis mediante ensayos colectivos. Estos protocolos/estándares precisan que se incluyan en el ensayo colectivo un

número mínimo de laboratorios y de materiales de ensayo sometidos al estudio inter-laboratorios para validar completamente el método analítico. Sin embargo, no siempre es práctico o necesario realizar una validación total de un método de análisis. En tales casos, puede resultar adecuado llevar a cabo una “validación interna del método” efectuada en un solo laboratorio.

La validación del método en un solo laboratorio es pertinente en diferentes circunstancias, como por ejemplo:

- Para garantizar la viabilidad del método antes de realizar un costoso ensayo colectivo formal;
- Para obtener pruebas de la fiabilidad de los métodos analíticos si no se dispone de datos de un ensayo colectivo o si no es posible realizar un ensayo colectivo formal;
- Para garantizar que se utilizan correctamente los métodos validados estándares.

La validación de métodos emplea un conjunto de pruebas que comprueban todas las hipótesis en las que se basa el método analítico, y establecen y documentan las características de rendimiento de un método, demostrando así si dicho método es adecuado para un propósito analítico particular. Las características de rendimiento de los métodos analíticos fueron: la aplicabilidad, la selectividad, el calibrado, la veracidad, la fidelidad, la recuperación, el rango de funcionamiento, el límite de cuantificación, el límite de detección, la sensibilidad y la robustez. Pueden añadirse la incertidumbre de la medición y la adecuación al propósito.

Los parámetros más importantes en la validación de este método de análisis de componentes volátiles del vino fueron fidelidad, linealidad, veracidad, límite de detección, límite de cuantificación e intervalo de trabajo ^(98,99).

II.4.1. Definiciones según la resolución OENO 10/2005

Rango validado: “Parte del rango de concentración de un método analítico que ha sido objeto de una validación. Cuando el rango de la concentración de interés se aproxima a cero, o al límite de detección, es incorrecto suponer una incertidumbre absoluta o una incertidumbre relativa constantes. Una aproximación útil en este caso habitual es suponer que existe una relación funcional lineal, con un intercepto positivo, entre la incertidumbre u y la concentración c , que puede expresarse como:

$$U(c) = u_0 + \theta c$$

Donde θ es la incertidumbre relativa estimada a una concentración netamente superior al límite de detección, u_0 es la incertidumbre estándar estimada para una concentración cero y, en algunos casos, puede estimarse como $c_L / 3$. En estas circunstancias, es razonable considerar el rango validado desde cero hasta un pequeño múltiplo entero del punto superior de validación. Esto dependerá del criterio profesional del operario”.

Fidelidad: “Proximidad entre los resultados de ensayos independientes obtenidos en las condiciones estipuladas”.

Condición de repetibilidad: “Condiciones en las que los resultados de ensayos independientes se obtuvo por el mismo método sobre individuos de ensayo idénticos en el mismo laboratorio, por el mismo operario, utilizando el mismo equipo y durante un breve intervalo de tiempo”.

Linealidad: “Capacidad de un método de análisis, dentro de un determinado intervalo, para ofrecer un valor de información o resultados proporcionales a la cantidad de analito a dosificar en el material de ensayo para el laboratorio. Esta proporcionalidad se expresa mediante una expresión matemática definida a priori. Los límites de linealidad fueron los límites experimentales de magnitudes entre los cuales el modelo de calibración lineal puede aplicarse con un nivel de confianza conocido (generalmente, igual a 1 %)”.

Veracidad: “Proximidad entre el valor medio obtenido a partir de una larga serie de resultados de ensayos y un valor de referencia aceptado”.

Límite de detección: “Cantidad más pequeña de un analito a examinar en un material de ensayo y que puede ser detectada y considerada como diferente al valor del blanco (con una probabilidad determinada), pero no necesariamente cuantificada”.

Límite de cuantificación: “Cantidad más pequeña de un analito a examinar en un material de ensayo y que puede ser determinada cuantitativamente en las condiciones experimentales descritas en el método con una variabilidad definida (coeficiente de variación determinado)”.

Incertidumbre estándar ($u_{(xi)}$): “Incertidumbre del resultado de una medición expresada en forma de una desviación estándar”.

II.4.1.1. Fidelidad

La fidelidad es el grado de coincidencia entre los resultados de pruebas independientes obtenidos en condiciones estipuladas. Suele expresarse en términos de desviación estándar o de coeficiente de variación. La distinción entre la fidelidad y el sesgo es fundamental, pero depende del nivel al que se considere el sistema analítico. Así, desde el punto de vista de una determinación individual, cualquier desviación que afecte al calibrado para la ejecución se considerará un sesgo. Desde el punto de vista de un analista que revisa el trabajo realizado durante un año, el sesgo de ejecución será diferente cada día y actuará como una variable aleatoria, con una fidelidad asociada. Las condiciones estipuladas para la estimación de la fidelidad tienen en cuenta este cambio en el punto de vista.

En ausencia de datos de un ensayo colectivo, pueden obtenerse algunas estimaciones de la fidelidad interlaboratorio a partir de estudios de robustez específicamente diseñados o calculadas utilizando la función de Horwitz.

Por recomendación de las resoluciones OENO, anteriormente mencionadas se efectuó el estudio sobre 6 repeticiones.

Se determinó el coeficiente de variación porcentual (CV%), considerando 16%, como valor máximo estipulado para microcomponentes según la relación empírica de Horwitz (Figura 13 y Tabla N° 6) y se calculó la repetibilidad.

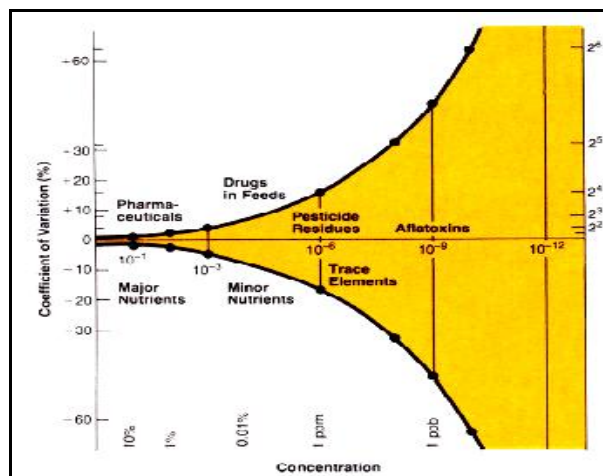


Figura 13: Trompeta de Horwitz.

Tabla N° 6: Coeficientes de Variación máximos de aceptación (expresados en porcentaje de Desviación Estándar Relativa) en relación al porcentaje del analito en la muestra (%),

Analito (%)	Fracción del analito en unidad	Unidades	Horwitz %RSD
100	1	100%	2
10	10 ⁻¹	10%	2.8
1	10 ⁻²	1%	4
0.1	10 ⁻³	0.1%	5.7
0.01	10 ⁻⁴	100 mg.L ⁻¹	8
0.001	10 ⁻⁵	10 mg.L ⁻¹	11.3
0.0001	10 ⁻⁶	1 mg.L ⁻¹	16
0.00001	10 ⁻⁷	100 µg.L ⁻¹	22.6
0.000001	10 ⁻⁸	10 µg.L ⁻¹	33
0.0000001	10 ⁻⁹	1 µg.L ⁻¹	45.3

Para la aplicación del estudio de repetibilidad se aplicaron las siguientes fórmulas:

$$C.V. \% = RDS = \text{Desviación estándar} / \text{Media aritmética} * 100$$

Siendo C.V.: Coeficiente de Variación Porcentual;

RDS: Desviación Estándar Relativa;

Media Aritmética: relación entre la suma de las variables y el número de las mismas.

Para el Índice de repetibilidad se aplicó la siguiente fórmula:

$$\text{Repetibilidad} = 2.82 * \text{Desviación estándar}$$

II.4.1.2. Linealidad

La linealidad es la capacidad de un método de análisis, dentro de un determinado intervalo, para ofrecer un valor de información o resultados proporcionales a la cantidad de analito a dosificar en el material de ensayo para un laboratorio. Esta proporcionalidad se expresa mediante una expresión matemática definida a priori. Los límites de linealidad fueron los límites experimentales de magnitudes entre los cuales el modelo de calibración lineal puede aplicarse con un nivel de confianza conocido (generalmente, igual a 1 %).

Para poder calcular el coeficiente de regresión lineal de cada una de las variables en forma simultánea y de acuerdo con el grado de sensibilidad que presentó cada compuesto volátil en el detector FID se prepararon a partir de una solución madre diluciones 1/10, 1/20, 1/50 y 1/100 y como blanco una solución hidroalcohólica al 12 %.

Se utilizaron 5 puntos de calibración con 5 repeticiones sin promediar. Se estableció como hipótesis de aceptación que el Coeficiente de correlación lineal (r) fuera igual o superior a 0.996 para ser considerado lineal.

II.4.1.3. Veracidad

La veracidad se define como la proximidad entre el valor medio obtenido a partir de una amplia serie de resultados de ensayos y un valor de referencia aceptado.

En situaciones en que no existe un método de referencia (ni otros métodos) para un parámetro determinado y que este parámetro no es tratado por las cadenas de análisis, la única posibilidad que queda es la comparación de los resultados del método a validar con los valores aceptados de materiales de referencia internos o externos.

Conviene disponer de n materiales de referencia para un nivel de gama determinado, en el cual podrá estimarse razonablemente que la repetibilidad es asimilable a una constante; n debe ser al menos igual a 10.

Se debe analizar por duplicado cada material de referencia. Se calculan los valores medios M_{xi} de las 2 mediciones x^i y x^i efectuadas por el método alternativo.

Se define T_i como el valor aceptado del primer material de referencia.

Se calcula la Media de las diferencias entre el valor aceptado como real y el obtenido con el método analítico (M_d).

Se calcula la Desviación estándar de las diferencias (DS_d) y con estos datos se calcula el llamado Z-score que es un parámetro de desempeño del método.

$$\mathbf{Z\text{-score} = M_d / DS_d}$$

II.4.1.4. Interpretación del Z-score

- Si Z-score es inferior o igual a 2.0, se puede concluir que la veracidad del método alternativo respecto a los valores aceptados del material de referencia es buena en el nivel de gama considerado.

- Si Z-score es superior a 2.0, se puede concluir que el método alternativo no es exacto respecto a los valores aceptados de los materiales de referencia en el nivel de gama considerado.

El Z-score puede interpretarse sobre la base de la hipótesis de que las desviaciones siguen una ley normal con un 95% de confianza.

II.4.2.5. Límite de detección (LD)

En sentido amplio, el límite de detección es la cantidad o concentración de analito más pequeña en la muestra de prueba que puede distinguirse fiablemente de cero. En los sistemas analíticos donde el rango de validación no lo incluye o no se le aproxima, no es preciso que el límite de detección forme parte de la validación.

Pese a la aparente simplicidad de la idea, el conjunto del tema del límite de detección topa con los problemas que señalamos a continuación:

- Existen varias aproximaciones conceptuales posibles al tema, cada una de las cuales ofrece una definición del límite diferente. Los intentos de clarificar esta cuestión no han hecho sino aumentar la confusión.
- Aunque cada aproximación depende de una fidelidad estimada a una concentración igual o próxima a cero, no está claro si debe tomarse en condiciones de repetibilidad o en otras condiciones para la estimación.
- A menos que se recabe una enorme cantidad de datos, las estimaciones del límite de detección están sujetas a una variación aleatoria bastante grande.
- Las estimaciones del límite de detección suelen estar sesgadas por la parte inferior a causa de los factores operativos.
- Las deducciones estadísticas relativas al límite de detección requieren que se establezca la hipótesis de la normalidad, algo por lo menos cuestionable a bajas concentraciones.

En términos prácticos para la validación de métodos, parece mejor optar por una definición simple que permita realizar rápidamente una estimación, que sólo se utilizará como indicio sobre la utilidad del método. Sin embargo, debe admitirse que, tal como se estima en el desarrollo de métodos, el límite de detección puede no ser idéntico como concepto o como valor numérico al que se utiliza para caracterizar un método analítico completo. Por ejemplo, el “límite de

detección instrumental”, tal como se denomina en la literatura o en los manuales de los instrumentos, y que seguidamente se ajusta para la dilución, suele ser más pequeño que el límite de detección "práctico" y es inadecuado para la validación de métodos.

Por tanto, por recomendación de las resoluciones OENO se calculó el Límite de detección usando la estimación de la fidelidad utilizada (σ_0) en base a no menos de 6 determinaciones independientes completas.

La concentración del analito en una matriz blanca típica o un material de bajo nivel, sin censurar los resultados iguales a cero o negativos, y que el límite de detección aproximado se calculó como $3\sigma_0$.

Por tanto se utilizó como criterio:

$$LD = 3\sigma_0$$

II.4.1.6. Límite de cuantificación (LC)

En ocasiones es útil establecer una concentración por debajo de la cual el método analítico no puede funcionar con una fidelidad aceptable. A veces, esa fidelidad se define arbitrariamente como un 10% RSD y otras veces el límite se toma también arbitrariamente como un múltiplo fijo (normalmente 2) del límite de detección.

Dada la repetibilidad y baja dispersión observada en los resultados del análisis cromatográfico en todo el rango de estudio, se adoptó como criterio para fijar el límite de cuantificación:

$$LC = 10 \sigma_0$$

II.4.1.7. Incertidumbre

Parámetro asociado al resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que podrían atribuirse razonablemente al mesurando.

En la práctica, la incertidumbre se expresa en forma de una desviación estándar llamada incertidumbre estándar $U_{(x)}$, o en una forma ampliada (con k repeticiones $=2$).

$$\text{Incertidumbre estándar ampliada} = U = \pm k \cdot u$$

Finalmente, la incertidumbre estándar calculada se multiplica por un 'factor de cobertura', k , para obtener la incertidumbre ampliada, esto es, "un intervalo que se espera que abarque una amplia fracción de los valores de distribución que pueden atribuirse al mesurando". Si el modelo estadístico está bien establecido, se sabe que distribución es normal y el número de grados de libertad asociado a la estimación es alto, suele tomarse un valor k igual a 2. Así, la incertidumbre ampliada corresponde a un intervalo de confianza del 95%.

Se calculó la incertidumbre total $U_{(x)}$ expresada como la Desviación estándar total del método.

II.5. Diferenciación varietal y de origen geográfico de los vinos blancos. Método estadístico: análisis discriminante

El análisis discriminante es una técnica estadística multivariante cuya finalidad es analizar si existen diferencias significativas entre grupos de objetos respecto a un conjunto de variables medidas sobre los mismos, y se persigue uno de los siguientes objetivos:

1. Describir las diferencias existentes entre esos grupos en base a los valores que toman ciertas variables sobre los individuos de cada uno de los grupos.
2. Clasificar nuevos individuos en alguno de los grupos preexistentes en función de los valores que toman ciertas variables para esos individuos.

Supongamos que un conjunto de objetos está clasificado en una serie de grupos, es decir, se sabe previamente a qué grupos pertenecen. Interesa, en

primer lugar, diferenciar esos grupos según los valores de unas variables medidas sobre una serie de individuos. Técnicamente, es conveniente reducir el número de variables en unos pocos factores, combinaciones lineales de las variables originales, que sean capaces de identificar o discriminar a los grupos previamente constituidos. Alternativamente, el Análisis Discriminante se puede considerar como un análisis de regresión donde la variable dependiente es categórica y tiene como categorías a cada uno de los grupos; a su vez las variables independientes fueron continuas y determinan a qué grupos pertenecen los objetos. Se pretende encontrar las variables que mejor discriminen o distingan a los objetos. Un segundo objetivo es construir una regla de decisión que asigne un objeto nuevo que no sabemos clasificar, a uno de los grupos prefijados con un cierto grado de riesgo ⁽⁹²⁾.

La validación de un modelo de clasificación consiste en establecer sus capacidades de reconocimiento y de predicción. La capacidad de reconocimiento se evalúa, directamente, como el porcentaje de objetos del conjunto de entrenamiento que fueron clasificados correctamente. Por ejemplo, 48 objetos clasificados correctamente de un total de 50 indicaron una capacidad de reconocimiento del 96 %. En cambio, para establecer la capacidad de predicción del modelo, es necesario definir previamente un conjunto de prueba o evaluación, que debe estar formado obligatoriamente por objetos de los que se conoce su pertenencia a las categorías, pero que no se incluyeron en el conjunto de entrenamiento con el que se desarrolló el modelo (deben ser objetos similares a los del conjunto de entrenamiento). La capacidad de predicción es el porcentaje de objetos del conjunto de evaluación que fueron clasificados correctamente por el modelo. Por ejemplo, si se tienen 25 objetos nuevos (no utilizados para desarrollar el modelo), y de ellos 23 fueron clasificados correctamente, entonces la capacidad predictiva del modelo es del 92 %.

Es necesario imponer una serie de restricciones o supuestos: Se tiene una variable categórica y el resto de variables fueron de intervalo o de razón y fueron independientes respecto de ella. Es necesario que existan al menos dos grupos, y para cada grupo se necesitan dos o más casos.

El número de variables discriminantes debe ser menor que el número de objetos menos dos: x_1, \dots, x_p (donde $p < n - 2$) y n es el número de objetos.

Ninguna variable discriminante puede ser combinación lineal de otras variables discriminantes.

El número máximo de funciones discriminantes es igual al mínimo entre el número de variables y el número de grupos menos uno (con k grupos, $(k - 1)$ funciones discriminantes).

Las matrices de covarianzas de cada grupo deben ser aproximadamente iguales.

Las variables cuantitativas deben seguir una distribución normal multivariante.

II.5.1. Selección de las variables discriminantes

Primero se tiene una serie de grupos definidos a priori, y se puede realizar, así, un análisis descriptivo univariante de las medias y de las desviaciones estándar de las variables originales para cada uno de los grupos por separado. Aproximadamente, si para una variable en concreto las medias dentro de cada grupo fueron diferentes y la variabilidad (la desviación estándar) es pequeña, se considera que dicha variable será importante a la hora de discriminar a los grupos.

II.5.2. Estadísticos usados

II.5.2.1. Eigenvalor o valor propio. Porcentaje relativo y correlación canónica

El eigenvalor es proporcional a la dispersión obtenida en la dirección del mayor autovector de la nube de puntos multivariante. Esto significa que si el autovalor aumenta es porque la nube de puntos multivariante aumenta su dispersión y es posible distinguir mejor los grupos.

El porcentaje relativo se refiere al porcentaje relativo de la varianza que representa cada función discriminante.

La correlación canónica mide el grado de asociación entre el grupo y la función, cuanto más próximo a 1 tiene mejor asociación.

II.5.2.2. Lambda (λ) de Wilks

También se la denomina U-estadístico. Cuando se considera a las variables de modo individual, la λ es igual al cociente entre la suma de cuadrados dentro de los grupos y la suma de cuadrados total (sin distinguir grupos). Es decir, equivale a las desviaciones a la media dentro de cada grupo, entre las desviaciones a la media total sin distinguir grupos.

Si su valor es pequeño, la variable discrimina mucho: la variabilidad total se debe a las diferencias entre grupos, no a las diferencias dentro de grupos.

II.5.2.3. Chi-Cuadrada, GL y valor P

Chi-Cuadrada es una medida de asociación entre 2 variables medidas en un nivel ordinal o nominal. Específicamente informa sobre el grado de probabilidad de que exista asociación. Conceptualmente, consiste en comparar las frecuencias efectivamente observadas con las frecuencias que deberían esperarse si no existiera asociación entre las variables. Cuanto mayor sea la diferencia entre lo observado y lo esperado, mayor resultará la probabilidad de que exista asociación. Chi-Cuadrada mide la discriminación residual. Si $p > 0,05$ no procede seguir estimando funciones discriminantes.

Los grados de libertad o GL fueron el número de variables aleatorias independientes de la muestra.

El valor P (a veces conocido simplemente como la p, valor p, o bien directamente en inglés p-value) está definido como la probabilidad de obtener un resultado al menos tan extremo como el que realmente se ha obtenido (valor del estadístico calculado), suponiendo que la hipótesis nula es cierta. Es fundamental tener en cuenta que el valor p está basado en la asunción de la hipótesis de partida (o hipótesis nula). Se rechaza la hipótesis nula si el valor p asociado al resultado observado es igual o menor que el nivel de significación establecido, convencionalmente 0.05 ó 0.01. Es decir, el valor p nos muestra la probabilidad

de haber obtenido el resultado que hemos obtenido si suponemos que la hipótesis nula es cierta. Si el valor p es inferior al nivel de significación nos indicó que lo más probable es que la hipótesis de partida sea falsa.

Las funciones discriminantes con valores- p menores que 0.05 fueron estadísticamente significativas con un nivel de confianza del 95,0%.

II.5.3. Variables originales que se consideran

La idea del análisis discriminante es construir funciones lineales de las variables originales que discriminen entre los distintos grupos. Sin embargo, no todas las variables discriminan de la misma forma o tienen los mismos valores de la F o de la λ de Wilks. Por ello, a la hora de construir las funciones lineales, no es necesario incluir a todas las variables iniciales en la función.

Como criterio general para seleccionar una variable se emplea la selección del valor de la λ de Wilks o, de modo equivalente, del valor de su F asociada.

Se usan fundamentalmente dos métodos de selección de variables: el método directo y el método paso a paso (en inglés: stepwise).

En el método directo se consideran todas las variables originales que verifiquen un criterio de selección.

El método stepwise es un método que funciona con varios pasos:

1. Se incluye en el análisis la variable que tenga el mayor valor aceptable para el criterio de selección.
2. Se evalúa el criterio de selección para las variables no seleccionadas. La variable que presenta el valor más alto para el criterio se selecciona (siempre que esté dentro de un límite).
3. Se examinan las variables seleccionadas según un criterio de salida y se examinan también las variables no seleccionadas, para ver si cumplen el criterio de entrada. Se excluyen o se incluyen variables según cumplan los criterios de entrada y de salida.

4. Se repite el paso (3) hasta que ninguna variable más pueda ser seleccionada o eliminada.

Además de todo lo anterior, en el paquete estadístico se considera un número máximo de pasos, dado que una variable puede ser incluida y eliminada en más de una ocasión. Como regla se toma el doble del número de variables originales como número máximo de pasos del método stepwise.

II.5.4. Formas de interpretar la F en las iteraciones del procedimiento

II.5.4.1. Stepwise (paso a paso)

— F de entrada (en inglés: F to enter): Expresa la disminución en la λ de Wilks calculada sobre las variables que no están seleccionadas, si la variable concreta sobre la que se presenta la F es seleccionada. Si el valor de la F de entrada es pequeño, la disminución de la λ de Wilks será inapreciable y la variable no entrará en la función.

— F de salida (en inglés: F to remove): Expresa el incremento que se produce en la λ de Wilks, calculada sobre las variables que están en la función discriminante si se elimina del análisis en esa etapa, la correspondiente variable. Si el valor de la F de salida es pequeño, el incremento no será significativo y la variable se eliminará del análisis.

II.5.4.2. Correlación Canónica

Da una medida del grado de asociación entre las puntuaciones discriminantes de cada uno de los objetos y el grupo concreto de pertenencia.

Es decir, es la proporción de la variabilidad total debida a la diferencia entre grupos para las funciones discriminantes. Cuando sólo se tienen dos grupos, la correlación canónica es igual al coeficiente de correlación entre la puntuación discriminante y el grupo de pertenencia, que se representa por una variable codificada en 0—1.

II.5.5. Interpretación de los coeficientes de la función discriminante

Si usamos variables originales tipificadas, se obtuvo los coeficientes a_{ij} que relacionan las variables con las funciones discriminantes.

Se pueden interpretar las magnitudes de los coeficientes como indicadores de la importancia relativa de las variables en cada función discriminante. Así, si a_{ij} es grande en valor absoluto, entonces hay una fuerte asociación entre la variable x_j y la función y_i , en relación al resto de variables. Aun así, al existir en general correlaciones entre las variables originales, se debe tener cuidado en hacer interpretaciones precipitadas.

II.5.6. Comprobación de los supuestos paramétricos del análisis discriminante

En sentido estricto, la función discriminante minimiza la probabilidad de equivocarse al clasificar los individuos en cada grupo. Para ello, las variables originales se deben distribuir como una normal multivariante, por un lado, y las matrices de covarianzas deben ser iguales en todos los grupos. En la práctica, es una técnica robusta y funciona bien aunque las dos restricciones anteriores no se cumplan.

Si un conjunto de variables se distribuye como una normal multivariante, entonces cualquier combinación lineal de ellas se distribuye como una normal univariante. Por ello, si alguna de las variables originales no se distribuye como una normal, entonces es seguro que todas las variables conjuntamente no se distribuirán como una normal multivariante.

La segunda restricción se refiere a la igualdad entre las matrices de covarianzas de los grupos. Se basa en el cálculo de los determinantes de las matrices de covarianzas de cada grupo.

II.5.6.1. Clasificación de los objetos

Una vez calculadas las funciones discriminantes, es decir, las combinaciones lineales de las variables originales, a cada objeto se le puede asignar una puntuación o valor dado en la función discriminante.

Se utilizó en este trabajo el paquete estadístico Stat Graphics Centurión XV (Statpoint Technologies Inc. 560 Broadview Avenue Warrenton, VA 20186, Estados Unidos) el cual es un software que está diseñado para facilitar el análisis estadístico de datos. Mediante su aplicación es posible realizar unos análisis descriptivos de una o varias variables, utilizando gráficos que expliquen su distribución o calculando sus medidas características. Entre sus muchas prestaciones, también figuran el cálculo de intervalos de confianza, contrastes de hipótesis, análisis de regresión, análisis multivariante, así como diversas técnicas aplicadas en control de calidad.

A modo de ejemplo se muestran capturas de pantalla del software estadístico en Figuras 14,15 y 16 que muestran la planilla de datos, la salida completa del análisis discriminante y la tabla de clasificación y los estadísticos respectivamente.

STATGRAPHICS Centurion - VARIETADES Y ORIGEN PARA TESIS.sgp - [VARIETADES Y ORIGEN PARA TESIS.sfg]

Archivo Editar Definir Medir Analizar Mejorar Controlar Pronósticos SnapStats! Herramientas Ver Ventana Ayuda

Libro de Datos StatAdvisor StatGalley StatReporter Comentarios del Staffolk Análisis Discriminante Análisis Discriminante

	ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	PREDICCIÓN	VARIETADES	MUESTRAS	crotilico	butanol	dospentano	hexanol	unopentano	dosmetil	tanol
1	MENDOZA	MENDOZA		CHARDONNAY	99910957	0,00209820	0	0	0,00155460	0	0,461410	
2	MENDOZA	MENDOZA		CHARDONNAY	CHARM091	0,00345000	0	0,00178050	0,00415651	0	0	
3	MENDOZA	MENDOZA		CHARDONNAY	M010001	0,0006576	0	0	0,0163164	0	0	
4	VALLE UCO	VALLE UCO		CHARDONNAY	CHARD761	0,00674670	0	0,00099480	0,00539910	0	1,524049	
5	MENDOZA	MENDOZA		CHARDONNAY	M001101	0,02712107	0	0,00258750	0,02001647	0	0	
6	VALLE UCO	VALLE UCO		CHARDONNAY	32207BB1	0,00265681	0	0	0,00395821	0	1,927255	
7	MENDOZA	MENDOZA		CHARDONNAY	MERCIER1	0,005029	0	0	0,0074727	0	0	
8	MENDOZA	MENDOZA		CHARDONNAY	CLON 0096	0,00105990	0,00052290	0	0	0	0	
9	MENDOZA	MENDOZA		CHARDONNAY	CLON 5481	0,00103220	0,00107965	0	0	0	0,00507845	0,000781
10	VALLE UCO	VALLE UCO		CHARDONNAY	32207B01	0,0018272	0	0	0,0044488	0	0	
11	VALLE UCO	VALLE UCO		CHARDONNAY	99910956	7,07e-005	0,00069510	0,01130781	0,00072590	0	0,037512	
12	MENDOZA	MENDOZA		CHARDONNAY	CHARDM13	0,00252785	0	0	0,00439400	0	0,631168	
13	MENDOZA	MENDOZA		CHARDONNAY	CHARDM012	0	0	0	0,000929	0	0,172038	
14	MENDOZA	MENDOZA		TORRONTES	34114191	0,0002091	0	6,21e-005	0,0002487	0,16899586	0,008215	
15	RIOJA	RIOJA		TORRONTES	2470002	0,002249	0	0	0,022817	0	0	
16	RIOJA	RIOJA		TORRONTES	VILLA UNIO	0,00207135	2,25e-006	0	0,09355149	0	0	
17	RIOJA	RIOJA		TORRONTES	MALIGASTA	0,004235	0	0,0222775	0	0	0	
18	RIOJA	RIOJA		TORRONTES	TORRON01	0,00223915	0	4,89071753	0	0,00738436	0,002492	
19	MENDOZA	MENDOZA		SAUVIGNON	CLON2421	0,00121095	0,01889941	0	0	0,00428870	0,008065	
20	MENDOZA	MENDOZA		SAUVIGNON	MASAL001	0,00614550	0,02304266	0	21,1664385	0,02868666	0,014926	
21	MENDOZA	MENDOZA		SAUVIGNON	COLONIA1	0	0,00419130	11,2244872	0,00581670	0,01130401	0,002988	
22	MENDOZA	MENDOZA		SAUVIGNON	MERCIER3	0,0038536	0,0025856	0	0	0,0163624	0	
23	MENDOZA	MENDOZA		SAUVIGNON	MERCIER2	0,00287386	0,00667230	2,13617490	1,22859297	0,03726137	0,008485	
24	MENDOZA	MENDOZA		SAUVIGNON	M0140003	0,01580701	0	0	0,01829356	0	0	
25	MENDOZA	MENDOZA		SAUVIGNON	M0130001	0,00564789	0	0	0,00916290	7,75558244	0	
26	MENDOZA	MENDOZA		SAUVIGNON	M0020001	0,00905450	0	0	0,01326221	0	0	
27	ESTE	ESTE		CEREZA	CEREB223	0,011352	0	0	0,038576	0	0	
28	ESTE	ESTE		CEREZA	22007002	0,00443821	0	0,08455833	0	0	0	

VARIEDADES Y ORIGEN PARA TESIS / B / C / D / E / F / G / H / I / J

05:25 p.m. 21/01/2013

Figura 14: Planilla de datos.

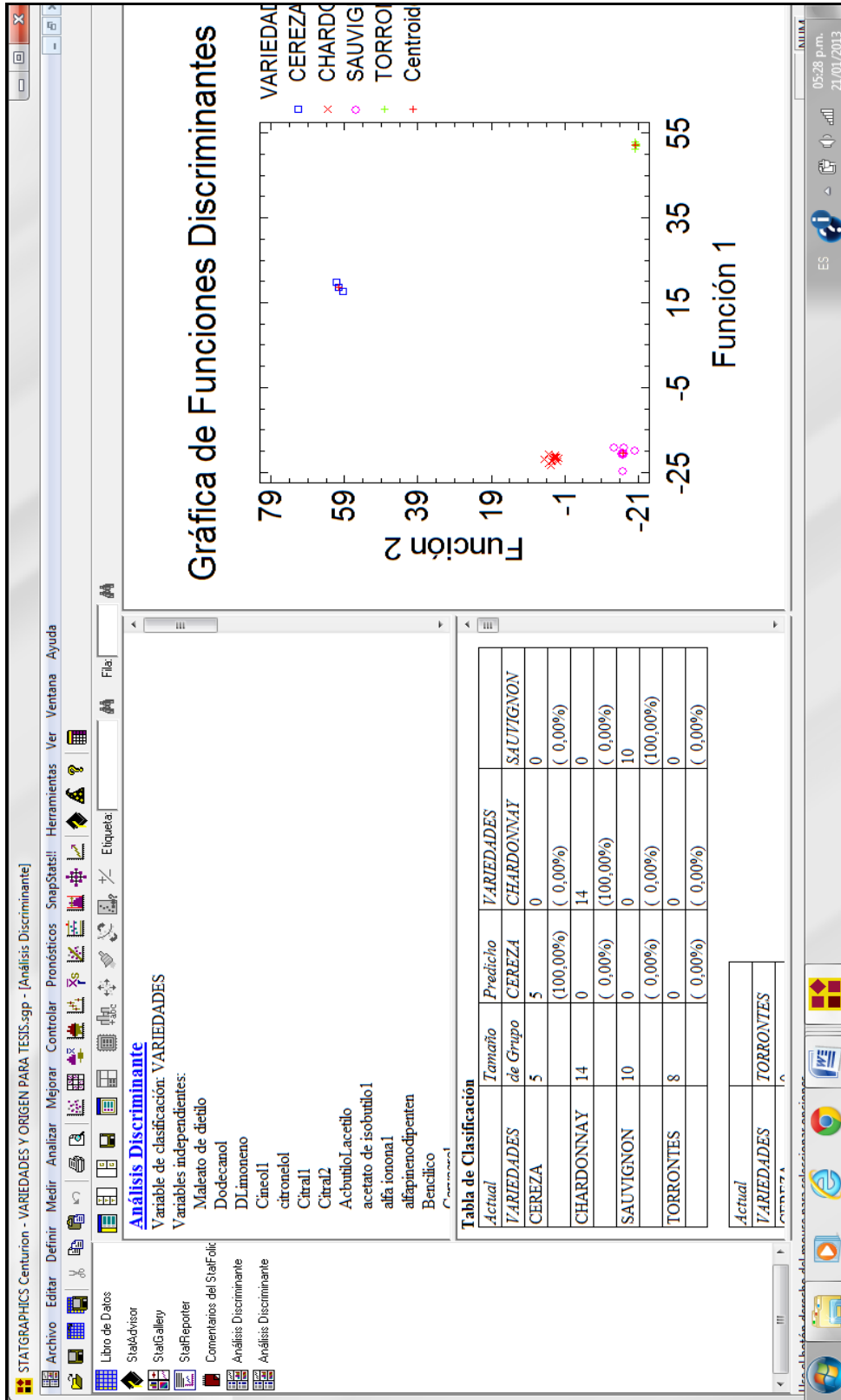


Figura 15.: Salida completa del análisis discriminante y tabla de clasificación.

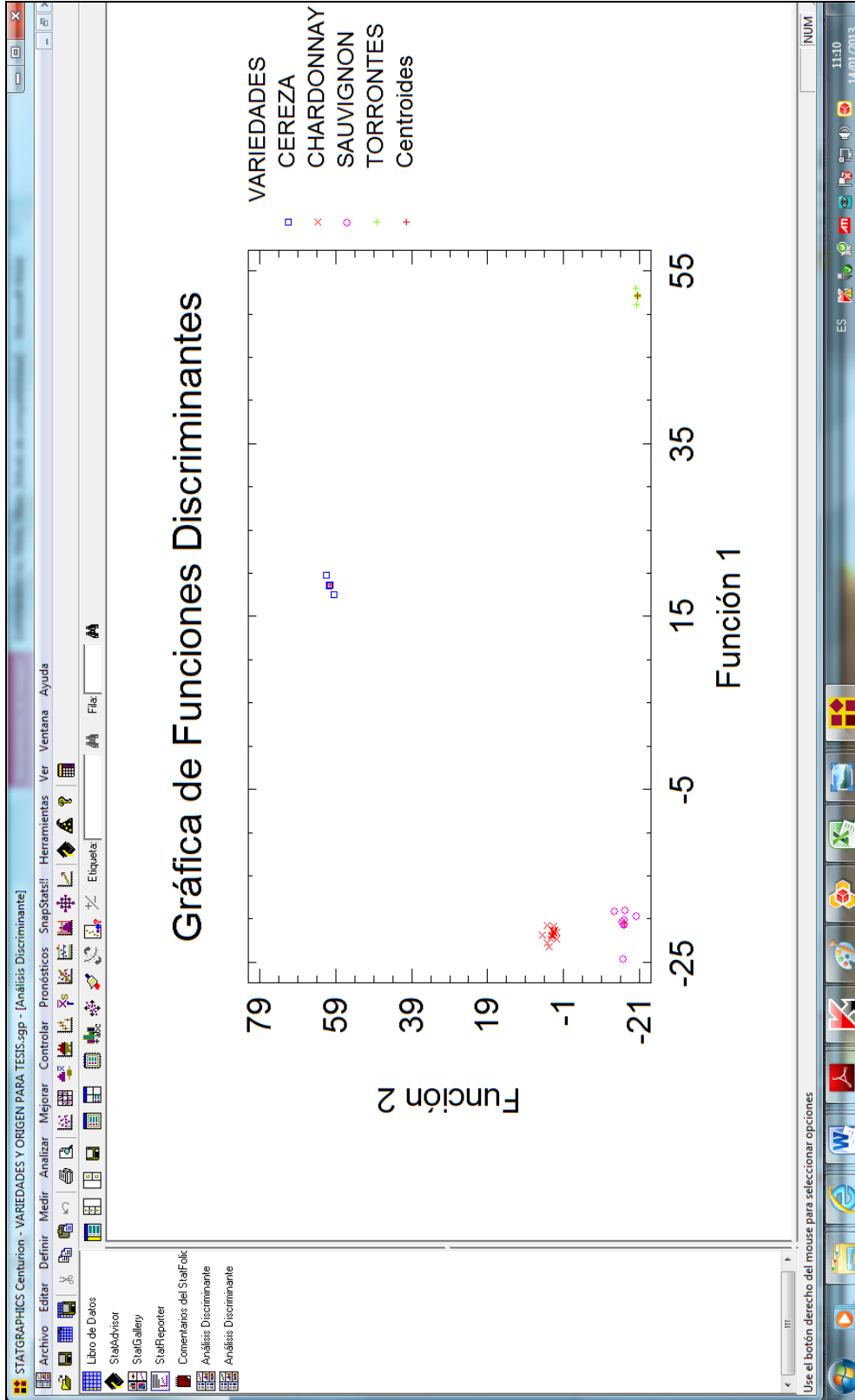


Figura 16: Salida de las variables discriminantes y los estadísticos.

II.5.7. Aplicación experimental del análisis discriminante en vinos.

II.5.7.1. Hipótesis estadística

Para este estudio, se estableció como hipótesis de aceptación, que el 100% de las muestras microvinificadas clasificaran correctamente tanto para clasificación varietal como clasificación de origen geográfico.

Se comenzó el estudio discriminante sobre al menos 6 muestras tanto en variedad como en origen geográfico, aplicando el método de stepwise con F de entrada y un total de 146 pasos con las variables independientes tal como indicó la regla. Se obtuvieron en cada caso, es decir con variables de clasificación VARIEDAD y ORIGEN, las variables con capacidad de predicción.

Obtenidas en cada caso las variables predictoras y para agilizar los sucesivos análisis de predicción de nuevas muestras y para que el tamaño de los grupos no influya en la clasificación, se adoptó el método directo incluyendo solo las variables reconocidas como predictoras y otorgándoles las mismas probabilidades previas.

Una vez obtenida la separación de los grupos, se comenzó con la validación cruzada. Para poder garantizar un resultado acertado en la identificación para muestras de vinos comerciales, cuyos datos no han sido utilizados para el cálculo de los coeficientes de la función, se utilizó un método de validación cruzada. Este consistió en repetir el análisis dejando fuera una de las muestras, e identificando la muestra no utilizada mediante la función discriminante calculada con las restantes. El procedimiento se aplicó a todas las muestras y finalmente se determina el porcentaje de elementos correctamente identificados.

Este mecanismo consistió en ingresar cada nueva muestra, aunque perteneciera a la base de datos certificados, como incógnita y verificar en la tabla de clasificación que haya sido predicha correctamente en primer término. Por ejemplo, se ingresaron los datos de una muestra de cv. Torrontés riojano en la

planilla de datos sin colocar en la columna de variable VARIEDAD su nombre. Se observó en la tabla de clasificación si fue correctamente clasificada como Torrontés riojano. Luego se ingresó en la columna VARIEDAD el nombre de la misma y el porcentaje de clasificación, es decir el 100% de las muestras debió seguir siendo correctamente clasificadas. Mediante la validación cruzada no solo, se garantizaron estadísticamente los resultados de predicción, sino que también fue posible identificar muestras de vinos blancos que contuvieran en su composición más del 15% de otra variedad ya sea por un corte de vinos en bodega o porque en la viña se encuentran mezcladas con otras variedades. Esto se observa en la tabla de clasificación cuando:

- a) Clasifica en primer término como la variedad de origen, pero al ingresarla, varía el porcentaje de elementos correctamente clasificados.
- b) Clasifica en segundo término correctamente.

II.6. Estudio exploratorio de trans- Anetol, p-Anisaldehído, Timol, Carvacrol y Mentol en vinos

Se inició un estudio exploratorio de las variables, mediante gráficos de caja y bigote para determinar si existen diferencias en las abundancias relativas de trans-Anetol, p-Anisaldehído, Timol, Carvacrol y Mentol en vinos según las regiones geográficas ⁽⁹²⁾.

II.7. Estudio de los componentes odorantes de las jarillas y su incidencia en suelos y sobre Vitis vinífera

Experimentalmente para poder individualizar a las jarillas como posible flora arbustiva que interaccionara con las vides se realizó un relevamiento bibliográfico

acerca de la distribución de todas las floras autóctonas que se encuentran en las zonas vitivinícolas en estudio. Cabe destacar, que a su vez, el tipo de flora indicó el tipo de suelo y la altura sobre el nivel del mar (msnm) en que se encuentra ^(88, 89, 90, 91).

De tal manera que se encontró la siguiente distribución:

1. De napas freáticas: algarrobos.
2. De suelos arenosos y/o sueltos: chañar brea y jarilla (*Larrea divaricata*).
3. De suelos arcillosos: chañar común y jarilla (*Larrea cuneifolia*).
4. De sobrepastoreo: melosa, olivillo y cactáceas (Gen. *Opuntias* y *Tephrocactus*).
5. De vientos fuertes: algarrobos rastreros.
6. De suelos salinos: pájaro bobo, vidriera, jume, manca potrillo, apen y zampa.
7. De altura: coronillo (1.500-1.800 msnm).
8. Chañar brea (hasta 1.300 msnm).
9. Garabato (800-1.000 msnm y piedemonte).
10. Pichanilla (1.200-1.600 msnm).
11. Jarilla (1.000-1.200 msnm).
12. Jarilla *cuneifolia* (hasta 1.200 msnm).
13. Jarilla *divaricata* (hasta 1.500 msnm).
14. Jarilla nítida (desde 1.500 msnm).
15. Coliguay (desde 1.500 msnm).
16. Llareta (hasta 4.000 msnm).
17. Superando los 4.000 msnm, la vegetación es nula.

De toda la flora mencionada, los ejemplares de jarillas fueron los que se caracterizan por ser muy resinosos y de gran perfume. Por lo tanto, es posible que

exista una interrelación entre las jarillas y las vides que explique por qué una misma variedad de vino se expresa de manera diferente según sea su procedencia geográfica, otorgándole alguna de las características propias de un “Terroir” por interrelación con las características paisajísticas del medio.

A partir de estos estudios se realizó un relevamiento descriptivo de las zonas geográficas vitivinícolas (Figura 17 y Figura 18) de Argentina, en las que se observa que los viñedos que se encuentran implantados entre los 900 metros y 1.500 metros de altitud aproximadamente, coinciden con la distribución de la vegetación arbustiva dominante de la familia Zygophyllaceae, especialmente del género *Larrea* (jarillas). Las mismas existen distribuidas de la zona patagónica hasta la Provincia de Salta.



Figura 17: Viñedos en Salta.



Figura 18: Viñedos en Mendoza.

Las 3 especies de Jarillas están distribuidas según la altura sobre el nivel del mar: *Larrea cuneifolia* hasta 1.200 msnm; *Larrea divaricata* hasta 1.500 msnm y *Larrea nítida* desde 1.500 msnm ^(88,90,91).

Se planteó como hipótesis la posibilidad de intercambio de compuestos volátiles entre las raíces de las jarillas y las raíces de las vides por difusión.

Por tanto, la parte experimental consistió en:

- Analizar e identificar los compuestos volátiles de las jarillas en todas sus partes.
- Analizar compuestos volátiles de los suelos que circundan a los jarillales y los que circundan a los viñedos.
- Verificar mediante ensayos sobre vides la posible absorción a través de las raíces de los componentes volátiles.
- Probar, en la medida de lo posible, mecanismos de fijación de los componentes volátiles, provenientes del paisaje circundante, sobre la pruina, sustancia grasa dispuesta en forma de costras sobre la cutícula de la baya de los racimos expuestos al área de influencia de estos aromas o bien a través de la absorción de los componentes volátiles por las raíces de las vides.

II.7.1. Análisis de compuestos volátiles odoríferos en jarilla

Se tomaron muestras de hojas, tallos, raíces principales y secundarias, flores y polen y frutos de jarillas.

Se pesaron alrededor de 100 gramos de hojas y tallos, 100 gramos de flores, 100 gramos de raíces principales y secundarias, y 100 gramos de polen y frutos de jarillas.

Para proceder a la extracción de los componentes odoríferos cada muestra se introdujo en frascos de vidrio con cierre hermético de 500 ml de capacidad, se agregó 100 ml de la mezcla azeotrópica y se dejó macerar en heladera (para evitar la evaporación de la fase orgánica) durante una semana. Luego se separó la fase orgánica y se procedió a la concentración mediante sistema Kuderna-Danish siguiendo las mismas condiciones de temperaturas descritas en el método original y se analizó mediante cromatografía gaseosa.

No se utilizó el método por extractor Soxhlet aconsejado para la extracción de compuestos de materiales orgánicos sólidos, debido a las bajas temperaturas de ebullición de la mezcla azeotrópica.

II.7.2. Muestras de suelos

Para suelos siguiendo la misma metodología de extracción y concentración, se analizaron mediante cromatografía gaseosa los componentes volátiles de los suelos cercanos a las vides y a los jarillales para efectuar comparaciones ^(92,106).

Se pesaron 100 gramos de cada uno de ellos y se colocaron en frasco seco y herméticamente sellado para proceder a la extracción de los componentes odoríferos por maceración durante una semana y posterior concentración con Kuderna-Danish e identificados por cromatografía gaseosa.

Los suelos estudiados circundantes a jarillales corresponden a las siguientes zonas geográficas: Chilecito, Malligasta, Colonia Vichigasta y Nonogasta de La Rioja, Zona Vista Flores del departamento de Tunuyán (Valle de Uco), Vistalba (Zona Mendoza), Zona Este Mendoza (Rivadavia).

Los suelos analizados circundantes a viñedos correspondieron a una zona de la provincia de La Rioja (Malligasta), zona Este de Mendoza (departamento de Rivadavia), zona de Mendoza (Luján) y zona Valle de Uco en Mendoza (Vista Flores de departamento de Tunuyán).

El objetivo experimental fue encontrar presencia o no de los compuestos volátiles, que diferenciaron zonas geográficas, tanto en suelos que rodean a las jarillas y en suelos que rodean a las vides.

De acuerdo, con el paisaje y la distribución de la flora autóctona, era esperable encontrar mayor concentración de compuestos volátiles en la zona de La Rioja que en Valle de Uco, que en zona Este de Mendoza y una menor o nula abundancia en zona centro de Mendoza, donde los jarillales han sido raleados, quedando solo sus raíces.

II.7.3. Ensayo de absorción de compuestos volátiles por raíces de *Vitis vinífera cv. Torrontés riojano*

Para poder verificar mediante ensayos sobre vides la posible absorción a través de las raíces las variables de interés (componentes volátiles), se efectuó un experimento piloto seleccionando como unidades experimentales dos plantas de vid de *cv. Torrontés riojano* alejadas entre ellas por unos 10 metros, de tal manera que los factores independientes que tienen influencia en la capacidad de absorción tal como tipo de suelo, clima y amplitud térmica fueran idénticos.

Se trabajó sobre dos ejemplares, repitiendo el ensayo durante dos vendimias consecutivas.

Uno de los ejemplares, tomado como testigo, solo fue regado con 10 litros de agua una vez por semana durante 4 semanas.

Sobre el segundo ejemplar se colocó, alrededor de la planta, una solución de 100 ml con los componentes volátiles en concentraciones desde 0.18 hasta 0.4320 mg.L⁻¹ y se regó con 10 litros de agua.

A la semana siguiente se tomaron aproximadamente 100 gramos de hojas verdes, tanto del ejemplar testigo como del ejemplar ensayado, y se analizó la presencia de los componentes volátiles. Nuevamente, ambos ejemplares, fueron regados con 10 litros de agua.

Se repitió la misma secuencia de toma de muestra, análisis y riego durante 3 semanas más en forma consecutiva.

Se obtuvieron, en consecuencia, resultados de la absorción de los compuestos volátiles desde su incorporación al suelo y su presencia en hojas durante 4 semanas consecutivas.

II.7.4. Ensayo sobre pruina de las bayas

Para realizar la extracción de los compuestos volátiles se tomaron 10 racimos de variedad Torrontés riojano provenientes de zona Este de Mendoza, zona Valle de Uco y zona de Mendoza (Maipú).

La recolección de los racimos tuvo como condición excluyente, que los mismos estuvieran sanos, sin contaminaciones evidentes como Botritis cinérea y las bayas enteras sin fisuras. La segunda condición fue que no hubiera llovido en por los menos 4 semanas para que hubiera suficiente acumulación de polvo en la pruina de las bayas.

Cada grupo de racimos, que pesaron aproximadamente 1 kilo, se sumergieron sucesivamente en 2.5 litros, dos veces durante 2 horas obteniendo un volumen final de 5 litros de agua. Cabe aclarar, que el lavado de los racimos se realizó con agua potable porque, previo ensayo, se observó que utilizando la mezcla azeotrópica las bayas comenzaban a fisurarse.

Luego, se dividieron los 5 litros en 10 fracciones de 500 ml y se agregó 500 ml de mezcla azeotrópica, en frasco de cierre hermético y se dejó durante una semana en heladera para que se produjera por difusión la extracción de los compuestos volátiles.

Cada fase orgánica de 500 ml fue concentrada al vacío y a 20^a C hasta 10 ml.

Cuando la suma de los concentrados llegó al volumen necesario para ser concentrado por Kuderna-Danish (aproximadamente 50 ml), se trasvasó y se procedió de la manera descrita en el método original y se analizó mediante cromatografía gaseosa.

II.8. Influencia de la flora autóctona. Método estadístico: Análisis de conglomerados o Clúster

El análisis clúster⁽⁹²⁾ es un conjunto de métodos o técnicas estadísticas que permiten describir y reconocer diferentes agrupaciones que subyacen en un conjunto de individuos o unidades de observación, es decir, permiten clasificar o dividir en grupos más o menos homogéneos, un conjunto de individuos que están definidos por diferentes variables.

El objetivo principal del análisis de conglomerados consiste, por tanto, en conseguir una o más particiones de un conjunto de individuos en base a determinadas características de los mismos. Estas características estarán definidas por las puntuaciones que cada uno de ellos tiene con relación a diferentes variables.

El análisis clúster como un método estadístico multivariante de clasificación trata, a partir de una tabla de datos (individuos-variables), de situarlos en grupos homogéneos o conglomerados, de manera que los individuos que pueden ser considerados similares sean asignados a un mismo clúster. Este análisis es una técnica de clasificación post hoc pues el número de clúster no es conocido de antemano y los grupos se crean en función de la naturaleza de los datos.

II.8.1. Objetivos Básicos del Análisis Clúster

El análisis clúster o de conglomerados es útil para diferentes situaciones:

- Partición de los individuos. A los datos que disponemos y sospechamos fueron heterogéneos, se desea dividirlos en un número de grupos prefijado, de manera tal que: 1) cada elemento pertenezca a uno, y solo uno de los grupos; 2) todo elemento quede clasificado; y 3) cada grupo sea internamente homogéneo.

- Construcción de jerarquías. Se desea estructurar los elementos de un conjunto de forma jerárquica por su similitud, esto implica que los individuos se ordenan en niveles, de manera que los niveles superiores contienen a los inferiores.

Estrictamente, estos métodos no definen grupos, sino la estructura de asociación en cadena que pueda existir entre los elementos.

El análisis clúster puede caracterizarse como descriptivo, atóxico y no inferencial. No tiene bases estadísticas sobre las cuales deducir inferencias para una población a partir de una muestra, y se utiliza fundamentalmente como una técnica exploratoria. Las soluciones no fueron únicas, en la medida que la pertenencia al conglomerado para cualquier número de soluciones depende de muchos elementos del procedimiento y se pueden obtener muchas soluciones diferentes variando uno o más de estos elementos.

La selección de las variables puede hacerse con relación a consideraciones teóricas, conceptuales o prácticas. Se deben incluir sólo aquellas variables que caracterizan los objetos que se están agrupando, y que se refieren específicamente a los objetivos del análisis.

II.8.2. Diseño de Investigación mediante Análisis Clúster

II.8.2.1. Medidas de similitud

La similitud es una medida de correspondencia o semejanza entre los objetos que van a ser agrupados. La estrategia más común consiste en medir la equivalencia en términos de la distancia entre los pares de objetos. Los objetos con distancias reducidas entre ellos fueron más parecidos entre sí que aquellos que tienen distancias mayores y se agruparán, por tanto, dentro del mismo clúster (92,106).

Entre los diferentes métodos de análisis de conglomerados tenemos los siguientes:

- a) Método de Unión Simple, entorno o vecino más cercano o método del mínimo.
- b) Método de la distancia máxima, entorno o vecino más lejano o método del máximo.
- c) Método de la media o de la distancia promedio no ponderado.
- d) Método de la media ponderada o de la distancia promedio ponderado.
- e) Método de la mediana o de la distancia mediana.
- f) Método del centroide o de la distancia prototipo.
- g) Método de Ward o de mínima varianza.

II.8.3. Diseño de la investigación

El primer paso dentro del diseño de investigación es decidir sobre la medida de similitud entre los objetos. Entre las distintas alternativas, se ha optado por la distancia euclídea al cuadrado dado que el conjunto de variables incorporadas es métrico. Como las variables se encuentran medidas en distintas escalas es necesario que se estandaricen previamente, para ello se elige la tipificación a través de las puntuaciones Z para cada variable.

El siguiente paso ha consistido en la elección del método de aglomeración. En el ejemplo que aquí se expone, de las distintas aproximaciones posibles para obtener grupos mediante esta técnica, se ha elegido el método de agrupamiento jerárquico. Además, el método de encadenamiento escogido fue el Método de Ward. Este, agrupa de forma jerárquica elementos de modo que se minimice una

determinada función objetivo y la minimización de la Variación intra grupal de la estructura formada.

La idea básica de este método es ir agrupando elementos de forma jerárquica ya que las variables que conforman el dendograma y la formación de conglomerados fueron los componentes volátiles que diferenciaron zonas geográficas y que se encontraron en vinos, la pruina, en suelos de viñedos, en suelos de jarillales, hojas, raíces, flores, el polen y los frutos de las jarillas.

El objetivo final fue tratar de demostrar una relación jerárquica entre los componentes encontrados en las jarillas y su influencia en suelos de viñedos, pruina de las bayas y en vinos.

CAPÍTULO III

RESULTADOS

En este capítulo se detallan los resultados obtenidos en cuanto a la optimización y validación del método descrito en el Capítulo Experimental; a la clasificación y predicción del origen varietal y del origen geográfico en vinos blancos monovarietales mediante el análisis del perfil aromático; a la influencia del “Terroir” en vinos blancos *cv.* Torrontés riojano, *cv.* Chardonnay y *cv.* Sauvignon blanc independientemente de la variedad de origen; a los principales componentes volátiles de las jarillas, su presencia en suelos y pruina de las bayas y su influencia en el “Terroir” de vinos blancos argentinos *cv.* Torrontés riojano.

III.1. Condiciones cromatográficas

Se enumeran a continuación las condiciones cromatográficas seleccionadas para la aplicación del método de análisis.

III.1.1. Temperaturas de inyector y detector F.I.D.

De acuerdo con las consideraciones que figuran en el Capítulo Experimental, página 55 a página 59, se seleccionaron las siguientes temperaturas:

- Temperatura de inyector: 310° C.
- Temperatura de detector: 350° C.

Mediante estas temperaturas se logró la volatilización de componentes de peso molecular desde 72 hasta 260 (g/mol) y puntos de ebullición desde 100°C hasta 300°C aproximadamente.

III.1.2. Columna cromatográfica

De los 3 tipos de columnas utilizadas en la investigación se seleccionó la columna capilar: HP 5. Si bien la polaridad no está directamente relacionada con la selectividad, ejerce una influencia muy notable en la retención de los compuestos y, en consecuencia, en la separación. En los compuestos con una volatilidad similar, la retención será más alta en el caso de los solutos con polaridades similares a la fase estacionaria; es decir, los compuestos polares presentan una mayor retención en una fase estacionaria polar que en una fase estacionaria menos polar, y viceversa.

La HP-5 fue la columna que presentó mayor resolución y selectividad de los componentes volátiles en las condiciones establecidas.

III.1.3. Programa de temperaturas del horno

Respecto de las temperaturas fue seleccionado el siguiente programa:

- Temperatura de horno inicial: 45° C durante 5 minutos;
- Rampa 1 de 2° C por minuto hasta 165° C;
- Rampa 2 de 10° C por minuto hasta 280° C y
- Tiempo final constante de 10 minutos. Esta rampa es utilizada para limpiar la columna.
- Tiempo total de corrida 84 minutos.

De acuerdo con las temperaturas del horno aplicadas no se logró la separación de los siguientes compuestos:

1. Acetato de butilo y Lactato de etilo.
2. α -Pino y un isómero de Dipenteno.
3. Linalol y Heptanoato de etilo.
4. (E)-Óxido de limoneno y 1-Fenil-2-propanol.
5. Geraniol y Acetato de linalilo.
6. Laureato de etilo y δ -Undecanolactona.

La falta de resolución entre picos (Figuras 19-22) se debió a que la rampa de temperatura del horno comienza en 45°C durante 5 minutos y asciende cada dos grados hasta los 165° C, zona de la rampa en donde salen los picos de Acetato de butilo y Lactato de etilo, los cuales tienen una diferencia de dos grados en sus puntos de ebullición, no pudiéndose lograr la separación efectiva.

En el caso de α -Pino y el isómero de Dipenteno (existen 3 formas levógira, dextrógira y levógira-dextrógira) sus pesos moleculares fueron idénticos y no pudieron ser separados.

Linalol y Heptanoato de etilo no fueron compuestos estructuralmente iguales e incluso tienen polaridades diferentes. El Linalol es más polar respecto del Heptanoato de etilo, pero esa ventaja es compensada por el mayor punto de ebullición al momento de eluir en la columna. A su vez la rampa de temperatura en esa zona de separación asciende 10°C por minuto, por cuya razón tampoco fueron separados. Lo mismo ocurrió para Geraniol y Acetato de linalilo y para Laureato de etilo y el isómero de δ -Undecanolactona.

Desde aproximadamente los 63 minutos comienza la rampa de limpieza de la columna hasta los 84 minutos. Debido a las decisiones tomadas acerca de las rampas de temperaturas y los tiempos de corridas totales, que debieron ser

ajustados al tiempo de trabajo del laboratorio, descritas en el Capítulo Experimental, es que estos componentes volátiles no pudieron ser separados.

III.1.4. Tiempos de retención

Mediante inyección directa de 1 μ l de los estándares preparados como se describió en el Capítulo Experimental (página 53) se obtuvieron los tiempos de retención que se muestran en Tabla N° 7.

Tabla N° 7: Tiempos de retención de los compuestos volátiles expresados en minutos.

AROMAS	Tiempo de retención	AROMAS	Tiempo de retención
Alcohol crotilico (3-Buten-1-ol)	3.166	α -Terpineno	21.448
Butanol	3.210	(E)-Óxido de limoneno	22.658
2-Pentanol	3.492	1-Fenil-2-propanol	22.658
Propanoato de etilo	3.574	(Z)-Óxido de limoneno	22.957
2-Metilbutanol	3.964	(S) y (R)- Citronelal	24.206
3-Metilbutanol	4.019	Mentol	25.271
4-Metil-2-pentanol	4.363	4-Terpineol	25.470
1-Pentanol	4.549	α -Terpineol	25.793
Acetato de isobutilo	4.683	3-Isobutil-2-metoxipirazina	25.941
Hexanal	5.284	Maleato de dietilo	26.422
Acetato de butilo	5.730	(R)-Mirtanol	26.778
Lactato de etilo	5.730	3,4-Dimetilfenol	27.000
(E)-3-Hexenol	6.982	Octanoato de etilo	27.325
(Z)-3-Hexenol	7.126	Citronelol	29.097
Alcohol furfurílico	7.126	Nerol	29.252
cis-2-Hexenol	7.570	Citral	29.847
(E)-2-Hexenol	7.671	(S)-Mirtanol	30.322
Hexanol	7.990	p-Anisaldehído	30.463
γ -Butirolactona	9.576	Geraniol	30.948
α -Pino	10.365	Acetato de linalilo	30.948
Dipenteno	14.709	(Z)-Cinamaldehído	31.482
2-Feniletanol	15.154	Citral, Geranial o Neral	31.801
Acetato de hexilo	15.366	trans-Anetol	32.525

Continuación Tabla Nº 7.

AROMAS	Tiempo de retención	AROMAS	Tiempo de retención
(R)-(+)-Limoneno	15.891	cis- Wiskeylactona	33.035
Cineol o Eucaliptol	15.978	Timol	33.394
Alcohol Bencílico	16.487	Carvacrol	33.911
1-Feniletanol	17.853	trans-Wiskeylactona	34.963
γ -Terpineno	18.133	Eugenol	37.051
Guayacol	19.911	Acetato de nerilo	37.768
2-Isopropil-3-metoxipirazina	20.359	Damascenona	38.603
Linalol	20.753	Acetato de Genarilo	38.952
Heptanoato de etilo	20.753	Caprato de etilo	39.721
Nonanal	21.026	Antranilato de etilo	40.352
α -Ionona	41.170	δ -Undecanolactona	49.529
Isoeugenol	42.493	Laureato de etilo	51.002
γ -Decanolactona	43.621	δ -Undecanolactona	51.002
Dodecanol	44.213	δ -Dodecanolactona	55.373
β -Ionona	44.552	δ -Dodecanolactona	56.592
(R)-Nerolidol	47.424	Miristato de etilo	61.264
(S)-Nerolidol	49.076		

En Figura19 se muestra el cromatograma completo y en Figuras 20, 21 y22 el cromatograma desglosado en secciones de rangos de tiempos de retención para su mejor visualización. Los mismos junto con su cuantificación se encuentran en Anexo VI como reporte "C:HPCHEM\1\DATA\AROMAS\AROMA004.D".

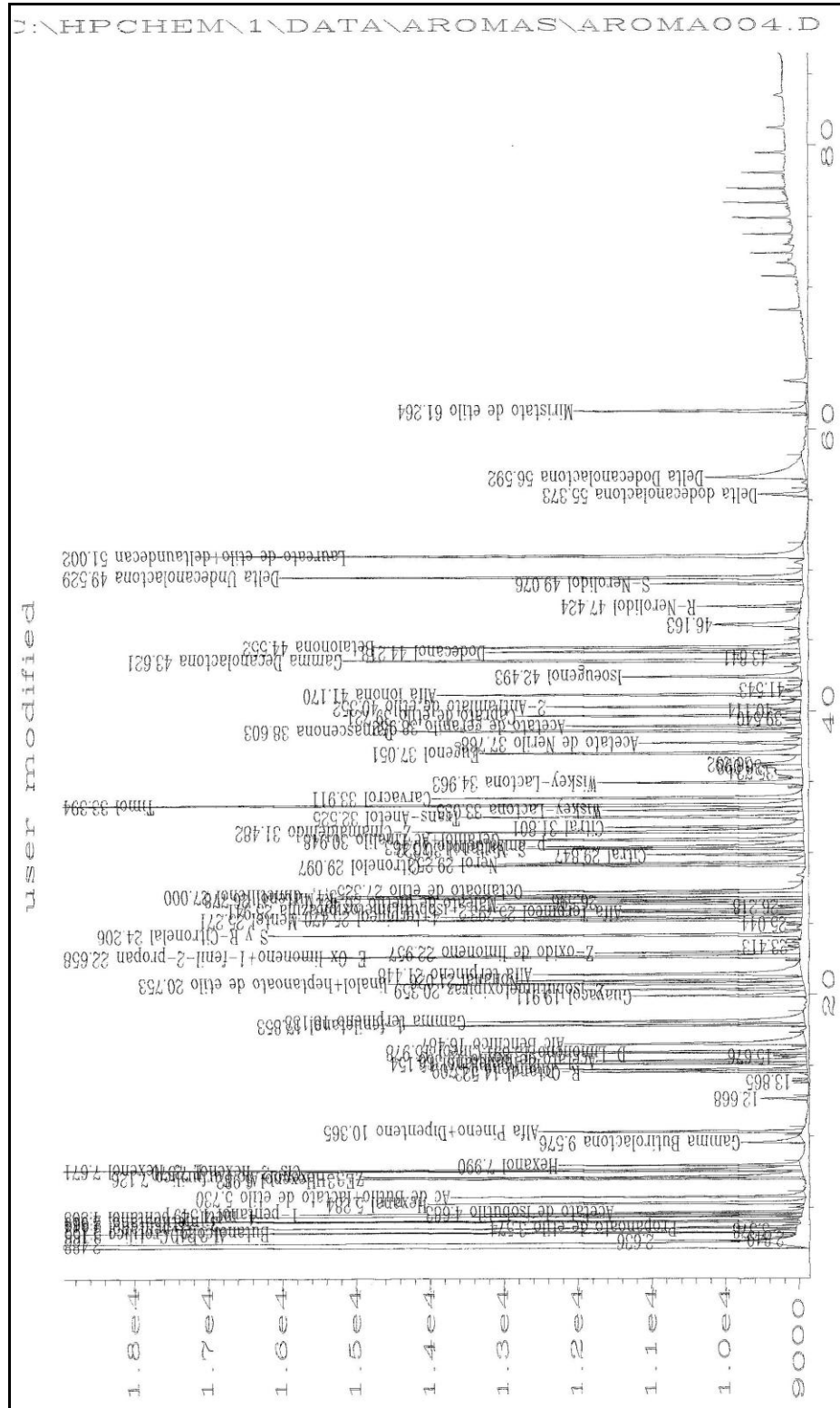


Figura 19: Cromatograma de 74 compuestos volátiles.

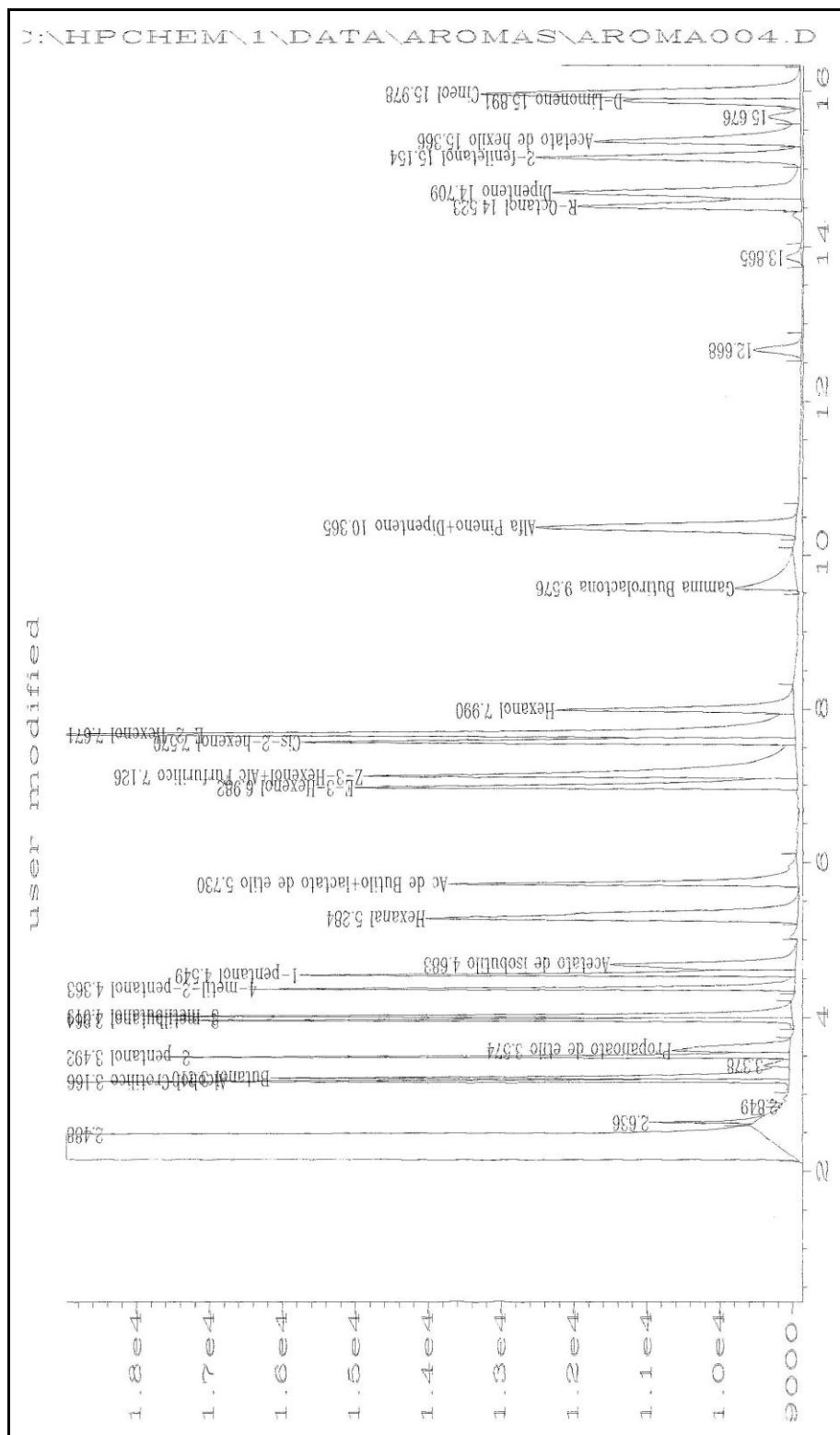


Figura 20: Ampliación del cromatograma desde el inicio hasta los 17 minutos.

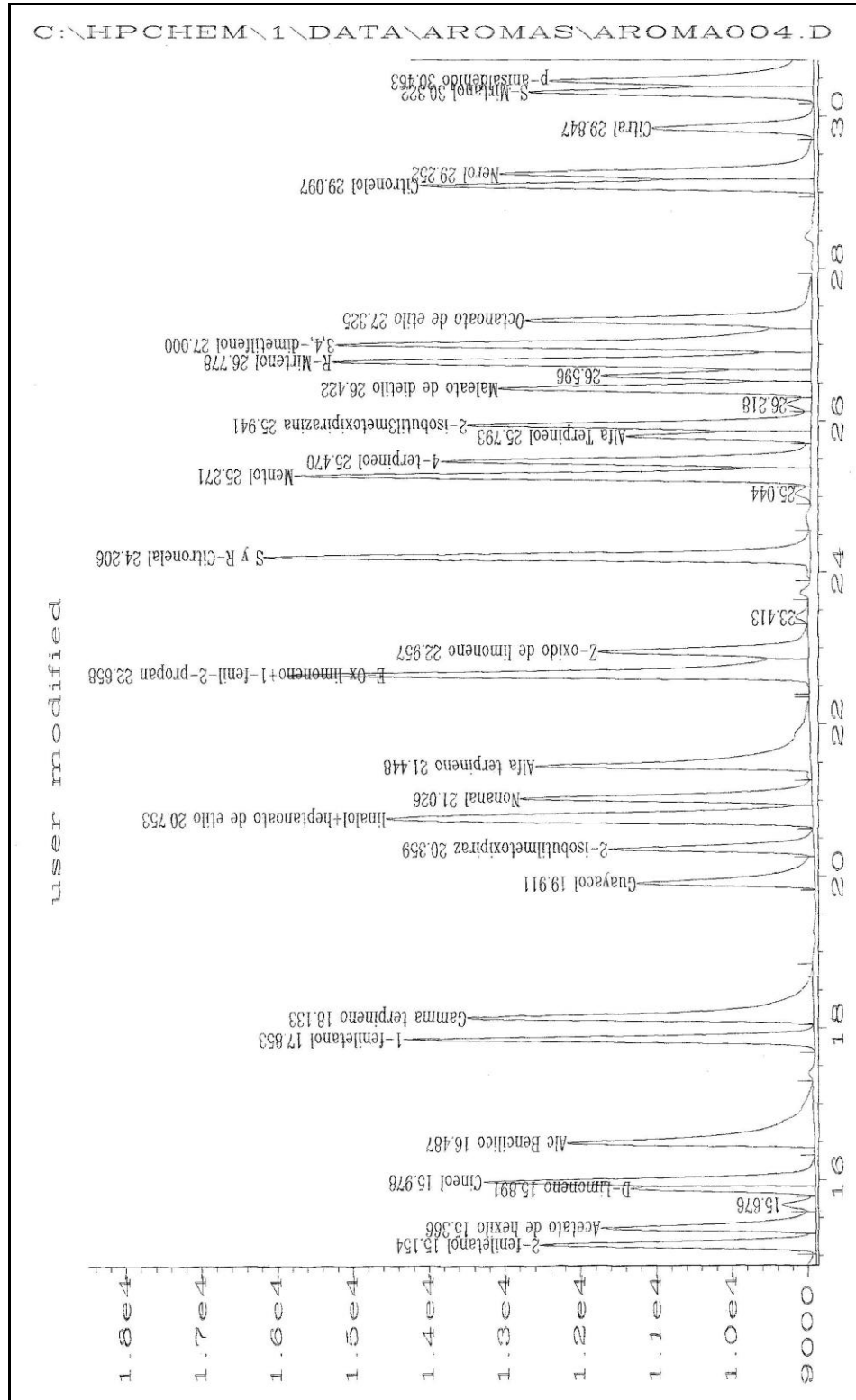


Figura 21: Ampliación del cromatograma desde los 15 minutos hasta los 32 minutos.

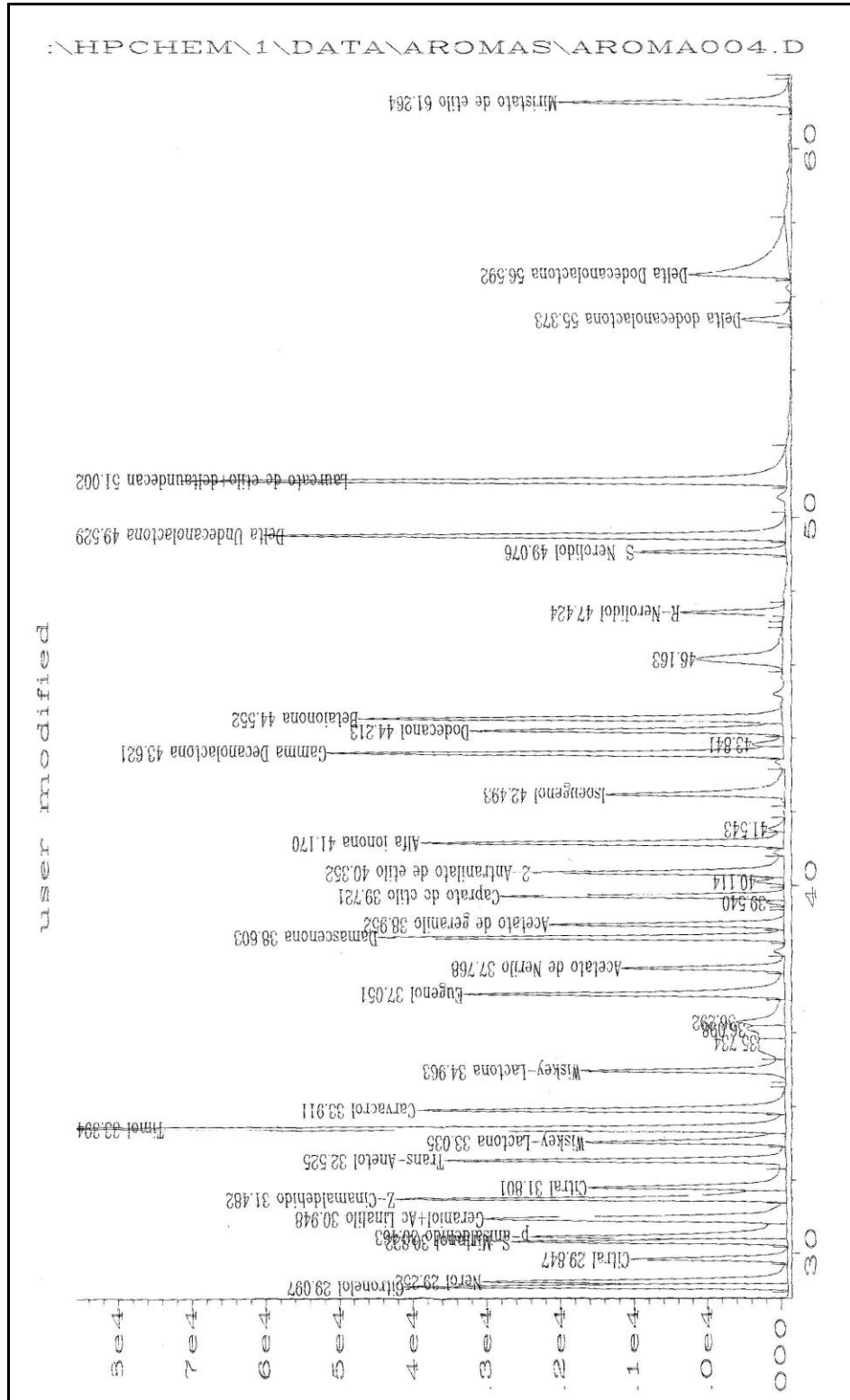


Figura 22: Ampliación del cromatograma desde los 29 minutos hasta los 62 minutos.

III.2. Evaluación del método de extracción

III.2.1. Evaluación del método de extracción y concentración, mediante el estudio de la elección de los solventes adecuados

1. Pentano- Acetona: Se observó que la Acetona se solubilizaba en el vino quedando como fase orgánica el Pentano. No se logró recuperar más del 50% de los analitos y no se obtuvo repetibilidad entre las extracciones.
2. Pentano- Éter etílico: Esta mezcla extrajo excesiva cantidad de Etanol, interfiriendo en la determinación de los alcoholes de bajo peso molecular como Alcohol crotilico y 1-Pentanol y el tiempo de concentración necesario para obtener la gota esencial superaba las 48 horas, aun cuando se variaron las relaciones entre los dos solventes.
3. Pentano- Diclorometano: Se obtuvo como resultado la mayor recuperación de los compuestos volátiles con la mezcla azeotrópica Pentano- Diclorometano en relación 2:1 y mantenida la temperatura en aproximadamente 4°C. Se logró también un tiempo de evaporación de aproximadamente 12 horas.

III.2.2. Evaluación del método de extracción y concentración, mediante el estudio del porcentaje de recuperación del patrón interno (R)-(-)-2-Octanol en solución hidroalcohólica de pH 3.2

La formación de canales en el interior de la resina se debió a que temperatura de ebullición del eluyente azeotrópico era cercana a la temperatura ambiente. Para subsanar este inconveniente se rediseñó la columna con una sobre columna que permitió la refrigeración de la resina mediante agua helada.

Se extrajeron alícuotas de 10 ml cada una y se cromatografiaron con el objeto de determinar cuál de las fracciones del eluido era más rica en el compuesto de interés (Tabla N° 8 y Figura 23).

Tabla N° 8: Fracciones de recuperación del estándar interno en solución hidroalcohólica.

Fracción	Volumen (ml)	Promedio de áreas (n=20)	Masa recuperada (mg)
1	10	5261	0.1224
2	10	320	0.0073
3	10	225	0.0050
4	10	29	0.0007
5	10	nd	nd

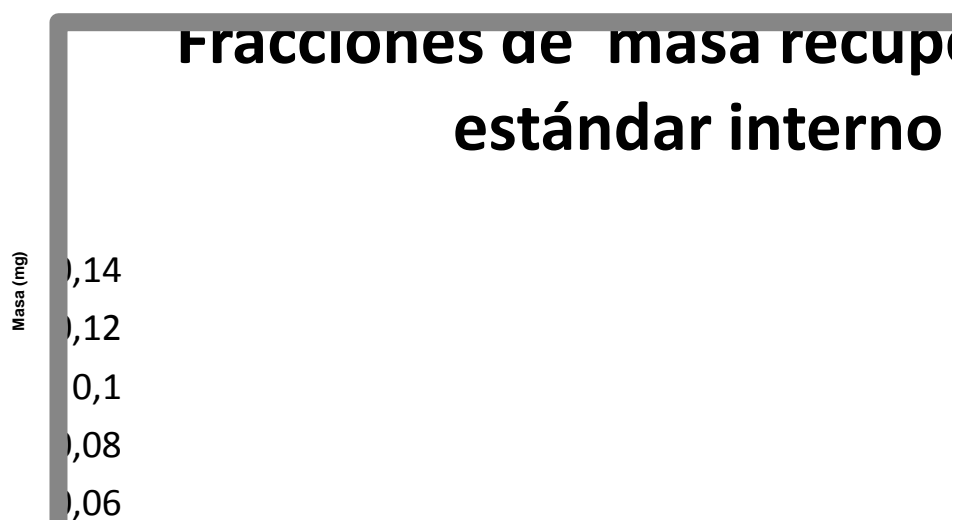


Figura 23: Fracciones de recuperación del estándar interno.

El volumen adecuado de solvente resultó ser 50 ml, y fue el suficiente para extraer cuantitativamente el estándar interno. Según se observa en el gráfico precedente, los primeros 30 ml fueron los más enriquecidos en el estándar y los 20 ml restantes se emplean para lavar posibles residuos de interés.

La masa sembrada del estándar interno fue de 0.1386 mg y la masa recuperada, de 0.1354 mg. Así se observó que la recuperación fue del 97.60% en

solución hidroalcohólica y que el volumen del azeótropo de elución, utilizado en el método, era el adecuado para extraer cuantitativamente (R)-(-)-2-Octanol.

III.2.3. Estudio del comportamiento del patrón interno en vinos y análisis de su porcentaje de recuperación

Se obtuvo como resultado que la masa recuperada en promedio del compuesto fue de 0.1361 mg, por lo tanto el porcentaje de recuperación fue del 98.20%.

Cuando el extracto obtenido fue cromatografiado, se observó que no había solapamiento entre los componentes odorantes naturales del vino y el tiempo de retención del estándar interno, lo que hizo posible cuantificar y analizar su comportamiento.

Esto manifiesta que el estándar interno (R)-(-)-2-Octanol se comporta de manera similar con muestras de vinos, según se observa en Tabla N° 9 y Figura 24.

Tabla N° 9: Fracciones de recuperación del estándar interno en vino.

Fracción	Volumen (ml)	Media de la áreas (n=20)	Masa recuperada (mg)
1	10	4800	0.1250
2	10	300	0.0070
3	10	200	0.0040
4	10	nd	nd
5	10	nd	nd



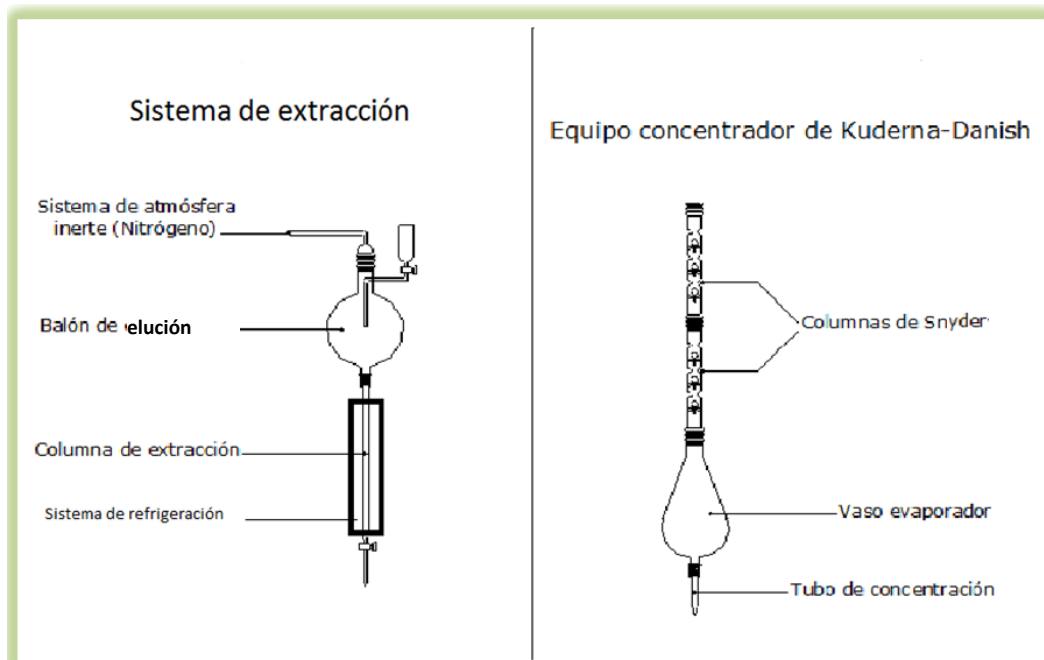
Figura 24: Fracciones de recuperación del estándar interno.

III.2.4. Estudio del comportamiento de sustancias patrones en solución hidroalcohólica de pH 3.2

El efecto negativo por oxidación de los compuestos volátiles surgido en la etapa experimental se pudo eliminar ideando un instrumento económico que pudiese mantener la atmósfera libre de oxígeno durante la permanencia de la muestra en la columna. El aparato para tal fin consistió en aplicar inertización con gas nitrógeno en su interior, conectado a la columna por un tubo de vidrio con uniones esmeriladas provisto de robinete (Figura 25 y Esquema 1), el cual permite el paso del gas, según sea conveniente, durante las diversas etapas del método.



Figura 25: Sistema de extracción.



Esquema 1: Sistema de extracción y concentración por Kuderna- Danish.

III.2.5. Influencia de la temperatura de evaporación de los solventes y concentración de los compuestos volátiles

Se introdujo otra modificación al método mediante la evaporación suave del eluyente con un programa de temperatura: 30°C al comienzo y luego, cuando quedaron aproximadamente 10 ml del azeótropo, se elevó la temperatura a 40-45°C hasta la obtención de la gota de aceite esencial de la muestra.

También se incorporaron 6 columnas de Snyder al cuerpo del concentrador de Kuderna-Danish (Figura 26 y Esquema 1), para aumentar la longitud del tren de evaporación y disminuir posibles pérdidas de los componentes de interés.



Figura 26: Concentrador Kuderna Danish.

El protocolo detallado del método se encuentra en Anexo II Método Analítico.

III.3. Validación del método de determinación de compuestos químicos odorantes

III.3.1. Validación sobre estándares de referencia

Se muestra en Tabla N° 10 los resultados obtenidos sobre los estándares en solución hidroalcohólica de acuerdo a lo referido en el Capítulo Experimental página 66 a página 75, según OENO 10/2005⁽⁹⁹⁾.

Para el cálculo de linealidad se utilizaron 5 puntos de calibración con 5 repeticiones sin promediar. Se estableció como hipótesis de aceptación que el Coeficiente R^2 fuera igual o superior a 0.996 para ser considerado lineal.

Se estableció un rango de concentraciones para cada compuesto teniendo en cuenta la concentración que podría alcanzar en la gota esencial.

Para el estudio de recuperación se efectuaron pesadas de cada componente y se lo disolvió en solución hidroalcohólica al 12 %. Posteriormente la solución fue tratada mediante la técnica de extracción, concentración y cuantificación por cromatografía gaseosa obteniendo las concentraciones que figura en Tabla N°10.

Se consideró la incertidumbre estándar ampliada calculada con la fórmula $U = \pm k \cdot u$ con k igual a 5 de acuerdo con las recomendaciones de OENO 08/2005, donde sugiere un k no inferior a 3 para mejorar la confianza en el modelo. Se calculó la fidelidad a través del coeficiente de variación porcentual, el Índice de repetibilidad, los límites de detección y cuantificación y la veracidad de acuerdo a lo planteado en el Capítulo Experimental.

Tabla N° 10: Figuras de mérito y valores de concentración de estándares expresadas en mg. L⁻¹

Componentes volátiles	Regresión lineal	Rango (mg.L ⁻¹)	Concentración teórica	Concentración obtenida	Recuperación	Incertidumbre U(y) (mg.L ⁻¹)	r (mg.L ⁻¹)	Fidelidad CV%	LD (mg.L ⁻¹)	LC (mg.L ⁻¹)	Veracidad z-score
Alcohol crofílico (3-Buten-1-ol)	0,996	0-160	80,5	79,8	99,13	1,92	5,41	2,3651	2,23.10 ⁻⁰⁵	3,05.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Butanol	0,997	0-120	72,5	71,9	99,17	1,29	3,64	1,7793	2,02.10 ⁻⁰⁵	2,77.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
2-Pentanol	0,998	0-85	76	75	98,68	1,72	4,85	2,2632	2,98.10 ⁻⁰⁵	4,07.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Propanoato de etilo	0,996	0-78	62,5	61,8	98,88	1,1	3,1	1,76	2,9.10 ⁻⁰⁵	3,96.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
2-Metilbutanol	0,999	0-100	80,5	80	99,98	0,87	2,45	1,0807	1,63.10 ⁻⁰⁵	2,22.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
3-Metilbutanol	0,997	0-84	68	67,5	99,26	0,89	2,51	1,3088	2,13.10 ⁻⁰⁵	2,91.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
4-Metil-2-pentanol	0,999	0-86	74,5	75	100,67	1,35	3,81	1,8121	1,99.10 ⁻⁰⁵	2,73.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
1-Pentanol	0,996	0-100	83,5	81,4	97,49	2,05	5,78	2,4551	2,07.10 ⁻⁰⁵	2,84.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Acetato de isobutilo	0,998	0-100	71,5	70	97,9	1,25	3,53	1,7483	2,53.10 ⁻⁰⁵	3,47.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Hexanal	0,999	0-136	76,5	75,9	99,22	2,23	6,29	2,915	3,14.10 ⁻⁰⁵	4,3.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Acetato de butilo	0,996	0-150	74,8	74	98,93	1,56	4,4	2,0856	1,31.10 ⁻⁰⁵	1,79.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Lactato de etilo	0,996	0-100	73,84	74	100,22	0,027	0,076	0,0366	1,25.10 ⁻⁰⁵	1,82.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
(E)-3-Hexenol	0,997	0-120	86,5	85	98,27	1,39	3,92	1,6069	2,67.10 ⁻⁰⁵	3,65.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
(Z)-E-Hexenol	0,998	0-120	84,2	84	99,76	1,33	3,75	1,5796	1,32.10 ⁻⁰⁵	1,8.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Alcohol furfurílico	0,996	0-120	82,4	81,2	98,54	1,02	2,88	1,2379	2,23.10 ⁻⁰⁵	3,05.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
cis-2-Hexenol	0,996	0-120	86	85	98,84	0,87	2,45	1,0116	1,61.10 ⁻⁰⁵	2,2.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
(E)-2-Hexenol	0,996	0-100	95	93	97,89	1,58	4,46	1,6632	1,21.10 ⁻⁰⁵	1,83.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Hexanol	0,997	0-100	94,5	91	96,3	1,49	4,2	1,5767	2,87.10 ⁻⁰⁵	3,95.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
γ-Butirolactona	0,998	0-100	89	85	95,51	2,49	7,02	2,7978	3,5.10 ⁻⁰⁵	4,10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
α-Pineno	0,999	0-102	98	86	87,76	0,103	0,29	0,1051	2,30.10 ⁻⁰⁵	2,87.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Dipenteno	0,999	0-150	89,2	87	97,33	0,8	2,26	0,8669	2,446.10 ⁻⁰⁵	3,347.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2

Continuación de Tabla N° 10:

Componentes volátiles	Regresión lineal	Rango (mg.L ⁻¹)	Concentración teórica	Concentración obtenida	Recuperación	Incertidumbre U(y) (mg.L ⁻¹)	r (mg.L ⁻¹)	Fidelidad C/%	LD (mg.L ⁻¹)	LC (mg.L ⁻¹)	Veracidad z-score
Octanoato de etilo	0,996	0 - 150	87	89	102,3	1,02	2,88	1,1724	3,36.10 ⁻⁰⁵	4,59.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Citronelol	0,996	0 - 150	122	121,4	99,51	0,7	1,97	0,5738	1,48.10 ⁻⁰⁵	2,05.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Nerol	0,996	0 - 150	113,5	110,4	97,27	0,65	1,83	0,5727	2,10 ⁻⁰⁵	2,74.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
2-Feniletanol	0,997	0 - 150	121	119	98,35	0,97	2,74	0,8017	2,02.10 ⁻⁰⁵	2,77.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Acetato de hexilo	0,998	0 - 100	83	80	96,39	0,71	2	0,8554	2,14.10 ⁻⁰⁵	2,93.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
(R)-(+)-Limoneno	0,999	0 - 100	91	90	98,9	0,73	2,06	0,8022	2,18.10 ⁻⁰⁵	2,99.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Cineol o Eucaliptol	0,996	0 - 100	84	83	98,81	1,38	3,89	1,6429	2,805.10 ⁻⁰⁵	3,839.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Alcohol bencílico	0,996	0 - 150	122,5	120	97,96	0,72	2,03	0,5878	1,495.10 ⁻⁰⁵	2,046.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
1-Feniletanol	0,997	0-180	124	122	98,39	0,84	2,37	0,6774	1,595.10 ⁻⁰⁵	2,346.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
γ-Terpineno	0,999	0-100	96,5	95,3	98,76	0,53	1,49	0,5492	1,195.10 ⁻⁰⁵	2,04.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Guayacol	0,997	0 - 100	82,5	81,4	98,67	1,39	3,92	1,6848	1,41.10 ⁻⁰⁵	1,929.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
2-Isopropil-3-metoxipirazina	0,996	0 - 100	78	75	96,15	2,63	7,42	3,3718	2,69.10 ⁻⁰⁵	3,68.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Linalol	0,997	0 - 120	87	86,3	99,2	0,3	0,85	0,3448	2,16.10 ⁻⁰⁵	2,96.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Heptanoato de etilo	0,996	0 - 120	86,5	85	98,27	1,02	2,88	1,1792	1,49.10 ⁻⁰⁵	2,04.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Nonanal	0,998	0 - 100	86,5	86	99,42	1,47	4,15	1,6994	1,745.10 ⁻⁰⁵	2,387.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
α-Terpineno	0,999	1 - 100	80	78,7	98,38	1,47	4,15	1,8375	3,16.10 ⁻⁰⁵	2,397.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
(E)-Óxido de limoneno	0,996	0 - 95	55,4	54,3	98,01	0,75	2,12	1,3538	2,86.10 ⁻⁰⁵	3,96.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
1-Fenil-2-propanol	0,997	0 - 85	61,6	60,3	97,89	0,63	1,78	1,0227	1,16.10 ⁻⁰⁵	2,96.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
(Z)-Óxido de limoneno	0,999	0 - 120	103,5	100,8	97,39	1,25	3,63	1,2077	3,16.10 ⁻⁰⁵	4,96.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
(S) y (R)- Citronelal	0,998	0 - 200	189,5	176,8	93,3	0,75	2,12	0,3958	1,434.10 ⁻⁰⁵	1,962.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Mentol	0,996	0 - 200	108,5	106,3	97,97	1,2	3,38	1,106	1,987.10 ⁻⁰⁵	2,72.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
4-Terpineol	0,997	0 - 150	104	102	98,08	0,95	2,68	0,9135	1,23.10 ⁻⁰⁵	1,686.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2

Continuación de Tabla Nº 10:

Componentes volátiles	Regresión lineal	Rango (mg.L ⁻¹)	Concentración teórica	Concentración obtenida	Recuperación	Incertidumbre U(x) (mg.L ⁻¹)	r (mg.L ⁻¹)	Fidelidad C%	LD (mg.L ⁻¹)	LC (mg.L ⁻¹)	Veracidad z-score
3-Isobutil-2-metoxipirazina	0,996	0-150	114,5	113,6	99,21	0,08	0,3	0,0943	1,23.10 ⁻⁰³	1,67.10 ⁻⁰²	Menor a 2
Maleato de dietilo	0,997	0-150	118,5	115	97,05	0,78	2,2	0,6682	1,713.10 ⁻⁰⁵	2,386.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
(R)-Miltreno	0,999	0-180	128,5	128	99,61	0,73	2,06	0,5881	1,013.10 ⁻⁰³	1,386.10 ⁻⁰³	Menor a 2
3,4-Dimetilfenol	0,996	0-180	130	132	101,54	0,73	2,06	0,5815	1,013.10 ⁻⁰⁶	1,48.10 ⁻⁰⁶	Menor a 2
Citral	0,998	0-150	126	125	99,21	1,33	3,75	1,0556	1,71.10 ⁻⁰⁵	2,34.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
(S)-Miltano	0,996	0-150	62	61	98,39	0,7	1,97	1,129	1,46.10 ⁻⁰⁵	1,99.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
p-Anisalaldehído	0,999	0-150	128,5	127,6	99,3	0,98	2,76	0,7626	2,073.10 ⁻⁰⁵	2,836.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Geraniol	0,996	0-160	125	124	99,2	1,49	4,2	1,192	0,0000147	2,01.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Acetato de liralilo	0,996	0-160	82	80	97,56	0,99	2,79	1,2073	2,075.10 ⁻⁰⁵	2,86.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
(Z)-Cinamaldehído	0,996	0-170	158	155,2	98,23	4,55	12,83	2,8797	1,811.10 ⁻⁰⁵	2,478.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Citral, Geraniol o Nerol	0,998	0-160	126	123	97,62	3,39	9,56	2,6905	1,56.10 ⁻⁰⁵	2,135.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
trans-Anetol	0,997	0-170	94,5	92,1	97,46	1,87	5,27	1,9788	1,717.10 ⁻⁰⁵	2,35.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
cis-Wiskeylactona	0,997	0-185	162,5	163,2	100,43	1,05	2,96	0,6462	2,175.10 ⁻⁰⁵	2,96.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Timol	0,996	0-250	216	210,9	97,64	0,93	2,62	0,4306	1,68.10 ⁻⁰⁵	2,35.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Carvacrol	0,996	0-140	108	107,3	99,35	2,75	7,76	2,5463	2,373.10 ⁻⁰⁵	2,96.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
trans-Wiskeylactona	0,999	0-180	162,5	160,9	99,02	1,25	3,53	0,7692	3,7.10 ⁻⁰⁵	4,96.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Eugenol	0,998	0-150	123,5	122,7	99,35	2,25	6,35	1,8219	3,3.10 ⁻⁰⁴	4,96.10 ⁻⁰⁴	Menor a 2
Acetato de nerilo	0,998	0-150	105	104,8	99,81	1,65	4,65	1,5714	3,53.10 ⁻⁰³	4,56.10 ⁻⁰³	Menor a 2
Damascenona	0,996	0-150	113,5	112,4	99,03	2,98	7,28	2,2731	1,6.10 ⁻⁰⁵	2,2.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Acetato de Geraniol	0,997	0-150	113,5	110,1	97	1,63	4,6	1,4361	1,697.10 ⁻⁰⁵	2,322.10 ⁻⁰⁵	Menor a 2
Caprato de etilo	0,996	0-100	89,5	88,7	99,11	2,87	8,09	3,2067	1,54.10 ⁻⁰⁴	2,15.10 ⁻⁰⁴	Menor a 2

Continuación de Tabla N° 10:

Componentes volátiles	Regresión lineal	Rango (mg.L ⁻¹)	Concentración teórica	Concentración obtenida	Recuperación	Incertidumbre U(x) (mg.L ⁻¹)	r (mg.L ⁻¹)	Fidelidad C%	LD (mg.L ⁻¹)	LC (mg.L ⁻¹)	Veracidad z-score
Atraniato de etilo	0,986	0-150	133,5	132,3	99,1	0,61	2,28	0,6067	1,8.10 ⁰⁵	2,46.10 ⁰⁵	Merca a 2
α-Ionona	0,988	0-150	113,5	110,6	97,44	2,23	6,29	1,9648	2,34.10 ⁰⁵	3,2.10 ⁰⁵	Merca a 2
Isougenol	0,986	0-150	125	124	99,2	0,61	1,72	0,488	1,74.10 ⁰⁵	2,38.10 ⁰⁵	Merca a 2
γ-Decanolactona	0,997	0-180	162,5	161,1	99,14	0,74	2,09	0,4554	1,6.10 ⁰⁵	2,19.10 ⁰⁵	Merca a 2
Dodecanol	0,988	0-150	110	108,9	99	1,75	4,94	1,5919	2,53.10 ⁰⁵	3,56.10 ⁰⁵	Merca a 2
β-Ionona	0,986	0-150	117	115,9	99,06	0,66	2,43	0,735	2,8.10 ⁰⁵	3,66.10 ⁰⁵	Merca a 2
(R)-Nerolidol	0,986	0-125	40	39,4	98,5	1,78	5,02	4,45	2,8.10 ⁰⁵	3,43.10 ⁰⁵	Merca a 2
(S)-Nerolidol	0,997	0-120	40	38,9	97,25	0,69	1,95	1,725	1,66.10 ⁰⁵	2,27.10 ⁰⁵	Merca a 2
δ-Undecanolactona	0,997	0-200	169,5	169,7	100,12	0,53	1,49	0,3127	1,29.10 ⁰⁵	1,76.10 ⁰⁵	Merca a 2
Laureato de etilo	0,986	0-200	160	158,3	98,94	0,66	2,43	0,5376	2,5.10 ⁰⁵	3,46.10 ⁰⁵	Merca a 2
δ-Undecanolactona	0,999	0-180	112	110,5	98,66	0,53	1,49	0,4732	1,37.10 ⁰⁵	1,88.10 ⁰⁵	Merca a 2
δ-Dodecanolactona	0,986	0-300	224	223,7	99,87	0,66	2,43	0,3839	2,5.10 ⁰⁵	3,46.10 ⁰⁵	Merca a 2
δ-Dodecanolactona	0,986	0-300	224	223,8	99,91	0,68	2,76	0,4375	3,5.10 ⁰⁵	4,46.10 ⁰⁵	Merca a 2
Miristato de etilo	0,997	0-150	105	103,7	98,76	0,98	2,76	0,9333	3,5.10 ⁰⁵	4,46.10 ⁰⁵	Merca a 2

III.3.2. Validación del método de determinación de compuestos químicos odorantes sobre vinos blancos

Se efectuaron 6 repeticiones por duplicado sobre un pool vino blanco con el método descrito en el Anexo II, obteniéndose los resultados que figuran en Tabla N° 11.

Tabla N° 11: Resultados obtenidos de 6 repeticiones respecto de la Desviación estándar, CV% o Fidelidad y el índice de repetibilidad según OENO 10/2005 (expresados en $\mu\text{g.L}^{-1}$).

Componentes volátiles	Promedio	Desviación estándar	CV%	Repetibilidad
Alcohol crotilico (3-Buten-1-ol)	0.235	0.037	15.7447	0.1051
Butanol	0.397	0.037	9.3199	0.1051
2-Pentanol	nd	-	-	-
Propanoato de etilo	nd	-	-	-
2-Metilbutanol	0.278	0.01	3.5971	0.0284
3-Metilbutanol	nd	-	-	-
4-Metil-2-pentanol	0.145	0.029	20	0.0824
1-Pentanol	0.075	0.032	42.6667	0.0909
Acetato de isobutilo	0.193	0.03	15.544	0.0852
Hexanal	nd	-	-	-
Acetato de .butilo + Lactato de etilo	nd	-	-	-
(E)-3-Hexenol	0.163	0.004	2.454	0.0114
(Z)-3-Hexenol+ Alcohol furfurílico	0.241	0.001	0.4149	0.0028
cis-2-Hexenol	11.865	0.006	0.0506	0.017
(E)-2-Hexenol	1.271	0.002	0.1574	0.0057
Hexanol	nd	-	-	-
γ -Butirolactona	nd	-	-	-
α -Pineno + Dipenteno	0.082	0.003	3.6585	0.0085
Dipenteno	nd	-	-	-
2-Feniletanol	nd	-	-	-
Acetato de hexilo	0.023	0.001	4.3478	0.0028
(R)-(+)-Limoneno	0.73	0.004	0.5479	0.0114

Continuación Tabla Nº 11.

Componentes volátiles	Promedio	Desviación estándar	CV%	Repetibilidad
Cineol	nd	-	-	-
Alcohol bencílico	4.032	0.011	0.2728	0.0312
1-Feniletanol	nd	-	-	-
γ -Terpineno	0.737	0.1	13.5685	0.284
Guayacol	0.984	0.075	7.622	0.213
2-Isopropil-3-metoxipirazina	0.157	0.075	47.7707	0.213
Linalol +Heptanoato de etilo	nd	-	-	-
Nonanal	0.567	0.003	0.5291	0.0085
α -Terpineno	nd	-	-	-
(E) -Óxido limoneno+1-Fenil-2-propanol	0.025	0.001	4	0.0028
(Z)-Óxido limoneno	nd	-	-	-
(S) y (R)- Citronelal	0.520	0.024	4.6154	0.0682
Mentol	0.051	0.006	11.7647	0.017
4-Terpineol	0.829	0.021	2.5332	0.0596
α -Terpineol	nd	-	-	-
2-Isobutil-3-metoxipirazina	0.494	0.034	6.8826	0.0966
Maleato de dietilo	nd	-	-	-
(R)-Mirtanol	nd	-	-	-
3.4-Dimetilfenol	18.473	0.081	0.4385	0.23
Octanoato de etilo	2.281	0.069	3.025	0.196
Citronelol	0.202	0.067	33.1683	0.1903
Nerol	0.208	0.062	29.8077	0.1761
Citral	0.211	0.065	30.8057	0.1846
(S)-Mirtanol	nd	-	-	-
p-Anisaldehído	0.139	0.043	30.9353	0.1221
Geraniol +Acetato de linalilo	0.27	0.035	12.963	0.0994
(Z)-Cinamaldehído	1.813	0.036	1.9857	0.1022
Citral	nd	-	-	-
trans-Anetol	0.217	0.002	0.9217	0.0057
cis-Wiskeylactona	0.568	0.002	0.3521	0.0057
Timol	0.136	0.002	1.4706	0.0057
Carvacrol	0.745	0.002	0.2685	0.0057
trans-Wiskeylactona	0.472	0.002	0.4237	0.0057
Eugenol	0.646	0.002	0.3096	0.0057
Acetato de nerilo	0.117	0.002	1.7094	0.0057

Continuación Tabla Nº 11.

Componentes volátiles	Promedio	Desviación estándar	CV%	Repetibilidad
Damascenona	0.573	0.002	0.349	0.0057
Acetato de Genarilo	3.701	0.002	0.054	0.0057
Caprato de etilo	6.403	0.002	0.0312	0.0057
Antranilato de etilo	0.08	0.002	2.5	0.0057
α - Ionona	0.116	0.01	8.6207	0.0284
Isoeugenol	2.31	0.01	0.4329	0.0284
γ -Decanolactona	0.133	0.01	7.5188	0.0284
Dodecanol	0.17	0.01	5.8824	0.0284
β -Ionona	0.076	0.01	13.1579	0.0284
(R)-Nerolidol	0.813	0.01	1.23	0.0284
(S)-Nerolidol	0.057	0.002	3.5088	0.0057
δ -Undecanolactona	0.335	0.002	0.597	0.0057
Laureato de etilo+ δ -Undecanolactona	0.093	0.002	2.1505	0.0057
δ -Dodecanolactona	0.533	0.002	0.3752	0.0057
δ -Dodecanolactona	0.357	0.002	0.5602	0.0057
Miristato de etilo	0.266	0.002	0.7519	0.0057

III.3.3. Discusión

Tal como se mencionó en el Capítulo Introducción existen numerosas técnicas analíticas para la identificación y cuantificación de los compuestos aromáticos en los vinos. Dichas técnicas abarcan una amplia gama de sistemas de extracción (solventes, espacio de cabeza, SPE, SPME y GC olfatométrica, también llamada nariz electrónica) e instrumental analítico que incluye cromatografía gaseosa con detector FID, detector de masas y detector de masa-masa. Sin dudas, tales técnicas y equipamiento instrumental resultan muy costosos. El poder optimizar un método de bajo costo para extraer y cuantificar la mayor cantidad de compuestos volátiles del vino, resultaba de sumo interés.

Bajo las condiciones experimentales de extracción, concentración y separación mediante cromatografía gaseosa se lograron identificar 73 componentes del vino.

La importancia de este método optimizado radica en que se ha podido abarcar componentes odorantes relacionados con:

- a) Fases pre-fermentativas de la uva (prensado, descobajado) cuyos representantes fueron: Alcohol crotilico (3-Buten-1-ol), Butanol, 2-Pentanol, 2-Metilbutanol, 3-Metilbutanol, 1-Pentanol, Hexanal, (E)-3-Hexenol, (Z)-3-Hexenol, Alcohol furfurílico, cis-2-Hexenol, (E)- 2-Hexenol y Hexanol. Estos aromas aparecen en mayor concentración cuando las prácticas de prensado o el escobajo queda más tiempo del adecuado, dándole al producto final aromas herbáceos que constituyen un defecto de los vinos ^(52,53,54).
- b) Fase fermentativa y representantes de tipicidad varietal: Propanoato de etilo, Acetato de butilo, Lactato de etilo, α -Pinenol, Dipenteno, Acetato de hexilo, (R)-(+)-Limoneno, 1-Feniletanol, γ -Terpineno, Linalol, Heptanoato de etilo, Nonanal, α -Terpineno, Geraniol, Acetato de linalilo, (Z)-Cinamaldehído, Citral, α -Ionona, β - Ionona, entre otros.

La cuantificación de los mismos puede ser utilizada para la tipificación de la variedad de los vinos blancos y también para vinos tintos ^(52,53, 54).

- c) Fase post-fermentativa y de guarda: (S)-Mirtanol, cis- Wiskeylactona, trans - Wiskeylactona, δ - Undecanolactona y δ - Dodecanolactona, entre otros.

Estos compuestos indicaron si el vino ha sido sometido a una guarda en madera ^(66,68, 69).

Otros compuestos tales como: Lactato de etilo, γ -Butirolactona, Guayacol, Eugenol y Miristato de etilo pueden encontrarse en los vinos en altas concentraciones transformándose en un defecto de los mismos ⁽¹⁶⁾.

III.3.4. Conclusión

Se logró la separación de 74 compuestos volátiles incluido el estándar interno ((R)-(-)-2-Octanol), en las condiciones cromatográficas establecidas y en un tiempo de corrida aceptable.

Se observó que cada uno de los estándares presentó un porcentaje de recuperación similar al del estándar interno, con coeficientes de variación aceptables para las concentraciones obtenidas.

Los porcentajes de recuperación de todos los patrones, incluyendo el estándar interno, resultaron entre el 87% y 100%, siendo altamente reproducibles para cada una de las sustancias en estudio con un CV% inferior al 8% ($\alpha = 0,05$) según la tabla de Horwitz %RSD (página 70 del Capítulo Experimental).

En vinos, los CV% se encontraron en los porcentajes de aceptación según la tabla de Horwitz %RSD.

No lograron separarse 6 pares de compuestos:

1. Acetato de butilo y Lactato de etilo;
2. α -Pino y un isómero de Dipenteno;
3. Linalol y Heptanoato de etilo;
4. (E)-Óxido de limoneno y 1-Fenil-2-propanol;
5. Geraniol y Acetato de linalilo;
6. Laureato de etilo y δ -Undecanolactona.

Por tanto, se consideraron para este estudio 73 compuestos volátiles y los pares no resueltos se refirieron con el signo de suma a los fines de indicar la falta de separación.

Los resultados obtenidos en la técnica de extracción demostraron que es posible extraer, reproduciblemente y con alto nivel de certidumbre, el contenido de sustancias químicas odorantes presentes en muestras de vinos.

La técnica de extracción y concentración permitió que, a partir de 100 ml de vino, se obtenga una gota esencial que varió entre 10 μ l y 50 μ l, lo cual conduce a una concentración de entre 2.000 y 10.000 veces. Esto implica poder cuantificar componentes minoritarios que conforman el aroma de los vinos.

Por tanto, mediante el presente método se puede analizar los componentes volátiles presentes en los vinos, no solo para identificar los compuestos característicos de las variedades, sino también para identificar posibles prácticas enológicas defectuosas que le confieren a los vinos aromas desagradables interfiriendo con su calidad y aptitud para el consumo.

III.4. Aplicación del método optimizado en vinos blancos secos monovarietales

Luego de ser optimizado el método de extracción y cuantificación mediante cromatografía gaseosa se procedió al estudio de los compuestos volátiles en vinos blancos secos monovarietales obtenidos mediante microvinificaciones y sobre 25 muestras de vinos comerciales, como se describió en el Capítulo Experimental, según el siguiente esquema:

- Clasificación y predicción de la variedad.
- Clasificación y predicción del origen geográfico de los vinos sin considerar la variedad de los mismos.
- Clasificación y predicción del origen geográfico sobre variedad cv. Torrontés riojano.

- Clasificación y predicción del origen geográfico sobre variedad cv. Chardonnay.
- Clasificación y predicción del origen geográfico sobre variedad cv. Sauvignon blanc.

Y en una etapa posterior se abordó el estudio exploratorio de los componentes con poder de discriminación en:

- Hojas, tallos, flores, polen y frutos de las jarillas.
- Suelos circundantes a jarillas y en suelos circundantes a vides, en diferentes zonas geográficas.
- La posible absorción de los compuestos volátiles de las jarillas a través de las raíces de las vides.
- La pruina de las bayas de la vid de compuestos relacionados con las jarillas.
- La relación entre la flora autóctona y su influencia en el “Terroir” de los vinos cv. Torrontés riojano.

III.4.1. Clasificación y predicción del origen varietal de vinos blancos monovarietales argentinos

Se trabajó con 3 variedades blancas (cv. Chardonnay, Torrontés riojano y Sauvignon blanc) y también se introdujo una variedad aromáticamente neutra (cv. Cereza), que en ocasiones es utilizada para completar el 85% de pureza monovarietal que impone la legislación ⁽²⁹⁾.

Se empleó el análisis cromatográfico para la cuantificación de 73 componentes aromáticos. El detalle de los resultados consta en el Anexo III, mientras que en el Anexo VI figuran los cromatogramas representativos de cada variedad.

Mediante el análisis estadístico discriminante descrito en el Capítulo Experimental, página 75 a 82, y otorgando a todas las variables las mismas probabilidades previas se obtuvieron como variables estadísticas de discriminación los siguientes compuestos volátiles: Maleato de dietilo, Dodecanol, (R)-(+)-Limoneno, Cineol, Citronelol, dos isómeros de Citral, Acetato de butilo , Acetato de isobutilo, α - Ionona, α - Pineno, Dipenteno, Alcohol bencílico, Carvacrol, Damascenona, dos isómeros de δ -Dodecanolactona, δ -Undecano-lactona, 2-Isobutil-3-metoxi-pirazina, 2-Isopropil-3-metoxipirazina, γ -Butirolactona, γ -Decadodelactona, γ -Terpineno, Geraniol, Acetato de linalilo , Hexanol, Linalol, Heptanoato de etilo, p-Anisaldehído, trans-Anetol, dos isómeros de Wiskeylactona, (Z)-Cinamaldehído, y (Z)-Óxido de limoneno.

Si se consideran los componentes volátiles individualmente en total 35 variables clasificaron y discriminaron, pero estadísticamente fueron 31 variables ya que están incluidos algunos de los aromas que no pudieron ser separados cromatográficamente.

A continuación se muestran los resultados estadísticos obtenidos mediante el paquete estadístico Statgraphics Centurión XV, tal como se visualiza en las ventanas del software. Las variables consignadas como 1 y 2, tal como Citral 1 y Citral 2, corresponden a los isómeros y fueron designadas con un número al solo efecto del ingreso de los nombres en la planilla de datos del software.

III.4.1.1. Análisis Discriminante

Variable de clasificación: VARIEDADES

Variables independientes:

Maleato de dietilo
 Dodecanol
 (R)-(+)-Limoneno
 Cineol

Citronelol
Cital 1
Cital 2
Acetato de butilo +Lactato de etilo
Acetato de isobutilo
 α -Ionona
 α -Pineno +Dipenteno
Alcohol bencílico
Carvacrol
Damascenona
 δ - Dodecanolactona 1
 δ - Dodecanolactona 2
 δ - Undecanolactona
2- Isobutil-3-metoxipirazina
2- Isopropil-3-metoxipirazina
 γ - Butirolactona
 γ - Decanolactona
 γ - Terpineno
Geraniol + Acetato de linalilo
Hexanol
Linalol + Heptanoato de etilo
p- Anisaldehído
trans- Anetol
Wiskeylactona 1
Wiskeylactona 2
(Z)-Cinamaldehído
(Z)-Óxido limoneno

Número de casos completos: 37

Número de grupos: 4

En Tabla N° 12 se muestran las 3 funciones discriminantes calculadas. Cada una de ellas posee un eigenvalor o valor propio, que es proporcional a la dispersión obtenida en la dirección del mayor autovector de la nube de puntos multivariante. Esto significa que si el autovalor aumenta es porque la nube de puntos multivariante aumenta su dispersión y es posible distinguir mejor los grupos.

La correlación canónica indicó que 0.9995 o el 99.95% de la varianza pudo ser explicada por el modelo.

Tabla N° 12: Valores de Eigenvalor y Correlación Canónica.

Función Discriminante	Eigenvalor	Porcentaje Relativo	Correlación Canónica
1	1039.52	56.64	0.99952
2	744.679	40.57	0.99933
3	51.26	2.79	0.99039

En Tabla N° 13, los valores de Wilks's Lambda denotan la significancia estadística del poder discriminatorio del modelo. El valor puede oscilar entre 1.0 (sin poder discriminatorio) y 0.0 (poder discriminatorio perfecto). Si su valor es pequeño, la variable discrimina mucho. La variabilidad total se debe a las diferencias entre grupos, no a las diferencias dentro de grupos.

Chi-Cuadrada indicó que cuanto mayor sea la diferencia entre lo observado y lo esperado, mayor resultará la probabilidad de que exista asociación y la función discriminante con valor-p menor que 0.05 es estadísticamente significativa con un nivel de confianza del 95.0%.

Las 3 funciones discriminantes con valores-p menores que 0.05 fueron estadísticamente significativas con un nivel de confianza del 95.0%.

Tabla N° 13: Valores de clasificación.

Funciones Derivadas	Lambda de Wilks	Chi-Cuadrada	GL	Valor-P
1	2.4662E-8	332.8420	90	0.0000
2	0.0000256613	200.8400	58	0.0000
3	0.0191351	75.1684	28	0.0000

En Tabla N° 14 se obtuvo la tabla de clasificación con las variables correctamente clasificadas.

Tabla N° 14: Tabla de Clasificación. Porcentaje de casos correctamente clasificados: 100%.

Actual VARIEDADES	Tamaño de Grupo	Predicho CEREZA	VARIEDADES CHARDONNAY	SAUVIGNON	TORRONTÉS
CEREZA	5	5	0	0	0
		(100.00%)	(0.00%)	(0.00%)	(0.00%)
CHARDONNAY	14	0	14	0	0
		(0.00%)	(100.00%)	(0.00%)	(0.00%)
SAUVIGNON	10	0	0	10	0
		(0.00%)	(0.00%)	(100.00%)	(0.00%)
TORRONTÉS	8	0	0	0	8
		(0.00%)	(0.00%)	(0.00%)	(100.00%)

En Tabla N° 15 se indicaron las probabilidades otorgadas a las 4 variedades de vino. En este estudio, y tal como se explicó en el Capítulo Experimental página 75 a 82 se otorgaron las mismas probabilidades previas.

Tabla N° 15: Probabilidades previas asignadas.

Grupo	Probabilidad Previa
1	0.2500
2	0.2500
3	0.2500
4	0.2500

En Tabla N° 16 se obtuvo la tabla de clasificación mediante un procedimiento que está diseñado para desarrollar un conjunto de funciones discriminantes el cual puede ayudar a predecir VARIEDADES con base en los valores de otras variables cuantitativas. Esta tabla muestra los resultados de utilizar las funciones discriminantes derivadas para clasificar observaciones. Se enlistan las dos calificaciones más altas entre las funciones de clasificación para

cada una de las 37 observaciones empleadas para ajustar el modelo, así como para cualquier nueva observación. Por ejemplo, la fila 1 tuvo la calificación más alta para VARIEDADES = CHARDONNAY y la segunda más alta para VARIEDADES = SAUVIGNON. De hecho, el valor verdadero de VARIEDADES era CHARDONNAY. Entre las 37 observaciones empleadas para ajustar el modelo, 37, o el 100% fueron clasificadas correctamente.

En la misma tabla, en la columna “Grupo Actual” se marcaron con doble asterisco los vinos que coincidieron con su variedad, un asterisco los que clasificaron correctamente en segundo término y sin asterisco los que no clasificaron. Los que clasificaron en segundo término puede deberse a corte de los vinos con otra variedad superior al 15%. Los casilleros vacíos indicaron los vinos comerciales que no presentaron correspondencia con la variedad declarada en sus etiquetas.

Tabla N°16: Tabla de funciones discriminantes derivadas para clasificar observaciones.

<i>Fila</i>	<i>Grupo Actual</i>	<i>Grupo Más Alto</i>	<i>Valor Más Alto</i>	<i>Distancia Cuadrada</i>	<i>Prob.</i>	<i>2° Grupo Más Alto</i>	<i>2° Valor Más Alto</i>
1	CHARDONNAY	CHARDONNAY	514.125	100.047	1	SAUVIGNON	-321.123
2	CHARDONNAY	CHARDONNAY	762.505	158.504	1	SAUVIGNON	-231.31
3	CHARDONNAY	CHARDONNAY	437.344	223.464	1	SAUVIGNON	-256.798
4	CHARDONNAY	CHARDONNAY	509.183	330.756	1	SAUVIGNON	-270.831
5	CHARDONNAY	CHARDONNAY	556.934	348.273	1	SAUVIGNON	-265.174
6	CHARDONNAY	CHARDONNAY	542.651	203.344	1	SAUVIGNON	-235.785
7	CHARDONNAY	CHARDONNAY	497.612	0.0195299	1	SAUVIGNON	-270.143
8	CHARDONNAY	CHARDONNAY	53.601	189.577	1	SAUVIGNON	-266.879
9	CHARDONNAY	CHARDONNAY	474.093	261.791	1	SAUVIGNON	-288.973
10	CHARDONNAY	CHARDONNAY	516.701	669.742	1	SAUVIGNON	-324.939
11	CHARDONNAY	CHARDONNAY	50.378	0.426526	1	SAUVIGNON	-262.433
12	CHARDONNAY	CHARDONNAY	524.323	0.862126	1	SAUVIGNON	-269.563
13	CHARDONNAY	CHARDONNAY	487.814	0.0435594	1	SAUVIGNON	-270.743
14	TORRONTÉS	TORRONTÉS	3315.11	0.00573471	1	SAUVIGNON	610.564
15	TORRONTÉS	TORRONTÉS	3292.31	0.0730039	1	SAUVIGNON	609.758
16	TORRONTÉS	TORRONTÉS	3377.04	0.884187	1	SAUVIGNON	615.988

Continuación Tabla N° 16.

<i>Fila</i>	<i>Grupo Actual</i>	<i>Grupo Más Alto</i>	<i>Valor Más Alto</i>	<i>Distancia Cuadrada</i>	<i>Prob.</i>	<i>2° Grupo Más Alto</i>	<i>2° Valor Más Alto</i>
17	TORRONTÉS	TORRONTÉS	3328.34	0.0756791	1	SAUVIGNON	613.853
18	TORRONTÉS	TORRONTÉS	3313.01	0.00347494	1	SAUVIGNON	610.066
19	SAUVIGNON	SAUVIGNON	220.556	244.904	1	CHARDONNAY	-101.213
20	SAUVIGNON	SAUVIGNON	211.236	0.0319394	1	CHARDONNAY	-109.469
21	SAUVIGNON	SAUVIGNON	210.347	0.0911383	1	CHARDONNAY	-110.684
22	SAUVIGNON	SAUVIGNON	211.275	0.130544	1	CHARDONNAY	-107.074
23	SAUVIGNON	SAUVIGNON	211.488	0.0330845	1	CHARDONNAY	-109.459
24	SAUVIGNON	SAUVIGNON	169.451	933.457	1	CHARDONNAY	-895.309
25	SAUVIGNON	SAUVIGNON	182.893	173.306	1	CHARDONNAY	-135.389
26	SAUVIGNON	SAUVIGNON	249.79	106.051	1	CHARDONNAY	-115.406
27	CEREZA	CEREZA	3101.78	20.264	1	CHARDONNAY	414.463
28	CEREZA	CEREZA	3003.55	0.529841	1	CHARDONNAY	404.837
29	CEREZA	CEREZA	3004.64	0.0155585	1	CHARDONNAY	406.407
30	CEREZA	CEREZA	2874.79	341.162	1	CHARDONNAY	400.384
31	CEREZA	CEREZA	3005.83	0.0625197	1	CHARDONNAY	405.951
32	**	SAUVIGNON	8763.18	194658	1	TORRONTÉS	7455.41
33	**	TORRONTÉS	28902.1	153990	1	SAUVIGNON	7696.46
34	**	TORRONTÉS	24195.1	89388.9	1	SAUVIGNON	5701.26
35		SAUVIGNON	5501.29	130804	1	CHARDONNAY	-2940.6
36		CHARDONNAY	2018.47	59256.1	1	CEREZA	1064.48
37	TORRONTÉS	TORRONTÉS	3313.01	0.00347494	1	SAUVIGNON	610.066
38	TORRONTÉS	TORRONTÉS	3228.26	10.542	1	SAUVIGNON	602.831
39	TORRONTÉS	TORRONTÉS	3314.2	0.00518855	1	SAUVIGNON	610.805
40	**	SAUVIGNON	1061.71	4164.95	1	CHARDONNAY	-621.794
41	**	CHARDONNAY	554.493	438.955	1	SAUVIGNON	-302.016
42	**	CHARDONNAY	-500.933	719.579	1	SAUVIGNON	-210.666
43	**	CHARDONNAY	-501.882	721.445	1	SAUVIGNON	-210.829
44	**	CHARDONNAY	133.605	402.975	1	SAUVIGNON	-576.121
45	CHARDONNAY	CHARDONNAY	461.371	103.108	1	SAUVIGNON	-246.766
45	CHARDONNAY	CHARDONNAY	461.371	103.108	1	SAUVIGNON	-246.766
46	SAUVIGNON	SAUVIGNON	211.156	0.0342648	1	CHARDONNAY	-109.444
47	SAUVIGNON	SAUVIGNON	202.37	0.301426	1	CHARDONNAY	-106.967

Continuación Tabla N° 16.

<i>Fila</i>	<i>Grupo Actual</i>	<i>Grupo Más Alto</i>	<i>Valor Más Alto</i>	<i>Distancia Cuadrada</i>	<i>Prob.</i>	<i>2° Grupo Más Alto</i>	<i>2° Valor Más Alto</i>
48		CEREZA	4623.98	5523.92	1	TORRONTÉS	4577.46
49	**	SAUVIGNON	1116.45	4652.66	1	CHARDONNAY	-690.787
50	**	TORRONTÉS	2850.21	5645.43	1	SAUVIGNON	1439.41
51	**	TORRONTÉS	2496.94	5746.78	1	SAUVIGNON	1745.78
52	**	TORRONTÉS	3072.37	1788.41	1	CEREZA	1224.23
53	**	SAUVIGNON	43239.5	7.98E+06	1	CHARDONNAY	-19874.1
54	**	CHARDONNAY	5767.34	657191	1	CEREZA	4209.09
55	**	SAUVIGNON	1181.95	2477.57	1	CHARDONNAY	-317.064
56	**	SAUVIGNON	801.545	3301.15	1	CHARDONNAY	-596.793
57	*	SAUVIGNON	59208.2	1.02E+07	1	TORRONTÉS	21062.2
58		SAUVIGNON	435.513	238.204	1	CHARDONNAY	-195.114
59	*	CHARDONNAY	78.2306	148.141	1	SAUVIGNON	-161.353
60	**	SAUVIGNON	653.4	1531.55	1	CHARDONNAY	-23.7905
61	**	SAUVIGNON	270.567	170.006	1	CHARDONNAY	-162.547
62	**	SAUVIGNON	306.961	661.197	1	CHARDONNAY	-317.796

Tal como se explicó en el Capítulo Experimental, una vez obtenida la base de datos con el 100% de los vinos de referencia correctamente clasificados, se comenzó con el método de validación cruzada. Este consistió en repetir el análisis dejando fuera una de la muestras, e identificando la muestra no utilizada mediante la función discriminante calculada con las restantes. El procedimiento se aplicó a todas las muestras y finalmente se determinó el porcentaje de elementos correctamente identificados.

Este mecanismo consistió en ingresar cada nueva muestra, aunque perteneciera a la base de datos certificados, como incógnita y verificar en la tabla de clasificación que haya sido predicha correctamente en primer término. Por ejemplo se ingresaron los datos de una muestra de cv. Torrontés riojano en la planilla de datos sin colocar en la columna de variable VARIEDAD su nombre. Se observó en la tabla de clasificación si fue correctamente clasificada como Torrontés riojano. Luego se ingresó en la columna VARIEDAD el nombre de la

misma y el porcentaje de clasificación, es decir el 100% de las muestras, debieron seguir siendo correctamente clasificadas.

En Figura 27 se muestran los diagramas de dispersión sobre el plano de las dos primeras funciones discriminantes y la nube de datos que correspondió a cada variedad ingresada como variedad certificada, es decir los vinos provenientes de la toma de muestras y microvinificaciones estandarizadas.

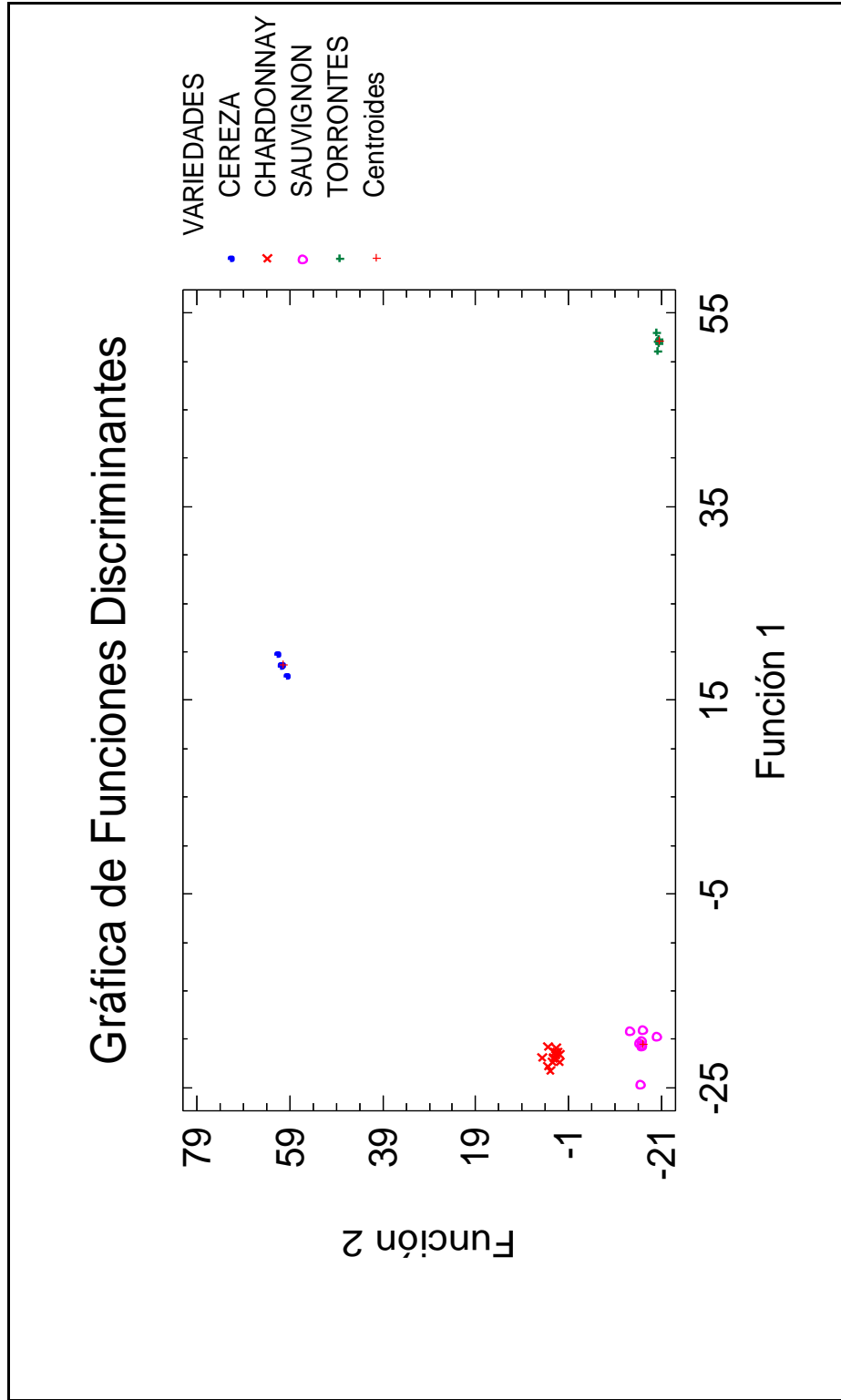


Figura 27: Gráfica de funciones discriminantes respecto de la clasificación varietal por componentes individuales.

III.4.1.2. Discusión

Respecto de la interpretación de los compuestos volátiles que separaron variedades se pudo considerar que compuestos tales como Linalol, Geraniol, Damascenona, (R)-(+)-Limoneno, Citral, Cineol, 2-Isobutil-3-metoxi-pirazina, 2-Isopropil-3-metoxipirazina y γ -Terpineno fueron considerados descriptores de variedad ya que superan el valor de aroma, es decir el OAV.

El resto de las variables se encuentran por debajo de su umbral y se desconoce el grado de incidencia sobre el aroma global de los vinos. Sin embargo separan, clasifican y predicen variedades.

También hay que destacar que en el caso de la variedad cv. Sauvignon blanc, los aromas descriptivos o aromas impactos característicos de la variedad el 4-Mercapto-4-metil-2-pentanona (4MMP), 3-Mercaptohexanol (3MH), 3-Mercaptohexil Acetato (Ac3MH), 2-Metil-3-furantiol (2MFT), Bencenometanotiol (BMT), Furfurilmercaptano (FFT), que sensorialmente recuerdan aromas a ruda, tomate recién cortado u orina de gato, no forman parte de los 73 componentes analizados. Sin embargo, la variedad es correctamente separada y clasificada. Esto corrobora que en la conformación de los aromas de un vino, además de los aromas descriptores de variedad o aromas de alto impacto, existen aromas de base que no superan su umbral de detección pero forman parte de la ecuación de aromas clasificadores⁽⁹⁷⁾.

Respecto de la clasificación varietal cabe destacar que en la Argentina se considera como monovarietal a aquellos vinos que contienen un 85% o más de la variedad correspondientemente declarada, de acuerdo a la legislación vigente^(1, 97,100). Esta clasificación es declarada en la etiqueta o mediante declaración jurada del enólogo responsable. Tal como se mencionó en el Capítulo Introducción para vinos blancos la única herramienta que existe es el análisis sensorial por paneles de degustadores especializados.

Este estudio pretende otorgar una herramienta analítica objetiva no solo para caracterizar cada variedad en particular, sino también para poder analizar muestras comerciales con variedad declarada en su etiqueta y predecir su correspondencia o no con lo declarado.

Debido al origen y evolución de los compuestos volátiles durante el envejecimiento en botella, por ejemplo el Linalol y Geraniol tienden a disminuir y compuestos tales como δ -Dodecanolactona, δ -Undecanolactona, γ -Butirolactona, γ -Decadodelactona, tienden a aumentar.

La aplicación de este sistema de clasificación y predicción de los vinos blancos secos monovarietales sería aplicable a los vinos jóvenes de hasta 2 años de guarda.

III.4.1.3. Conclusión

Mediante el análisis cromatográfico de 73 compuestos volátiles en 37 muestras de vinos de variedad Torrontés riojano, Chardonnay, Sauvignon blanc y Cereza provenientes de microvinificaciones estandarizadas y la aplicación del análisis discriminante, se logró un modelo que discriminó las 4 variedades.

De los 73 compuestos volátiles, se obtuvieron 31 variables con capacidad de predicción o 35 si se consideran los aromas individualmente. Estos fueron: Maleato de dietilo, Dodecanol, (R)-(+)-Limoneno, Cineol, Citronelol, dos isómeros de Citral, Acetato de butilo, Acetato de isobutilo, α - Ionona, α - Pineno, Dipenteno, Alcohol bencílico, Carvacrol, Damascenona, dos isómeros de δ -Dodecanolactona, δ -Undecanolactona, 2-Isobutil-3-metoxi-pirazina, 2-Isopropil-3-metoxipirazina, γ -Butirolactona, γ -Decadodelactona, γ -Terpineno, Geraniol, Acetato de linalilo, Hexanol, Linalol, Heptanoato de etilo, p-Anisaldehído, trans-Anetol, dos isómeros de Wiskeylactona, (Z)-Cinamaldehído, y (Z)-Óxido de limoneno.

Se obtuvieron 3 funciones discriminantes estadísticamente significativas con valores-p menores que 0.05 con un nivel de confianza del 95.0%.

Según el análisis estadístico discriminante el 100 % de las muestras de vinos microvinificados clasificaron correctamente según la hipótesis planteada respecto a la variedad de origen.

De las muestras de vinos comerciales el 90 % clasificaron correctamente según la variedad declarada en sus etiquetas. Las muestras comerciales que no clasificaron correctamente fueron sometidas a análisis sensorial, de las cuales el 6% no pudieron ser clasificadas según la variedad declarada en sus etiquetas (muestra N° 35, 36, 48 y 58) y el 4 % restante presentaron resultados disímiles(muestras N° 57 y 59).

Mediante la validación cruzada no solo se garantizaron estadísticamente los resultados de predicción, sino que también fue posible identificar muestras de vinos blancos que contengan en su composición más del 15% de otra variedad ya sea por un corte de vinos en bodega o porque en la viña se encuentran mezcladas con otras variedades.

Por tanto, se concluye que es posible predecir la autenticidad de la procedencia varietal declarada en las etiquetas de vinos blancos comerciales independientemente de su calidad, mediante el análisis del perfil aromático, por cromatografía gaseosa y contrastación estadística mediante análisis discriminante con un banco de vinos de variedad indudable.

III.4.2. Clasificación y predicción del origen geográfico en vinos blancos monovarietales

Respecto del estudio para establecer la posible clasificación y predicción del origen geográfico de los vinos se trabajó con 4 grandes zonas geográficas de la República Argentina en la provincia de Mendoza y en la Provincia de la Rioja alejadas por aproximadamente 1000 km de distancia.

Las 37 muestras de vinos microvinificadas fueron agrupadas según su zona de procedencia en:

1. La Rioja: departamentos de Chilecito (Vichigasta, Malligasta) y Villa Unión.
2. Mendoza (departamentos de Luján, Maipú).
3. Valle de Uco: departamento de Tunuyán.
4. Este: Zona Este de Mendoza (departamentos de San Martín y Rivadavia).

Se procedió con el desarrollo del análisis discriminante según lo referido en el Capítulo Experimental y página 75 a 82 al otorgar a todas las variables las mismas probabilidades previas se obtuvieron 19 variables con capacidad de discriminación por zonas geográficas.

III.4.2.1. Análisis discriminante

A continuación se transcribe la salida del análisis discriminante del software Statgraphic Centurión XV.

Variable de clasificación: ORIGEN

Variables independientes:

α - Terpineol
Carvacrol
Cineol
4-Terpineol
2-Isobutil-3-metoxipirazina
2-Isopropil-3-metoxipirazina
Eugenol
(E)-2-Hexenol
Hexanol
Guayacol
Isoeugenol
Mentol

Nerol

p- Anisaldehído

(R)-Mirtenol

(R)-Nerolidol

(S)-Nerolidol

trans- Anetol

Timol

Número de casos completos: 37

Número de grupos: 4

En Tabla N° 17 se muestran las 3 funciones discriminantes calculadas.

En este caso los eigenvalor de la segunda y tercera función discriminante fueron muy bajos y por tanto es muy baja su capacidad para diferenciar las variables ORIGEN.

La correlación canónica indicó que 0.992 o el 99.24% de la varianza pudo ser explicada por el modelo, solamente de la primer función discriminante; para las restantes disminuye considerablemente.

Tabla N° 17: Valores de Eigenvalor y Correlación Canónica.

Función Discriminante	Eigenvalor	Porcentaje Relativo	Correlación Canónica
1	65.4477	97.43	0.99245
2	1.36264	2.03	0.75944
3	0.363738	0.54	0.51645

En Tabla N° 18 puesto que los valores de Wilks's Lambda denotan la significancia estadística del poder discriminatorio del modelo. En este grupo solo el primer valor mostró alto poder discriminatorio.

Chi-Cuadrada indicó, que cuanto mayor sea la diferencia entre lo observado y lo esperado, mayor resultará la probabilidad de que exista asociación y la

función discriminante con valor-p menor que 0.05 es estadísticamente significativa con un nivel de confianza del 95.0%. Se obtuvo 1 función discriminante con valor-p menor que 0.05 siendo estadísticamente significativa con un nivel de confianza del 95.0%.

Tabla N° 18: Valores de clasificación.

Funciones Derivadas	Lambda de Wilks	Chi-Cuadrada	GL	Valor-P
1	0.00467082	131.4773	57	0.000
2	0.310365	28.6652	36	0.8027
3	0.733279	7.6006	17	0.9744

En Tabla N° 19 se obtuvo la tabla de clasificación con las variables correctamente clasificadas.

Tabla N° 19: Tabla de Clasificación. Porcentaje de casos correctamente clasificados: 91.18%.

Actual ORIGEN	Tamaño de Grupo	Predicho ESTE	ORIGEN MENDOZA	RIOJA	VALLE DE UCO
ESTE	5	5	0	0	0
		100.00%	0.00%	0.00%	0.00%
MENDOZA	21	0	19	0	2
		0.00%	90.48%	0.00%	9.52%
RIOJA	5	0	0	5	0
		0.00%	0.00%	100.00%	0.00%
VALLE de UCO	6	0	2	0	4
		0.00%	33.33%	0.00%	66.67%

En Tabla N° 20 se indicaron las mismas probabilidades previas otorgadas a los 4 orígenes geográficos estudiados.

Tabla N° 20: Probabilidades previas asignadas.

Grupo	Probabilidad Previa
1	0.2500
2	0.2500
3	0.2500
4	0.2500

En Tabla N° 21 se muestran los resultados al utilizar las funciones discriminantes para clasificar observaciones. Se enlistan las dos calificaciones más altas entre las funciones de clasificación para cada una de las 37 observaciones empleadas para ajustar el modelo, así como para cualquier nueva observación. Por ejemplo, la fila 1 tuvo la calificación más alta para ORIGEN = MENDOZA y la segunda más alta para ORIGEN = VALLE DE UCO. De hecho, el valor verdadero de ORIGEN era MENDOZA. Entre las 37 observaciones empleadas para ajustar el modelo, 33, o el 89.19 % fueron clasificadas correctamente.

En la columna “Grupo Actual” se marcaron con doble asterisco los vinos que coinciden con su origen geográfico, un asterisco los que clasificaron correctamente en segundo término y sin asterisco los que no clasificaron.

Tabla N° 21: Tabla de funciones discriminantes derivadas para clasificar observaciones.

Fila	Grupo Actual	Grupo Más Alto	Valor Más Alto	Distancia Cuadrada	Prob.	2° Grupo Más Alto	2° Valor Más Alto	Distancia Cuadrada	Prob.
1	MENDOZA	MENDOZA	-0.55	1.06	0.63	VALLE de UCO	-1.08	2.14	0.37
2	MENDOZA	MENDOZA	-3.22	2.38	0.51	VALLE de UCO	-3.3	2.53	0.47
3	MENDOZA	MENDOZA	2.75	1.04	0.99	VALLE DE UCO	-1.44	9.43	0.01
4	VALLE de UCO	VALLE DE UCO	5.47	2.81	0.9	ESTE	3.16	7.44	0.09
5	MENDOZA	MENDOZA	5.36	4.46	0.63	ESTE	4.64	5.9	0.31
6	VALLE de UCO	VALLE de UCO	9.4	3.91	0.69	ESTE	8.57	5.55	0.3
7	MENDOZA	MENDOZA	2.15	2.39	0.55	VALLE de UCO	1.93	2.83	0.45
8	MENDOZA	MENDOZA	4.91	1.29	0.75	VALLE de UCO	3.82	3.47	0.25
9	MENDOZA	MENDOZA	-0.33	1.16	0.98	VALLE de UCO	-4.2	8.9	0.02
10	VALLE de UCO	*MENDOZA	-2.48	1.39	0.58	VALLE de UCO	-2.82	2.08	0.41
11	VALLE de UCO	VALLE de UCO	2.82	4.03	0.76	MENDOZA	1.34	7	0.17
12	MENDOZA	*VALLE de UCO	-3	2.21	0.53	MENDOZA	-3.12	2.44	0.47
13	MENDOZA	MENDOZA	-3.42	2.13	0.63	VALLE de UCO	-3.97	3.23	0.37
14	MENDOZA	MENDOZA	-2.47	0.68	0.63	VALLE de UCO	-3.02	1.79	0.36
15	RIOJA	RIOJA	303.19	0.79	1	ESTE	70.33	466.51	0

Continuación Tabla Nº 21.

Fila	Grupo Actual	Grupo Más Alto	Valor Más Alto	Distancia Cuadrada	Prob.	2° Grupo Más Alto	2° Valor Más Alto	Distancia Cuadrada	Prob.
16	RIOJA	RIOJA	297.91	0.19	1	ESTE	69.2	457.61	0
17	RIOJA	RIOJA	259.73	2.35	1	ESTE	63.68	394.45	0
18	RIOJA	RIOJA	289.01	0.67	1	ESTE	68.27	442.16	0
19	MENDOZA	MENDOZA	3.37	0.49	0.98	VALLE de UCO	-0.42	8.07	0.02
20	MENDOZA	MENDOZA	3.49	0.57	0.98	VALLE de UCO	-0.26	8.06	0.02
21	MENDOZA	MENDOZA	3.12	0.63	0.976	VALLE de UCO	-0.57	8.02	0.02
22	MENDOZA	MENDOZA	3.56	4.14	0.966	ESTE	-0.25	11.76	0.02
33		ESTE	187.97	2557.47	1	VALLE de UCO	62.88	2807.66	0
34	**	ESTE	11.4	28.76	0.99	MENDOZA	6.51	38.54	0.01
35		RIOJA	624.68	242.61	1	ESTE	100.29	1291.4	0
36		RIOJA	176.02	28.34	1	ESTE	46.15	288.08	0
37	RIOJA	RIOJA	289.01	0.67	1	ESTE	68.27	442.16	0
38	**	RIOJA	320.57	24	1	ESTE	59.67	545.81	0
39	**	RIOJA	463.98	78	1	ESTE	106.89	792.19	0
40	**	VALLE de UCO	5.44	2.4	0.78	MENDOZA	4.14	4.99	0.21
41	**	MENDOZA	-3.69	1.65	0.68	VALLE de UCO	-4.44	3.14	0.32
42	**	MENDOZA	-4.53	2.27	0.78	VALLE de UCO	-5.8	4.8	0.22
43	**	MENDOZA	-4.54	2.27	0.78	VALLE de UCO	-5.8	4.81	0.22
44	**	MENDOZA	-4.54	2.27	0.78	VALLE de UCO	-5.8	4.81	0.22
45	VALLE de UCO	*MENDOZA	1.03	0.3	0.91	VALLE de UCO	-1.36	5.09	0.08
46	MENDOZA	MENDOZA	3.85	6.12	0.99	ESTE	-0.82	15.44	0.01
47	VALLE de UCO	VALLE DE UCO	4.67	5.09	0.99	MENDOZA	0.17	14.09	0.01
48		ESTE	20.18	30.99	0.52	VALLE de UCO	20.1	31.15	0.48
49	**	MENDOZA	-4.08	2.5	0.75	VALLE de UCO	-5.17	4.68	0.25
50	MENDOZA	MENDOZA	2.6	2.68	0.99	VALLE de UCO	-2.29	12.44	0.01
51	*	VALLE de UCO	4.47	7.36	1	MENDOZA	-1.15	18.59	0
52	MENDOZA	MENDOZA	3.53	0.35	0.97	VALLE DE UCO	0.062	7.286	0.03
53		VALLE de UCO	120.1	28134.4	1	ESTE	-46.182	28467	0
54	*	VALLE de UCO	-3.35	1.96	0.59	MENDOZA	-3.716	2.69	0.408
55	*	ESTE	2.33	3.74	0.68	VALLE de UCO	1.397	5.595	0.268

Continuación Tabla Nº 21.

Fila	Grupo Actual	Grupo Más Alto	Valor Más Alto	Distancia Cuadrada	Prob.	2° Grupo Más Alto	2° Valor Más Alto	Distancia Cuadrada	Prob.
56	**	MENDOZA	-2.14	4.41	0.74	VALLE de UCO	-3.189	6.52	0.258
57	**	VALLE de UCO	546.01	27527.4	1	ESTE	370.628	27878.2	0
58	**	RIOJA	565.73	248.11	1	ESTE	68.057	1243.45	0
59	**	MENDOZA	-1.69	1.45	0.5	VALLE de UCO	-1.711	1.505	0.487
60	*	ESTE	4.03	3.73	0.53	VALLE de UCO	3.555	4.693	0.331
61	**	MENDOZA	-3.12	1.06	0.76	VALLE de UCO	-4.253	3.323	0.244
62	**	VALLE de UCO	-0.47	2.37	0.86	MENDOZA	-2.522	6.477	0.111

En este estudio 14 vinos clasificaron, correctamente; 6 en segundo término y 6 no clasificaron correctamente. Es decir en el 23% de los vinos comerciales no se obtuvo correspondencia con su etiqueta declarada.

Sin embargo, al realizar la validación cruzada para los vinos comerciales, excepto la muestra Nº 33, el resto de los vinos etiquetados como procedentes de La Rioja, clasificaron correctamente.

En Figura 28, se muestran gráficamente las funciones discriminantes y la nube de datos que corresponde a cada origen geográfico.

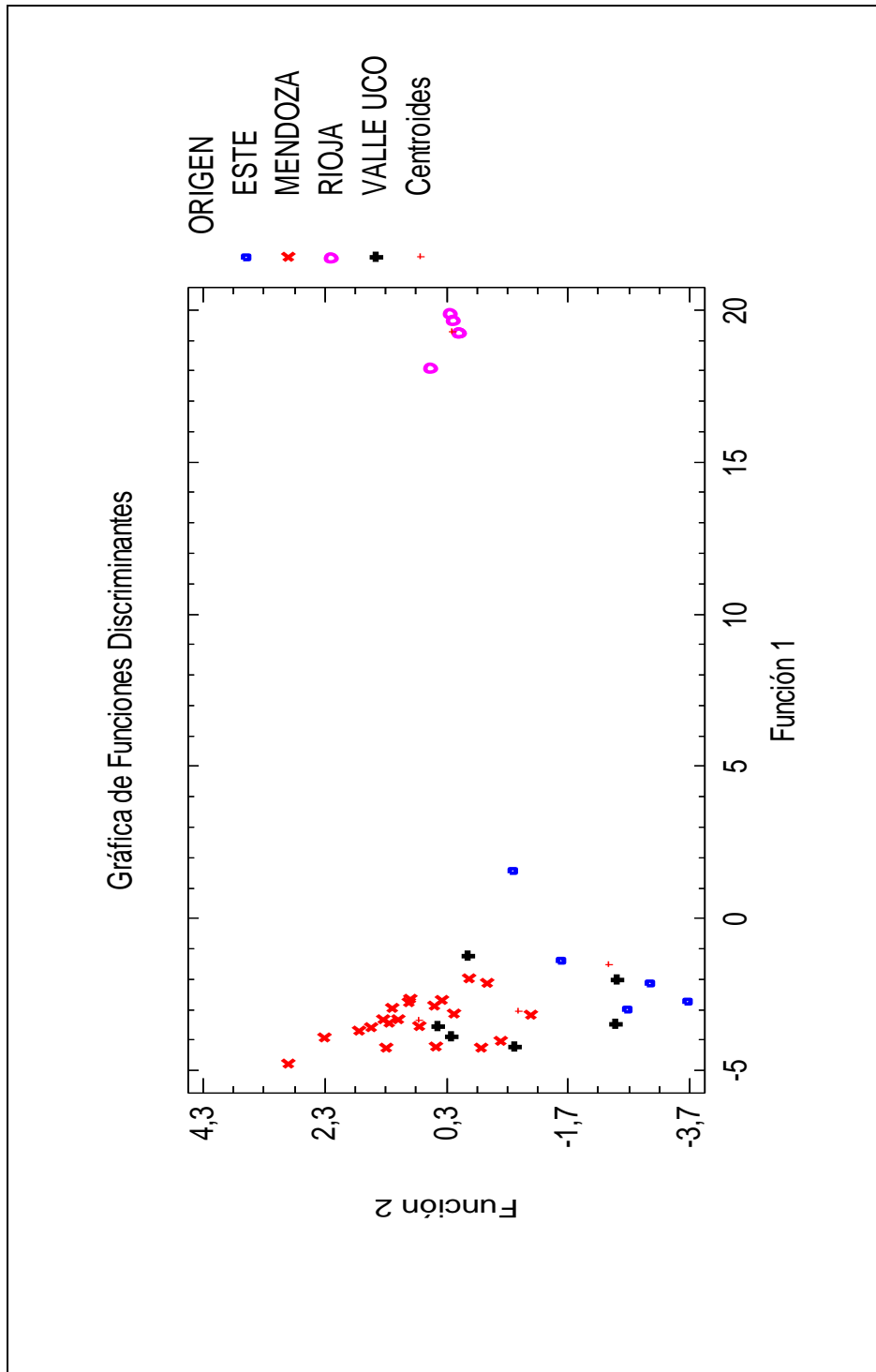


Figura 28: Gráfica de funciones discriminantes para 4 zonas geográficas.

III.4.2.2. Conclusión parcial

Se obtuvo una discriminación de las 4 zonas geográficas con un porcentaje de aproximadamente el 89% por lo que de acuerdo con la hipótesis nula la clasificación debiera ser rechazada. Sin embargo en el gráfico de salida de funciones discriminantes se observó que la zona de La Rioja se encuentra muy alejada de las zonas de Mendoza.

A través de la validación cruzada se logró clasificar y predecir únicamente los vinos procedentes de La Rioja.

Por tanto, la primera conclusión es que se logra separar dos zonas geográficamente muy alejadas, aunque el sistema de predicción para muestras desconocidas no sea confiable para las áreas de Mendoza.

III.4.3. Clasificación y predicción del origen geográfico en vinos blancos monovarietales de la Provincia de Mendoza

Como consecuencia del estudio anterior, se procedió a la eliminación de los datos provenientes de la Provincia de La Rioja. El nuevo objetivo fue poder separar áreas geográficas de la Provincia de Mendoza.

A través del paquete estadístico se obtuvieron los siguientes resultados:

III.4.3.1. Análisis Discriminante

Variable de clasificación: ORIGEN

Variables independientes:

α - Terpineol

Carvacrol

Cineol

4-Terpineol

2-Isobutil-3-metoxipirazina

2-Isopropil-3-metoxipirazina

Eugenol

(E)-2-Hexenol

Hexanol

Guayacol

Isoeugenol

Mentol

Nerol

p- Anisaldehído

(R)-Mirtenol

(R)-Nerolidol

(S)-Nerolidol

trans- Anetol

Timol

Número de casos completos: 32

Número de grupos: 3

En Tabla N° 22 se muestran las dos funciones discriminantes calculadas.

En este caso los eigenvalor se mantuvieron aproximadamente iguales.

La Correlación canónica indicó que 0.953 o el 95.37% de la varianza pudo ser explicada por el modelo.

Tabla N° 22: Valores de Eigenvalor y Correlación Canónica.

Función Discriminante	Eigenvalor	Porcentaje Relativo	Correlación Canónica
1	10.0575	61.14	0.95371
2	6.39329	38.86	0.92992

En Tabla N° 23 los valores de Wilks's Lambda denotaron significancia estadística del poder discriminatorio del modelo.

De las 2 funciones discriminantes sólo la primera fue estadísticamente significativa con un nivel de confianza del 95.0%.

Tabla N°23: Valores de clasificación.

Funciones Derivadas	Lambda de Wilks	Chi-Cuadrada	GL	Valor-P
1	0.0122322	88.0737	38	0.000
2	0.135258	40.0115	18	0.0021

En Tabla N° 24 se obtuvo la tabla de clasificación con las variables correctamente clasificadas.

Tabla N° 24: Tabla de Clasificación. Porcentaje de casos correctamente clasificados: 100 %.

Actual ORIGEN	Tamaño de Grupo	Predicho ESTE	ORIGEN MENDOZA	VALLE DE UCO
ESTE	5	5	0	0
		100.00%	0.00%	0.00%
MENDOZA	21	0	21	0
		0.00%	100.00%	0.00%
VALLE de UCO	6	0	0	6
		0.00%	0.00%	100.00%

En Tabla N° 25 se indicó las mismas probabilidades previas otorgadas a los 3 orígenes geográficos estudiados.

Tabla N° 25: Probabilidades previas asignadas.

Grupo	Probabilidad Previa
1	0.3333
2	0.3333
3	0.3333

En Tabla N° 26 se presentan los resultados de utilizar las funciones discriminantes para clasificar observaciones.

Entre las 32 observaciones empleadas para ajustar el modelo 32 o el 100.0% fueron clasificadas correctamente.

Se muestran con doble asterisco los vinos con el origen geográfico correctamente etiquetado en primer término, con asterisco simple la clasificación correcta en segundo término y sin asterisco los que no correspondieron con la zona geográfica declarada. Clasificaron correctamente en primer término 10 vinos, 5 en segundo término y 2 no se correspondieron con el origen declarado en sus etiquetas.

Tabla N° 26: Tabla de funciones discriminantes derivadas para clasificar observaciones.

Fila	Grupo Actual	Grupo Más Alto	Valor Más Alto	Distancia Cuadrada	Prob.	2° Grupo Más Alto	2° Valor Más Alto	Distancia Cuadrada	Prob.
1	MENDOZA	MENDOZA	1.67	6.62	1.0	ESTE	-14.49	38.95	0.0
2	MENDOZA	MENDOZA	-1.17	0.19	1.0	VALLE de UCO	-22.40	42.64	0.0
3	MENDOZA	MENDOZA	2.93	0.05	1.0	VALLE de UCO	-21.32	48.56	0.0
4	VALLE de UCO	VALLE de UCO	32.87	0.92	1.0	MENDOZA	7.13	52.40	0.0
5	MENDOZA	MENDOZA	3.32	0.06	1.0	VALLE de UCO	-18.86	44.41	0.0
6	VALLE de UCO	VALLE de UCO	29.20	0.91	1.0	MENDOZA	9.72	39.85	0.0
7	MENDOZA	MENDOZA	3.07	2.20	1.0	VALLE de UCO	-12.02	32.38	0.0
8	MENDOZA	MENDOZA	2.28	2.27	1.0	ESTE	-27.46	61.76	0.0
9	MENDOZA	MENDOZA	4.14	6.70	1.0	VALLE de UCO	-3.12	21.22	0.0
10	MENDOZA	MENDOZA	-1.63	0.41	1.0	VALLE de UCO	-27.72	52.59	0.0
11	VALLE de UCO	VALLE de UCO	27.41	1.02	1.0	MENDOZA	9.21	37.41	0.0
12	MENDOZA	MENDOZA	-0.67	0.27	1.0	VALLE de UCO	-20.93	40.79	0.0
13	MENDOZA	MENDOZA	-2.47	1.78	1.0	VALLE de UCO	-29.44	55.73	0.0
14	MENDOZA	MENDOZA	0.31	0.43	1.0	VALLE de UCO	-19.75	40.54	0.0
15	MENDOZA	MENDOZA	2.89	0.07	1.0	VALLE de UCO	-21.78	49.41	0.0
16	MENDOZA	MENDOZA	2.97	0.04	1.0	VALLE de UCO	-21.13	48.24	0.0
17	MENDOZA	MENDOZA	2.93	0.05	1.0	VALLE de UCO	-20.87	47.66	0.0
18	MENDOZA	MENDOZA	2.69	0.92	1.0	VALLE de UCO	-25.99	58.28	0.0
19	MENDOZA	MENDOZA	2.29	0.45	1.0	VALLE de UCO	-25.07	55.18	0.0
20	MENDOZA	MENDOZA	5.76	9.42	0.9	VALLE de UCO	3.30	14.34	0.1
21	MENDOZA	MENDOZA	-2.80	8.60	1.0	VALLE de UCO	-34.07	71.14	0.0
22	MENDOZA	MENDOZA	4.49	0.66	1.0	VALLE de UCO	-20.68	50.99	0.0
23	ESTE	ESTE	52.57	3.16	1.0	MENDOZA	8.77	90.75	0.0

Continuación de Tabla Nº 26

Fila	Grupo Actual	Grupo Más Alto	Valor Más Alto	Distancia Cuadrada	Prob.	2° Grupo Más Alto	2° Valor Más Alto	Distancia Cuadrada	Prob.
24	ESTE	ESTE	44.39	2.49	1.0	VALLE de UCO	19.49	52.30	0.0
25	ESTE	ESTE	30.54	3.33	1.0	MENDOZA	10.55	43.31	0.0
26	ESTE	ESTE	50.75	0.85	1.0	MENDOZA	10.28	81.78	0.0
27	ESTE	ESTE	48.64	1.04	1.0	VALLE de UCO	15.51	67.30	0.0
28	**	VALLE de UCO	14.70	27.23	1.0	MENDOZA	5.53	45.57	0.0
40	**	VALLE de UCO	240.30	669.65	1.0	ESTE	144.79	860.67	0.0
41	**	MENDOZA	-6.89	50.49	1.0	ESTE	-24.02	84.74	0.0
42	**	MENDOZA	-21.37	544.38	1.0	VALLE de UCO	-83.99	669.62	0.0
43	*	VALLE de UCO	457.09	5019.60	1.0	MENDOZA	62.41	5808.96	0.0
44	*	VALLE de UCO	1132.68	31877.60	1.0	MENDOZA	150.75	33841.50	0.0
45	*	ESTE	7126.60	837489.00	1.0	MENDOZA	420.91	850900.00	0.0
46	**	MENDOZA	-1.12	1.24	1.0	VALLE de UCO	-24.00	46.99	0.0
47	*	MENDOZA	3.55	7.86	1.0	VALLE de UCO	-0.78	16.52	0.0
48	*	VALLE de UCO	627.24	9034.96	1.0	MENDOZA	84.97	10119.50	0.0
49	VALLE de UCO	VALLE de UCO	37.17	0.65	1.0	MENDOZA	9.23	56.53	0.0
50	**	VALLE de UCO	36.67	0.93	1.0	MENDOZA	10.29	53.69	0.0
51	**	MENDOZA	-1.55	2.05	1.0	ESTE	-30.77	60.49	0.0
52	*	VALLE de UCO	346.59	2418.49	1.0	MENDOZA	49.44	3012.80	0.0

En Figura 29 se muestran gráficamente las funciones discriminantes y la nube de datos que corresponde a cada origen geográfico.

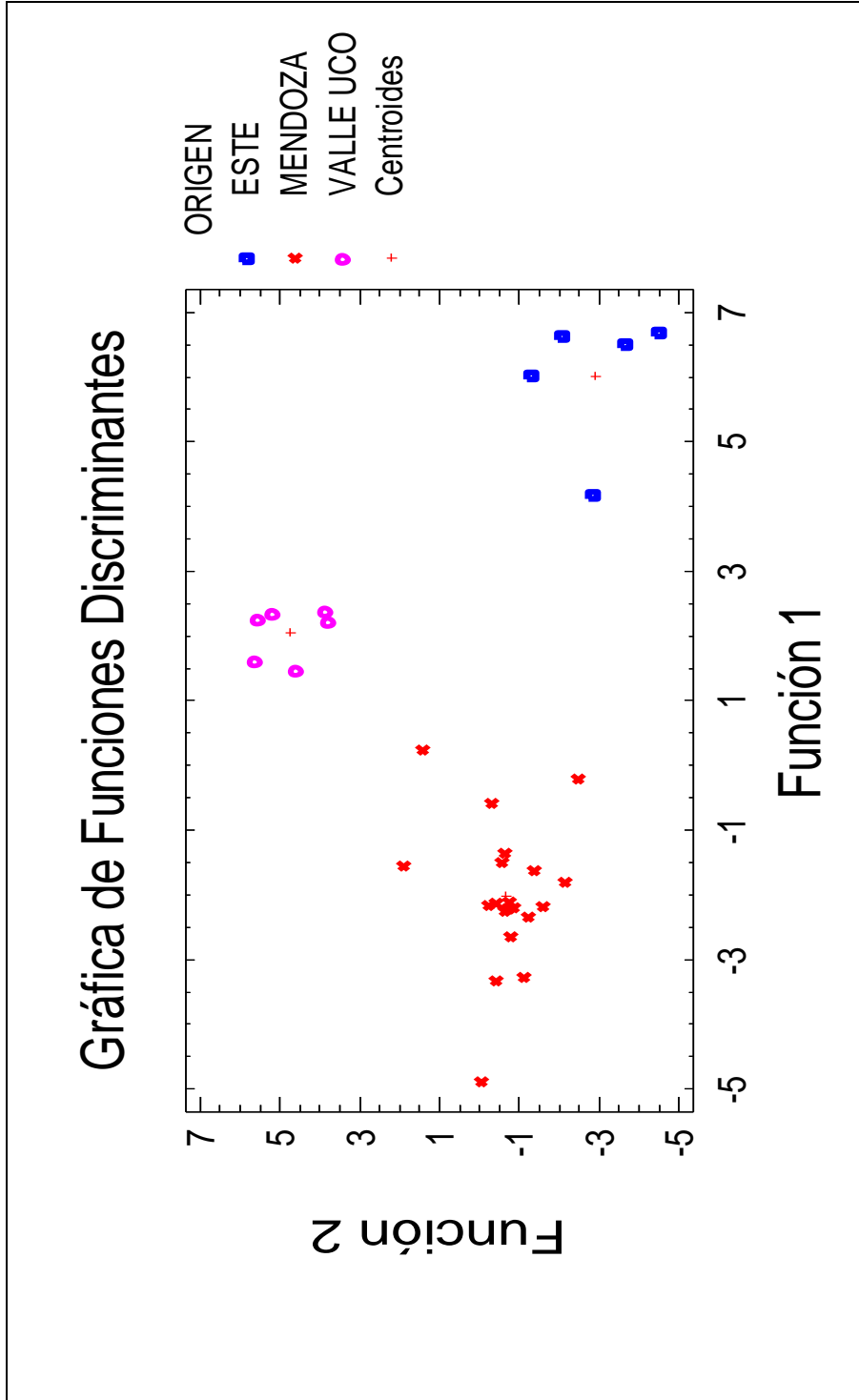


Figura 29: Gráfica de funciones discriminantes para 3 zonas geográficas de la Provincia de Mendoza.

III.4.3.2. Conclusión

Se concluye que 19 componentes odoríferos de los 73 compuestos individuales poseen capacidad de discriminación para establecer y predecir zonas geográficas, sin considerar la variedad de los vinos analizados.

Los componentes fueron: α -Terpineol, Carvacrol, Cineol, 4-Terpineol, 2-Isobutil-3-metoxipirazina, 2-Isopropil-3-metoxipirazina, Eugenol, (E)-2-Hexenol, Hexanol, Guayacol, Isoeugenol, Mentol, Nerol, p- Anisaldehído, (R)-Mirtenol, (R)-Nerolidol, (S)-Nerolidol, trans- Anetol y Timol.

Mediante el análisis discriminante se comprobó que los vinos se separan por provincias, con resultados excelentes en la predicción de nuevas muestras de vinos de la Provincia de La Rioja.

Se discriminaron 3 áreas geográficas de la Provincia de Mendoza agrupadas en zonas (Zonas de Mendoza, Valle de Uco y Este) con el 100 % de vinos de referencia correctamente clasificados.

De las 17 muestras comerciales el 92 % predijo correctamente en concordancia con lo informado en sus etiquetas. En solo 2 muestras no se pudo verificar con las bodegas porque carecían de protocolo de trazabilidad⁽¹⁰²⁾, en el cual debieran llevar registros desde su lugar de producción, elaboración y comercialización.

Por tanto, se puede concluir que del total de las muestras comerciales que fueron etiquetadas sus procedencias geográficas y que cumplieron con dicho protocolo de trazabilidad, el sistema estadístico predijo correctamente el 100 %.

III.4.4. “Terroir”

De acuerdo con lo planteado en el Capítulo Introducción, página 3 a 6, acerca del concepto de “Terroir”, para poder demostrar que es posible diferenciar las zonas geográficas de procedencia de los vinos, aun cuando la variedad sea la misma, se realizaron estudios individuales sobre las variedades (Torrontés riojano,

Chardonnay y Sauvignon blanc) implantadas en la Provincia de Mendoza (Zona Este, Valle de Uco) y en la Provincia de La Rioja utilizando la misma metodología analítica y estadística con los 19 compuestos volátiles utilizados en el estudio anterior.

Se complementó dicho estudio con el cálculo del OAV, para los 19 componentes en las 3 variedades de vino, para determinar si superan el umbral de olfacción o solo tienen capacidad de discriminación. Los resultados figuran en el Anexo IV Vinos y OAV.

III.4.4.1. Influencia del “Terroir” cv. Torrontés riojano. Análisis Discriminante

Variable de clasificación: ORIGEN

Variables independientes:

- α- Terpineol
- Carvacrol
- Cineol
- 4-Terpineol
- 2-Isobutil-3-metoxipirazina
- 2-Isopropil-3-metoxipirazina
- Eugenol
- (E)-2-Hexenol
- Hexanol
- Guayacol
- Isoeugenol
- Mentol
- Nerol
- p- Anisaldehído
- (R)-Mirtenol

(R)-Nerolidol

(S)-Nerolidol

trans- Anetol

Timol

Número de casos completos: 21

Número de grupos: 3

En Tabla N° 27 se muestran las dos funciones discriminantes calculadas. La Correlación canónica indicó que 0.992 o el 99.28% de la varianza pudo ser explicada por el modelo.

Tabla N° 27: Valores de Eigenvalor y Correlación Canónica.

<i>Función Discriminante</i>	<i>Eigenvalor</i>	<i>Porcentaje Relativo</i>	<i>Correlación Canónica</i>
1	695.304	85.89	0.99289
2	114.267	14.11	0.95892

En Tabla N° 28 los valores de Wilks's Lambda denotaron significancia estadística en la primer función derivada.

La función discriminante con valor-p menor que 0.05 fue estadísticamente significativa con un nivel de confianza del 95.0%.

Tabla N° 28: Valores de clasificación.

Funciones Derivadas	Lambda de Wilks	Chi-Cuadrada	GL	Valor-P
1	0.00114095	711.469	32	0.0001
2	0.0804717	264.584	15	0.0335

En Tabla N° 29 se obtuvo la tabla de clasificación con las variables correctamente clasificadas.

Tabla N° 29: Tabla de Clasificación. Porcentaje de casos correctamente clasificados: 100%.

<i>Actual ORIGEN</i>	<i>Tamaño de Grupo</i>	<i>Predicho ESTE</i>	<i>ORIGEN MENDOZA</i>	<i>RIOJA</i>
ESTE	4	4	0	0
		(100.00%)	(0.00%)	(0.00%)
MENDOZA	12	0	12	0
		(0.00%)	(100.00%)	(0.00%)
RIOJA	5	0	0	5
		(0.00%)	(0.00%)	(100.00%)

En Tabla N° 30 se indicaron las mismas probabilidades previas otorgadas a los 3 orígenes geográficos de los vinos.

Tabla N° 30: Probabilidades previas asignadas.

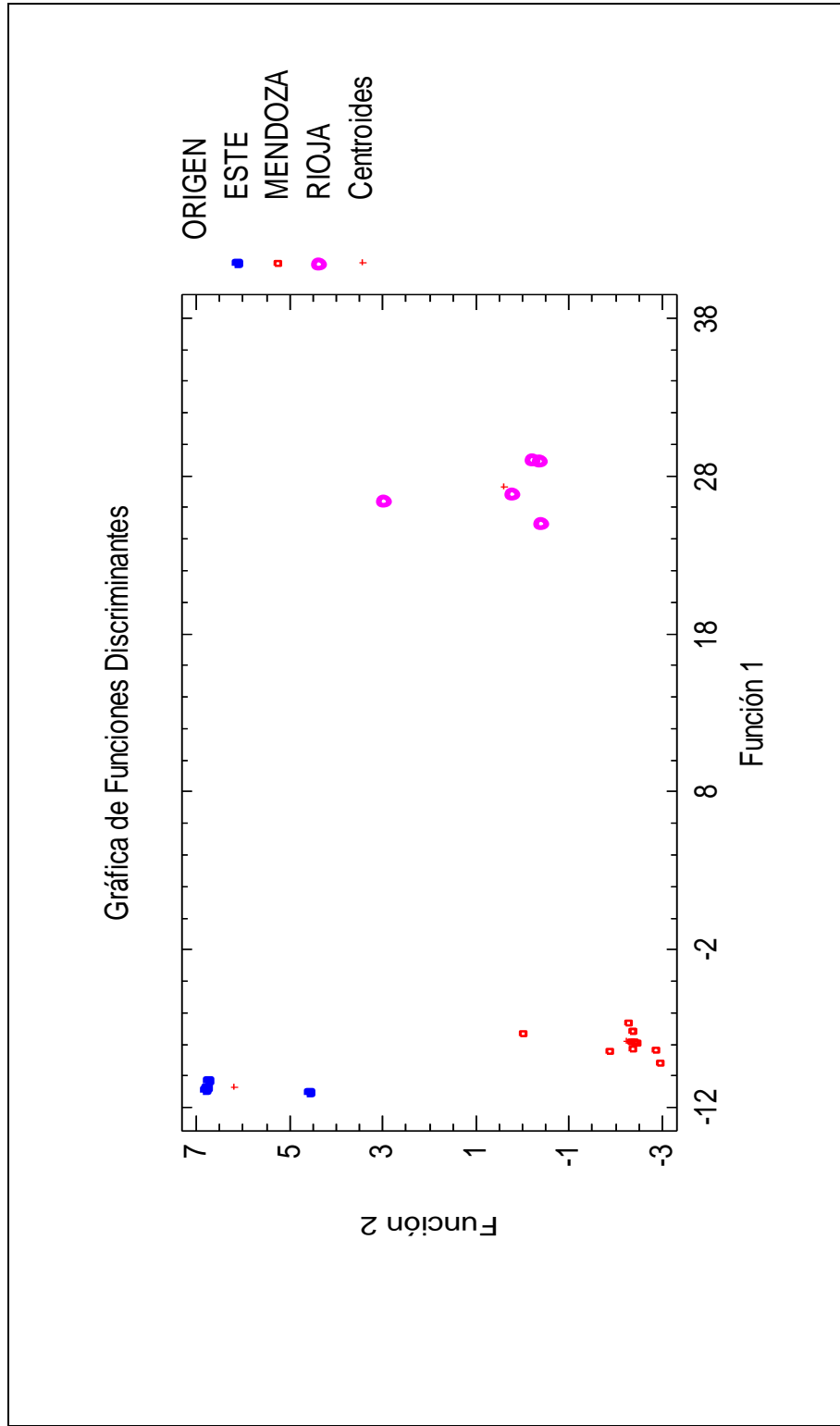
<i>Grupo</i>	<i>Probabilidad Previa</i>
1	0.3333
2	0.3333
3	0.3333

La Tabla N° 31 muestra los resultados de utilizar las funciones discriminantes derivadas para clasificar observaciones. Se enlistan las 2 calificaciones más altas entre las funciones de clasificación para cada una de las 21 observaciones empleadas para ajustar el modelo, así como para cualquier nueva observación. Por ejemplo, la fila 1 tuvo la clasificación más alta para ORIGEN = MENDOZA y la segunda más alta para ORIGEN = RIOJA. De hecho, el valor verdadero de ORIGEN era MENDOZA. Entre las 21 observaciones empleadas para ajustar el modelo 21 o el 100 % fueron clasificadas correctamente.

Tabla N° 31: Tabla de funciones discriminantes derivadas para clasificar observaciones.

<i>Fila</i>	<i>Grupo Actual</i>	<i>Grupo Más Alto</i>	<i>Valor Más Alto</i>	<i>Distancia Cuadrada</i>	<i>Prob.</i>	<i>2° Grupo Más Alto</i>	<i>2° Valor Más Alto</i>	<i>Distancia Cuadrada</i>	<i>Prob.</i>
1	MENDOZA	MENDOZA	879.366	197.558	1.000	RIOJA	-469.634	271.776	0.0000
2	MENDOZA	MENDOZA	812.486	0.700338	1.000	RIOJA	-428.987	248.995	0.0000
3	RIOJA	RIOJA	-226.641	235.403	1.000	ESTE	-484.873	947.957	0.0000
4	RIOJA	RIOJA	21.669	136.923	1.000	ESTE	-24.014	927.352	0.0000
5	RIOJA	RIOJA	233.639	0.0774951	1.000	ESTE	-219.583	90.722	0.0000
6	RIOJA	RIOJA	237.008	339.462	1.000	ESTE	-571.731	622.309	0.0000
7	RIOJA	RIOJA	310.017	517.353	1.000	ESTE	-382.706	143.718	0.0000
8	MENDOZA	MENDOZA	62.628	179.974	1.000	RIOJA	-396.968	206.449	0.0000
9	MENDOZA	MENDOZA	70.884	125.892	1.000	RIOJA	-418.481	226.723	0.0000
10	ESTE	ESTE	503.859	0.313163	1.000	RIOJA	862.647	83.832	0.0000
11	MENDOZA	MENDOZA	816.061	16.164	1.000	RIOJA	-426.547	250.138	0.0000
12	MENDOZA	MENDOZA	100.27	220.134	1.000	RIOJA	-447.802	292.302	0.0000
13	MENDOZA	MENDOZA	510.913	582.586	1.000	RIOJA	-372.649	182.538	0.0000
14	MENDOZA	MENDOZA	62.628	179.974	1.000	RIOJA	-396.968	206.449	0.0000
15	MENDOZA	MENDOZA	882.724	240.675	1.000	RIOJA	-478.172	274.586	0.0000
16	MENDOZA	MENDOZA	807.076	0.0202842	1.000	RIOJA	-430.044	247.444	0.0000
17	ESTE	ESTE	499.432	0.360046	1.000	RIOJA	856.717	831.121	0.0000
18	MENDOZA	MENDOZA	102.501	261.254	1.000	RIOJA	-434.615	294.537	0.0000
19	ESTE	ESTE	604.206	0.226055	1.000	RIOJA	867.437	103.719	0.0000
20	MENDOZA	MENDOZA	820.541	0.0429174	1.000	RIOJA	-432.435	250.638	0.0000
21	ESTE	ESTE	62.713	0.471441	1.000	RIOJA	886.144	108.174	0.0000

En Figura 30 se muestran gráficamente las funciones discriminantes y la nube de datos que corresponde a cada origen geográfico para la variedad c.v. Torrontés riojano.



III.4.4.2. Influencia del “Terroir” sobre cv. Chardonnay. Análisis Discriminante

Variable de clasificación: ORIGEN

Variables independientes:

α - Terpineol
Carvacrol
Cineol
4-Terpineol
2-Isobutil-3-metoxipirazina
2-Isopropil-3-metoxipirazina
Eugenol
(E)-2-Hexenol
Hexanol
Guayacol
Isoeugenol
Mentol
Nerol
p- Anisaldehído
(R)-Mirtenol
(R)-Nerolidol
(S)-Nerolidol
trans - Anetol
Timol

Número de casos completos: 24

Número de grupos: 3

En Tabla N° 32 se muestran las 2 funciones discriminantes calculadas.

La Correlación canónica indicó que 0.993 o el 99.39% de la varianza pudo ser explicada por el modelo.

Tabla N° 32: Valores de Eigenvalor y Correlación Canónica.

<i>Función Discriminante</i>	<i>Eigenvalor</i>	<i>Porcentaje Relativo</i>	<i>Correlación Canónica</i>
1	82.3169	88.34	0.99398
2	10.8653	11.66	0.95693

En Tabla N° 33 los valores de Wilks's Lambda denotaron significancia estadística del poder discriminatorio del modelo.

La primer función discriminante con valor-p menor que 0.05 fue estadísticamente significativa con un nivel de confianza del 95.0%.

Tabla N° 33: Valores de clasificación.

<i>Funciones Derivadas</i>	<i>Lambda de Wilks</i>	<i>Chi-Cuadrada</i>	<i>GL</i>	<i>Valor-P</i>
1	0.00101155	82.7552	38	0.000
2	0.0842795	29.6834	18	0.0406

En Tabla N° 34 se obtuvo la tabla de clasificación con las variables correctamente clasificadas.

Tabla N° 34: Tabla de Clasificación. Porcentaje de casos correctamente clasificados: 100%.

<i>Actual ORIGEN</i>	<i>Tamaño de Grupo</i>	<i>Predicho ESTE</i>	<i>ORIGEN MENDOZA</i>	<i>VALLE DE UCO</i>
ESTE	6	6	0	0
		100.00%	0.00%	0.00%
MENDOZA	14	0	14	0
		0.00%	100.00%	0.00%
VALLE DE UCO	4	0	0	4
		0.00%	0.00%	100.00%

En Tabla N° 35 se indicó las mismas probabilidades otorgadas a los 3 orígenes geográficos de los vinos de variedad c.v. Chardonnay.

Tabla N° 35: Probabilidades previas asignadas.

<i>Grupo</i>	<i>Probabilidad Previa</i>
1	0.3333
2	0.3333
3	0.3333

En Tabla N° 36 se muestran los resultados de utilizar las funciones discriminantes para clasificar observaciones.

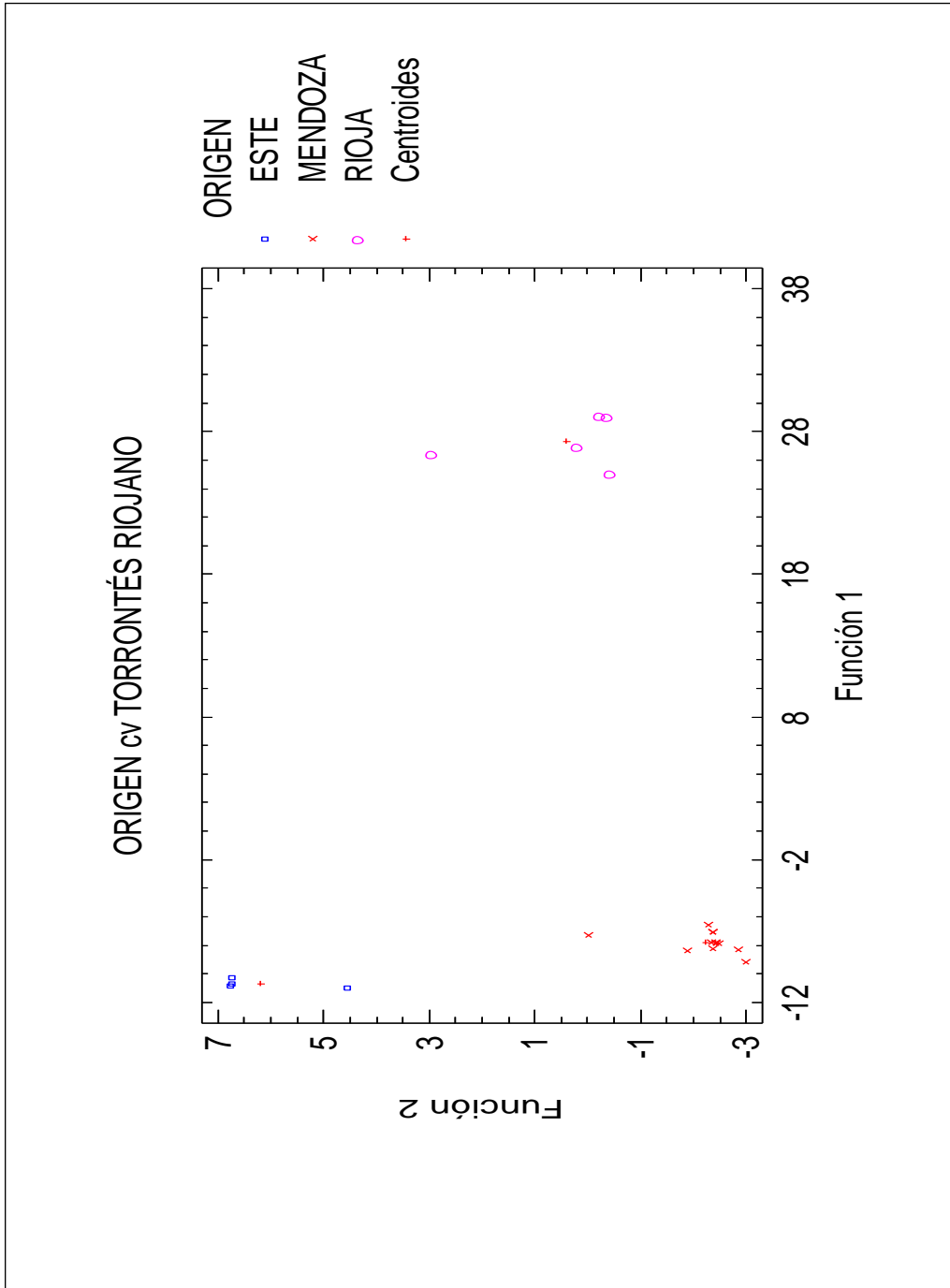
Entre las 24 observaciones empleadas para ajustar el modelo, 24, o el 100 % fueron clasificadas correctamente.

Tabla N° 36: Tabla de funciones discriminantes derivadas para clasificar observaciones.

<i>Fila</i>	<i>Grupo Actual</i>	<i>Grupo Más Alto</i>	<i>Valor Más Alto</i>	<i>Distancia Cuadrada</i>	<i>Prob.</i>	<i>2° Grupo Más Alto</i>	<i>2° Valor Más Alto</i>	<i>Distancia Cuadrada</i>	<i>Prob.</i>
1	MENDOZA	MENDOZA	6.09387	0.256849	1	ESTE	-113.469	239.383	0
2	MENDOZA	MENDOZA	2.76641	0.406675	1	ESTE	-108.536	223.012	0
3	MENDOZA	MENDOZA	3.81299	0.00955097	1	ESTE	-118.374	244.383	0
4	VALLE de UCO	VALLE de UCO	256.834	0.569775	1	ESTE	188.181	137.877	0
5	MENDOZA	MENDOZA	3.8136	0.00916543	1	ESTE	-118.345	244.327	0
6	VALLE de UCO	VALLE de UCO	247.922	0.0110238	1	ESTE	186.549	122.756	0
7	MENDOZA	MENDOZA	3.5169	0.0320246	1	ESTE	-119.713	246.492	0
8	MENDOZA	MENDOZA	3.55724	0.0578518	1	ESTE	-120.859	248.89	0
9	MENDOZA	MENDOZA	5.37314	2.69463	1	ESTE	-111.025	235.49	0
10	MENDOZA	MENDOZA	0.594098	9.72048	1	ESTE	-166.527	343.963	0
11	VALLE de UCO	VALLE de UCO	256.536	0.354559	1	ESTE	189.833	133.762	0
12	MENDOZA	MENDOZA	0.110211	5.16201	1	ESTE	-89.3261	184.035	0
13	MENDOZA	MENDOZA	4.19277	6.97627	1	ESTE	-81.0045	177.371	0
14	MENDOZA	MENDOZA	-4.50934	3.55016	1	ESTE	-136.96	268.451	0
15	MENDOZA	MENDOZA	-4.50934	3.55015	1	ESTE	-136.96	268.451	0
16	VALLE de UCO	VALLE de UCO	225.241	2.00718	1	ESTE	180.417	91.6547	0
17	ESTE	ESTE	136.098	0.692984	1	VALLE de UCO	66.9782	138.932	0

Fila	Grupo Actual	Grupo Más Alto	Valor Más Alto	Distancia Cuadrada	Prob.	2° Grupo Más Alto	2° Valor Más Alto	Distancia Cuadrada	Prob.
18	ESTE	ESTE	138.472	0.166486	1	VALLE de UCO	74.9712	127.168	0
19	ESTE	ESTE	135.908	0.502835	1	VALLE DE UCO	68.0365	136.245	0
20	MENDOZA	MENDOZA	3.74377	0.00453389	1	ESTE	-117.861	243.214	0
21	MENDOZA	MENDOZA	3.81329	0.00980318	1	ESTE	-118.389	244.414	0
22	ESTE	ESTE	121.358	5.08955	1	VALLE de UCO	81.7076	84.3911	0
23	ESTE	ESTE	138.25	0.109708	1	VALLE de UCO	75.7378	125.135	0
24	ESTE	ESTE	138.49	0.0557385	1	VALLE de UCO	78.8138	119.408	0

En Figura 31 se muestran gráficamente las funciones discriminantes y la nube de datos que corresponde a cada origen geográfico.



III.4.4.3. Influencia del “Terroir” cv. Sauvignon blanc. Análisis Discriminante

Variable de clasificación: ORIGEN

Variables independientes:

α - Terpineol

Carvacrol

Cineol

4-Terpineol

2-Isobutil-3-metoxipirazina

2-Isopropil-3-metoxipirazina

Eugenol

(E)-2-Hexenol

Hexanol

Guayacol

Isoeugenol

Mentol

Nerol

p- Anisaldehído

(R)-Mirtenol

(R)-Nerolidol

(S)-Nerolidol

trans- Anetol

Timol

Número de casos completos: 34

Número de grupos: 3

En Tabla N° 37 se muestran las 2 funciones discriminantes calculadas.

La Correlación canónica indicó que 0.991 o el 99.13% de la varianza pudo ser explicada por el modelo.

Tabla N° 37: Valores de Eigenvalor y Correlación Canónica.

Función Discriminante	Eigenvalor	Porcentaje Relativo	Correlación Canónica
1	568.988	76.85	0.99133
2	171.395	23.15	0.97205

En Tabla N° 38 los valores de Wilks's Lambda denotaron la significancia estadística del poder discriminatorio del modelo.

Las 2 funciones discriminantes con valores-p menores que 0.05 fueron estadísticamente significativas con un nivel de confianza del 95.0%.

Tabla N° 38: Valores de clasificación.

Funciones Derivadas	Lambda de Wilks	Chi-Cuadrada	GL	Valor-P
1	0.000952152	1.530.493	38	0.0000
2	0.0551284	637.580	18	0.0000

La Tabla N°39 se obtuvo la tabla de clasificación con las variables correctamente clasificadas.

Tabla N° 39: Tabla de Clasificación. Porcentaje de casos correctamente clasificados: 100%.

Actual ORIGEN	Tamaño de Grupo	Predicho ESTE	ORIGEN MENDOZA	VALLE DE UCO
ESTE	8	8	0	0
		(100.00%)	(0.00%)	(0.00%)
MENDOZA	19	0	19	0
		(0.00%)	(100.00%)	(0.00%)
VALLE de UCO	7	0	0	7
		(0.00%)	(0.00%)	(100.00%)

En Tabla N° 40 se indicaron las mismas probabilidades previas otorgadas a los 3 orígenes geográficos de los vinos.

Tabla N° 40: Probabilidades previas asignadas.

Grupo	Probabilidad Previa
1	0.3333
2	0.3333
3	0.3333

En Tabla N° 41 se muestran los resultados de utilizar las funciones discriminantes derivadas para clasificar observaciones.

Entre las 34 observaciones empleadas para ajustar el modelo, 34, o el 100 % fueron clasificadas correctamente.

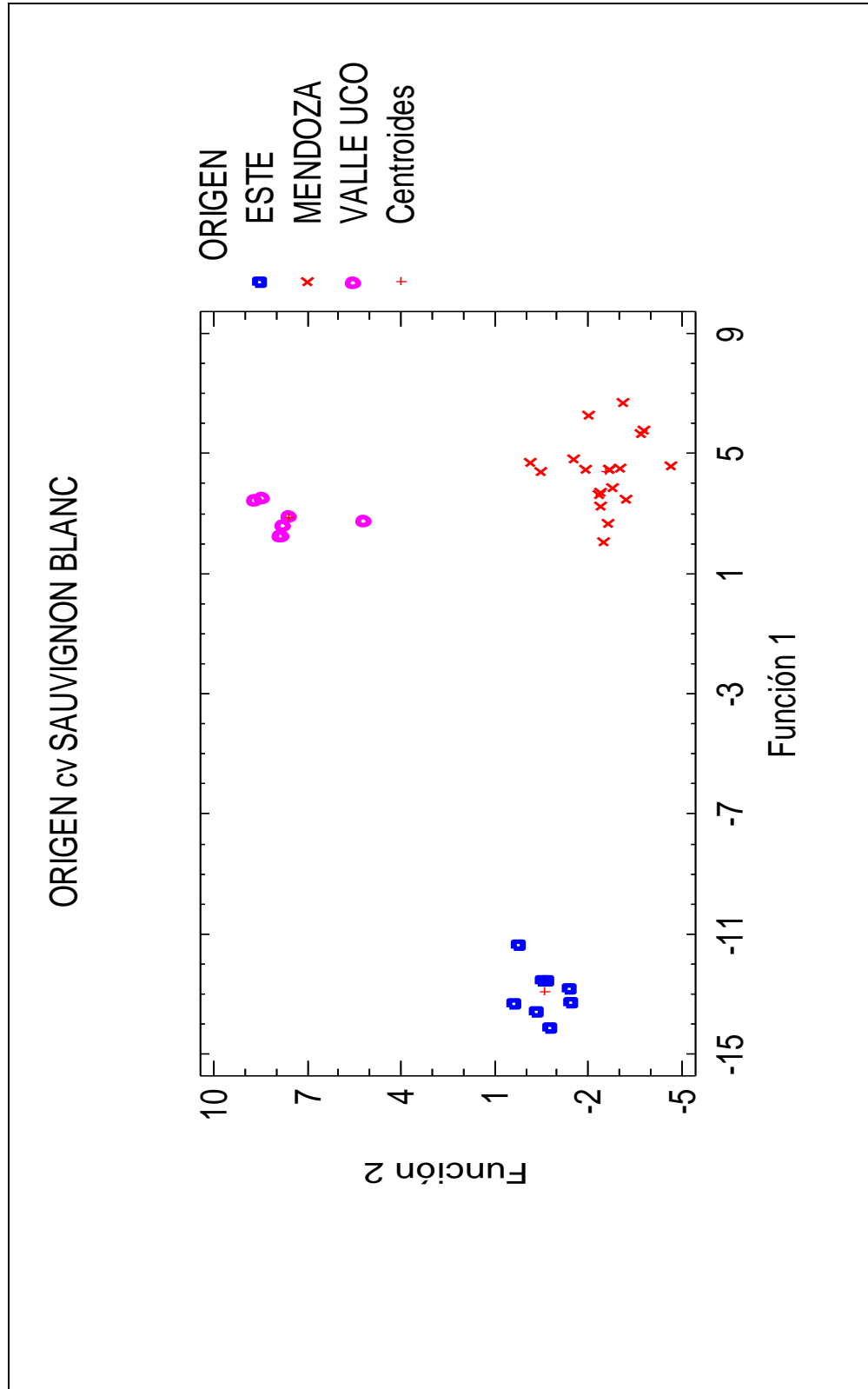
Tabla N° 41: Tabla de funciones discriminantes derivadas para clasificar observaciones.

Fila	Grupo Actual	Grupo Más Alto	Valor Más Alto	Distancia Cuadrada	Prob.	2° Grupo Más Alto	2° Valor Más Alto	Distancia Cuadrada	Prob.
1	MENDOZA	MENDOZA	152.009	413.853	10.000	VALLE de UCO	119.901	683.543	0.000
2	MENDOZA	MENDOZA	154.979	0.03611	10.000	VALLE de UCO	100.397	109.201	0.000
3	MENDOZA	MENDOZA	111.874	537.519	10.000	VALLE de UCO	629.596	103.203	0.000
4	MENDOZA	MENDOZA	133.023	134.779	10.000	VALLE de UCO	832.908	100.812	0.000
5	MENDOZA	MENDOZA	121.754	298.543	10.000	VALLE de UCO	706.894	105.114	0.000
6	MENDOZA	MENDOZA	136.253	0.60915	10.000	VALLE de UCO	865.259	100.063	0.000
7	MENDOZA	MENDOZA	142.284	0.36504	10.000	VALLE de UCO	876.032	109.727	0.000
8	MENDOZA	MENDOZA	141.612	133.316	10.000	VALLE de UCO	832.418	118.074	0.000
9	ESTE	ESTE	826.215	10.325	10.000	VALLE de UCO	-147.99	313.543	0.000
10	ESTE	ESTE	891.427	143.526	10.000	VALLE de UCO	-163.26	345.801	0.000
11	ESTE	ESTE	-664.663	0.68836	10.000	MENDOZA	-155.21	297.832	0.000
12	MENDOZA	MENDOZA	142.354	0.50351	10.000	VALLE de UCO	919.975	101.216	0.000
13	VALLE de UCO	VALLE de UCO	147.21	587.297	10.000	MENDOZA	118.946	624.014	0.000
14	MENDOZA	MENDOZA	154.576	0.02692	10.000	VALLE de UCO	100.217	108.745	0.000
15	ESTE	ESTE	212.826	31.067	10.000	MENDOZA	-124.25	255.875	0.000
16	MENDOZA	MENDOZA	154.354	581.395	10.000	VALLE de UCO	125.356	638.093	0.000

Continuación Tabla Nº 41.

<i>Fila</i>	<i>Grupo Actual</i>	<i>Grupo Más Alto</i>	<i>Valor Más Alto</i>	<i>Distancia Cuadrada</i>	<i>Prob.</i>	<i>2° Grupo Más Alto</i>	<i>2° Valor Más Alto</i>	<i>Distancia Cuadrada</i>	<i>Prob.</i>
17	ESTE	ESTE	985.663	0.471466	10.000	MENDOZA	-153.957	328.099	0.0000
18	VALLE de UCO	VALLE de UCO	161.001	0.337935	10.000	MENDOZA	105.483	111.375	0.0000
19	VALLE de UCO	VALLE de UCO	167.013	0.0734031	10.000	MENDOZA	112.369	109.361	0.0000
20	VALLE de UCO	VALLE de UCO	186.216	151.263	10.000	MENDOZA	123.688	126.569	0.0000
21	VALLE de UCO	VALLE de UCO	185.802	120.009	10.000	MENDOZA	125.728	121.349	0.0000
22	VALLE de UCO	VALLE de UCO	159.608	0.3878	10.000	MENDOZA	103.651	112.302	0.0000
23	VALLE de UCO	VALLE de UCO	167.278	0.00736973	10.000	MENDOZA	114.957	104.648	0.0000
24	ESTE	ESTE	894.158	0.183997	10.000	MENDOZA	-135.872	289.812	0.0000
25	ESTE	ESTE	792.685	0.166867	10.000	MENDOZA	-137.282	290.584	0.0000
26	ESTE	ESTE	-367.554	0.838496	10.000	MENDOZA	-159.918	313.323	0.0000
27	MENDOZA	MENDOZA	157.886	464.698	10.000	VALLE de UCO	830.272	154.364	0.0000
28	MENDOZA	MENDOZA	153.034	0.395945	10.000	VALLE de UCO	106.504	934.568	0.0000
29	MENDOZA	MENDOZA	194.692	559.351	10.000	VALLE de UCO	132.537	129.903	0.0000
30	MENDOZA	MENDOZA	176.955	290.077	10.000	VALLE de UCO	110.645	135.521	0.0000
31	MENDOZA	MENDOZA	180.654	347.391	10.000	VALLE de UCO	113.106	138.569	0.0000
32	MENDOZA	MENDOZA	183.986	374.379	10.000	VALLE de UCO	133.344	105.028	0.0000
33	MENDOZA	MENDOZA	158.735	112.937	10.000	VALLE de UCO	115.292	880.158	0.0000
34	MENDOZA	MENDOZA	156.257	0.265073	10.000	VALLE de UCO	982.349	116.31	0.0000

En Figura 32 se muestra el diagrama de dispersión para las 2 funciones discriminantes donde cada zona geográfica queda bien delimitada.



III.4.4.4. Discusión

Tomando en cuenta que la ley 25.163 en la que establece en su Capítulo III, artículo 4 que, se entiende por Indicación Geográfica (IG): “el nombre que identifica un producto originario de una región, una localidad o un área de producción delimitada del territorio nacional no mayor que superficie de una provincia o de una zona interprovincial ya reconocida, la IG sólo se justificará cuando determinada calidad y las características del producto sea atribuible fundamentalmente su origen geográfico”.

Mediante la aplicación del sistema analítico y estadístico de clasificación y predicción, se logra la obtención de una herramienta objetiva, para la aplicación de las Indicaciones Geográficas de los vinos blancos.

En el Capítulo IV artículo 13 dice que : “ Denominación de Origen Controlada (DOC) es el nombre que identifica un producto originario de una región, de una localidad o de área de producción delimitada del territorio nacional, cuyas cualidades o características particulares se deben exclusiva o esencialmente al medio geográfico, abarcando los factores naturales factores humanos. La misma exige poder avalar analíticamente el origen geográfico de los vinos” y no existía hasta la fecha un sistema analítico confiable.

En cada una de las variedades en estudio, se logró identificar compuestos que superaron su OAV, los cuales influyen directamente en la tipicidad de los vinos de acuerdo a su origen geográfico esencialmente.

Los compuestos trans- Anetol, p-Anisaldehído, Eugenol, Guayacol, Timol, Cineol, Hexanol, Eugenol y Guayacol superaron su OAV, es decir influyeron en la percepción global de los aromas de los vinos y en su tipificación geográfica. El resto de los compuestos, en teoría, solo han contribuido a la conformación del “Terroir”.

Por tanto, mediante este sistema analítico de cuantificación de componentes volátiles por cromatografía gaseosa, se logró identificar aquellos compuestos que le otorgan personalidad distinta al resto de los producidos en condiciones similares.

En el caso particular del Torrontés riojano, variedad blanca emblemática argentina, los vinos procedentes de La Rioja se caracterizan comercialmente por ser vinos de singular aromaticidad. En el marco de este estudio y a través de un estudio descriptivo de las concentraciones halladas y su relación de OAV, destacan ampliamente por sobre los vinos Torrontés provenientes de otras comarcas.

Esto contribuye a la aplicación de la Denominación de Origen controlada a través de una herramienta objetiva, ya que los 19 componentes volátiles obtenidos como funciones discriminantes en el estudio estadístico para diferenciar zonas geográficas tuvieron la capacidad de discriminar zonas geográficas, sin considerar la condición varietal de los vinos y también discriminaron zonas geográficas dentro de una misma variedad.

Cabe destacar que en estos estudios, se trabajó con vinos microvinificados y con comerciales de diferentes calidades, que clasificaron correctamente. El objetivo fue minimizar el resto de las variables que influyen en la conformación del “Terroir” tal como, altitud, clima, suelo, exposición solar, prácticas vitícolas y prácticas enológicas.

Respecto de la interpretación de los componentes volátiles que separaron zonas geográficas cabe destacar que, excepto las metoxipirazinas, Nerol, R y (S)-Nerolidol que fueron considerados varietales, el resto responde a características relacionadas con aromas herbáceos, especiados como el orégano, balsámicos, anisados y mentolados.

De acuerdo con la definición de la OIV, mencionada en el Capítulo Introducción, “Terroir” es un espacio geográfico singular y delimitado sobre el cual existe un conocimiento colectivo de las interacciones entre un medio físico y

biológico y las prácticas vitivinícolas que en él se aplican. Estas interacciones revelan una originalidad y confieren una reputación a un bien originario de este espacio geográfico. El “Terroir” integra las características paisajísticas y forma parte de los valores del territorio”. Es decir, “Terroir” significa que los vinos de una zona en particular fueron únicos, e incapaces de ser reproducidos en otro lugar, aun cuando la variedad y técnica de elaboración se repitan con exactitud. En estos términos, fue posible establecer que 19 componentes volátiles no solamente están involucrados en la diferenciación por zonas geográficas, sino que fueron capaces de definir analíticamente un “Terroir”.

III.4.4.5. Conclusión

Las variables discriminantes obtenidas para la clasificación de procedencia geográfica (α -Terpineol, Carvacrol, Cineol, 4-Terpineol, 2-Isobutil-3-metoxipirazina, 2-Isopropil-3-metoxipirazina, Eugenol, (E)-2-Hexenol, Hexanol, Guayacol, Isoeugenol, Mentol, Nerol, p-Anisaldehído, (R)-Mirtenol, (R)-Nerolidol, (S)-Nerolidol, trans- Anetol y Timol) discriminaron zonas geográficas dentro de la misma variedad.

Por tanto se concluye que diferentes áreas geográficas o “Terroir” pueden dar diferentes tipos de vino sobre la base de la misma variedad.

Respecto del estudio del OAV según variedad y origen geográfico se concluye que los compuestos trans- Anetol, p-Anisaldehído, Eugenol, Guayacol, Timol y Cineol en variedad Torrontés riojano y particularmente los vinos de origen de la Provincia de La Rioja superan el valor de aroma.

En variedad Chardonnay solo superan el OAV el p- Anisaldehído, Hexanol, trans- Anetol y 2-Isobutil-3-metoxipirazina presentando mayor intensidad los vinos provenientes de la Provincia de Mendoza.

En variedad Sauvignon blanc los compuestos Hexanol, trans- Anetol, Eugenol, Guayacol, 2-Isobutil-3-metoxipirazina y 2-Isopropil-3-metoxipirazina superan el OAV sobre todo los vinos provenientes de la Provincia de Mendoza.

El resto de las variables, que no superan el OAV, solo contribuyen en la conformación del “Terroir”.

Se concluye que, dentro del mismo cultivar, se obtuvieron diferentes expresiones aromáticas de acuerdo con el “Terroir” de procedencia.

Por tanto, los compuestos volátiles que conforman un “Terroir” tienen una influencia determinante en la tipicidad de los vinos, ya sea por aromas que pueden o no ser percibidos aun cuando la variedad cultivada sea la misma. De estos, 5 componentes trans- Anetol, p-Anisaldehído, Timol, Carvacrol y Mentol, no tienen registradas rutas metabólicas, por lo que se puede suponer que provendrían de fuentes externas, entre las cuales y como se ha planteado en la hipótesis podrían provenir de la flora arbustiva de las áreas geográficas vitivinícolas caracterizadas por presentar jarillales en diferentes abundancias relativas.

III.5. Estudio exploratorio de trans- Anetol, p-Anisaldehído, Timol, Carvacrol y Mentol en vinos

Se inició un estudio exploratorio de las variables, mediante gráficos de caja y bigote para determinar si existen diferencias en las abundancias relativas de trans- Anetol, p-Anisaldehído, Timol, Carvacrol y Mentol en vinos según las regiones geográficas.

Se obtuvieron los siguientes resultados tal como se muestra en Figuras 33, 34, 35, 36 y 37 del estudio de caja y bigotes.

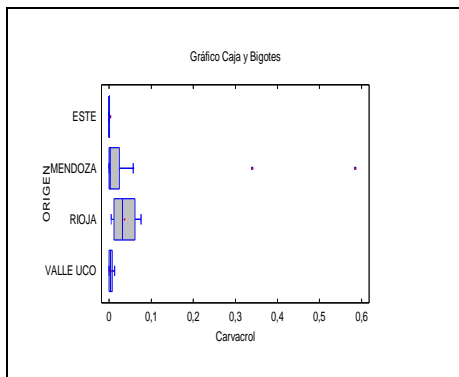


Figura 33: Caja y Bigote para Carvacrol.

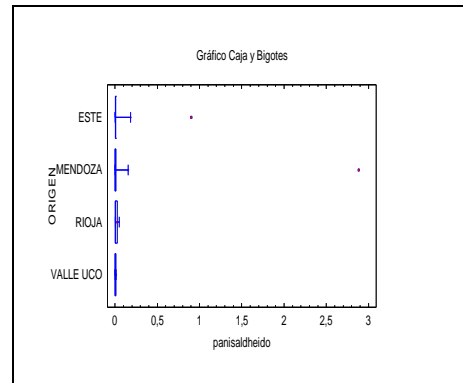


Figura 34: Caja y Bigote para p-Anisaldehído.

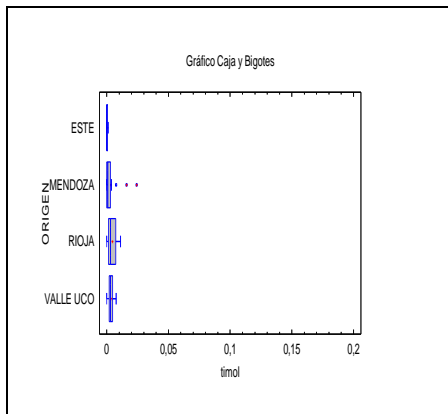


Figura 35: Caja y Bigote para Timol.

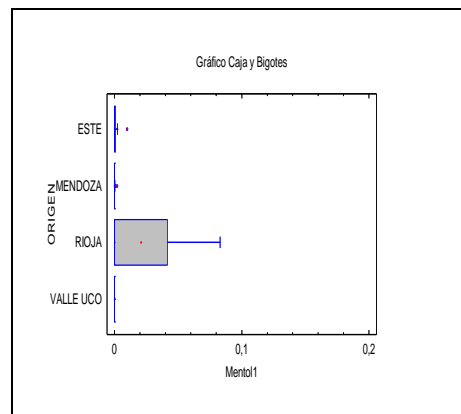


Figura 36: Caja y Bigote para Mentol.

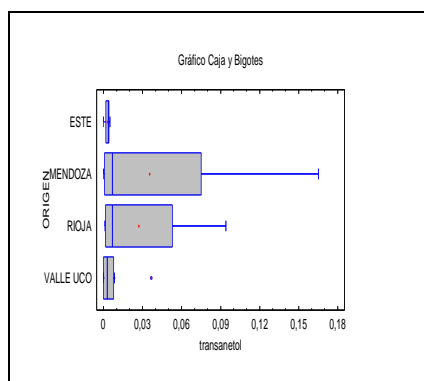


Figura 37: Caja y Bigote para trans-Anetol.

Se observó en los resultados, sin considerar los valores estadísticos anómalos, que existe una mayor concentración en vinos de La Rioja de 4 variables Carvacrol, p- Anisaldehído, Timol y Mentol, siguiendo en orden decreciente Mendoza, VALLE de UCO y por último Zona Este.

La variable trans- Anetol presentó mayor abundancia en Mendoza que en La Rioja, Valle de Uco y Zona Este respectivamente.

Con estos resultados se comenzó con el estudio de los compuestos volátiles de las jarillas de acuerdo a lo expresado en Capítulo Experimental.

III.6. Compuestos volátiles odoríferos de las jarillas

De acuerdo con los resultados obtenidos en las diferenciaciones geográficas y los aromas implicados en ella, se inició el estudio de la flora arbustiva que tuviera como condición ser muy aromática, resinosa y de raíces leñosas, profundas y de gran superficie de bifurcación.

Tal como se comentó en el Capítulo Introducción, la flora elegida fue la jarilla y de acuerdo a lo referido en el Capítulo Experimental se procedió al estudio de hojas,

tallos, raíces principales y secundarias, flores y polen y frutos de jarillas con el objetivo de encontrar en principio alguno de los 5 compuestos mencionados.

III.6.1. Raíces principal y secundaria

Al trabajar sobre las raíces se observó que fueron muy aromáticas y persistentes en el tiempo.

Se obtuvieron los siguientes cromatogramas que se muestran en Figura 38 y Anexo VI (C:\HPCHEM\1\DATA\RAICES\JARILLA1.D). Se encontraron 51 compuestos y al menos 3 picos sin identificar en altas concentraciones.

En raíces de jarillas se encontró que excepto (R)-Mirtenol, (R)-Nerolidol, (S)-Nerolidol y Nerol que obtuvieron un OAV de 0 o menor que 1, el resto de las variables: p-Anisaldehído, 2-Isopropil-3-metoxipirazina, Cineol, Carvacrol, Eugenol, Guayacol, Isoeugenol, Mentol, y Timol obtuvieron un OAV muy superior a 1 lo cual indicó una alta actividad odorífera.

En tanto que no se encontró trans- Anetol tal como consta en el Anexo V. Jarillas y OAV.

III.6.2. Hojas y tallos de jarillas

El estudio sobre hojas y tallos se fundamenta en que estas partes están recubiertas de una resina muy aromática que cumple entre otras, la función de evitar la evaporación del agua de la planta.

Mediante extracción, concentración y análisis cromatográfico se obtuvo el perfil aromático que se muestra en Figura 39 y Anexo VI como C:\HPCHEM\1\DATA\JARILLA\JARIL001.D.

Del perfil aromático obtenido según el método analítico se pudieron identificar 49 compuestos y se observaron al menos 5 picos que no pudieron ser identificados.

Se encontraron los 19 componentes que diferenciaron zonas geográficas.

Para poder evaluar el impacto odorífero que pudieran tener las jarillas fue necesario calcular su OAV. Un alto valor de OAV para cada compuesto volátil es un indicador no solo sensorial sino también de su capacidad de difusión en el ambiente.

Se encontró que en hojas de jarillas excepto Hexanol, Mentol, 4-Terpineol, (R)-Mirtenol, p-Anisaldehído, Carvacrol, Isoeugenol, y (R)-Nerolidol y (S)-Nerolidol que tuvieron un OAV menor a 1, el resto de los aromas que diferenciaron zonas geográficas (E)-2-Hexenol, Cineol, Guayacol, 2-Isopropil-3-metoxipirazina, trans-Anetol, Timol y Eugenol se encontraron con valores de OAV muy superiores a 1 tal como puede verificarse en el Anexo V Jarillas y OAV.

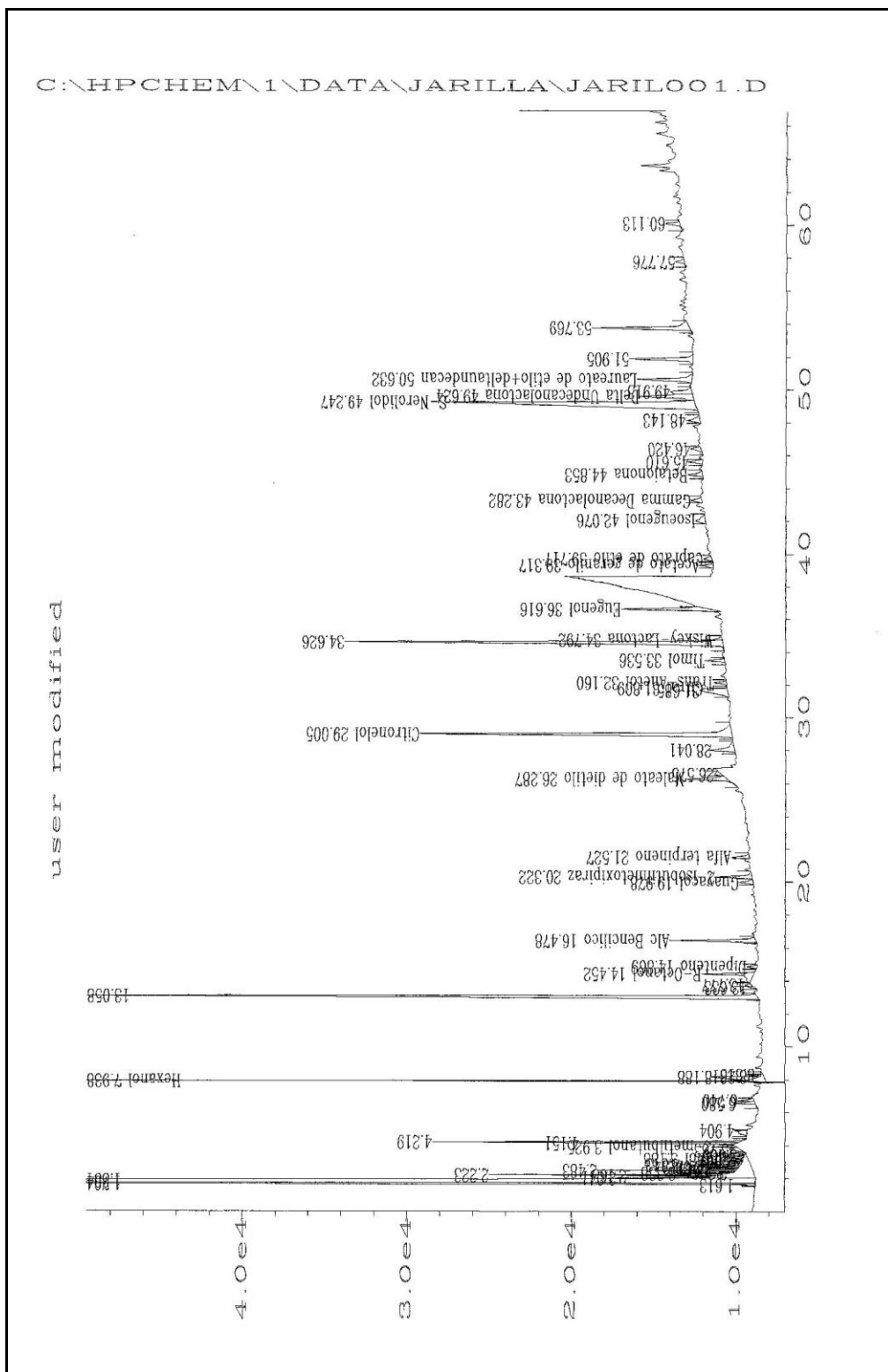


Figura 39: Perfil aromático de hojas y tallos de jarillas

III.6.3. Polen y frutos

Los resultados obtenidos en cuanto a los aromas extraídos, concentrados y cromatografiados descritos en el Capítulo Experimental se muestran en Figura 40 y los valores constan en el Anexo VI Cromatogramas.

Se lograron identificar 47 compuestos volátiles y al menos 6 picos sin identificar.

En polen y frutos de jarillas excepto 4-Terpineol, (R)-Nerolidol, Mentol y (S)-Nerolidol y Carvacrol los restantes componentes volátiles: (E)-2-Hexenol, Guayacol, 2-Isopropil-3-metoxipirazina, Eugenol, Isoeugenol, Nerol, trans- Anetol, y Timol obtuvieron actividad odorífera OAV altamente superiores a 1.

No se encontró p-Anisaldehído.

Los valores de OAV obtenidos se encuentran en el Anexo V y los cromatogramas, en el Anexo VI, donde figura como C:\HPCHEM\1\DATA\POLEN\MUESTRA 2.D.

III.6.4. Flores de jarillas

En flores se lograron extraer 53 compuestos volátiles y al menos 10 picos sin identificar, mediante extracción y cuantificación con cromatografía según se muestra en Figura 41 y en Anexo VI cuyo cromatograma corresponde a C:\HPCHEM\1\DATA\JARILLA\JAR20101.D.

En flores se encontraron los siguientes compuestos con un valor de OAV inferior a 1: Mentol, (R)-Mirtenol, S-Nerolidol y (R)-Nerolidol. En tanto los compuestos cis-2-Hexanol, Hexanol, Cineol, Guayacol, 2-Isopropil-3-metoxipirazina, p-Anisaldehído, trans- Anetol, Carvacrol, Eugenol e Isoeugenol superan ampliamente el valor de OAV.

No se encontró Timol.

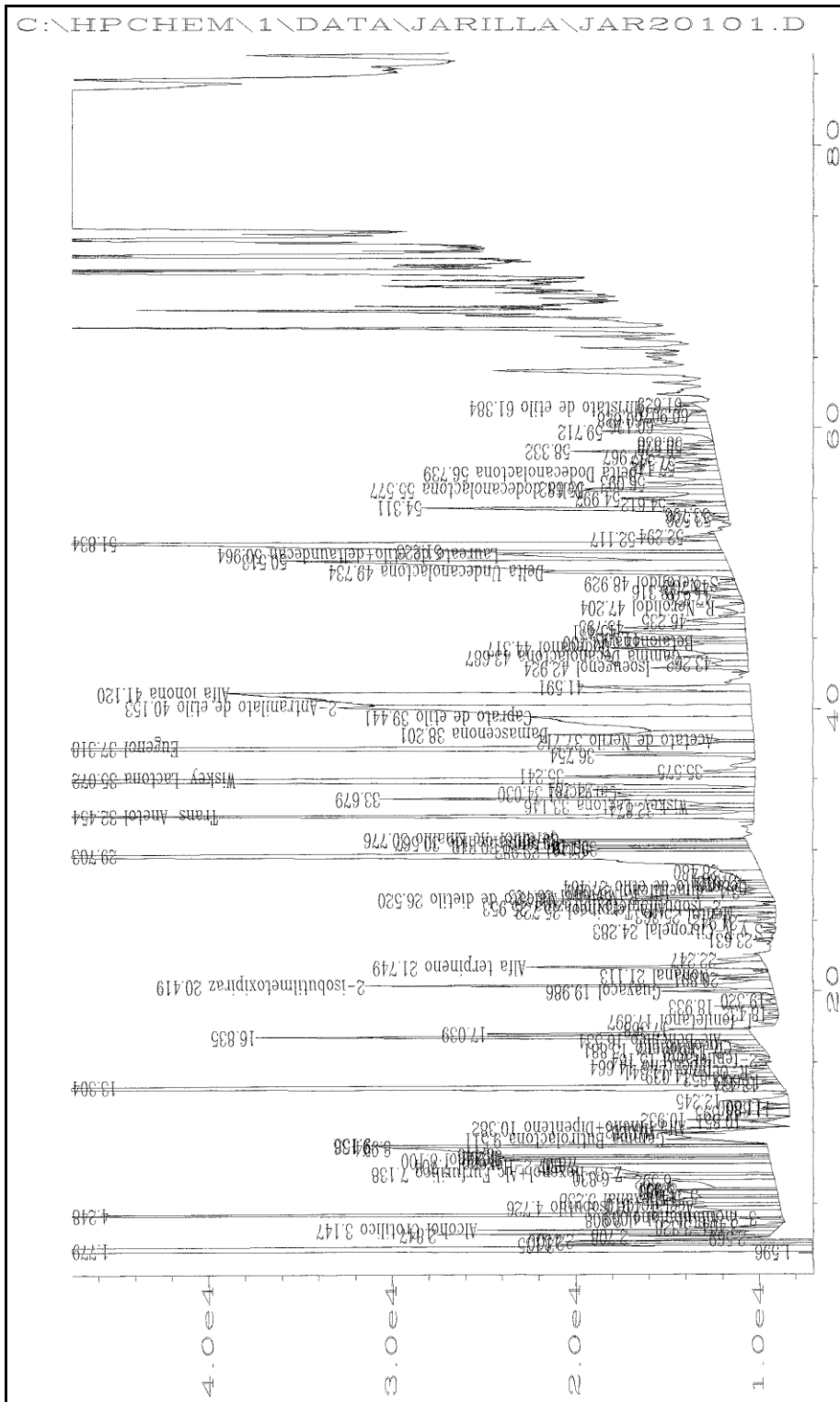


Figura 41: Cromatograma del extracto de flores de jarillas.

III.6.5. Conclusión parcial

Se concluye que, de los 19 componentes que diferenciaron zonas geográficas (α -Terpineol, Carvacrol, Cineol, 4-Terpineol, 2-Isobutil-3-metoxipirazina, 2-Isopropil-3-metoxipirazina, Eugenol, (E)-2-Hexenol, Hexanol, Guayacol, Isoeugenol, Mentol, Nerol, p-Anisaldehído, (R)-Mirtenol, (R)-Nerolidol, (S)-Nerolidol, trans- Anetol y Timol) se encontraron en todas las partes de las jarillas.

Respecto de los 5 componentes relacionados como fuente externa (p-Anisaldehído, Carvacrol, Mentol, Timol y trans- Anetol) se encontraron en las partes de las jarillas en diferentes concentraciones.

III.6.6. Conclusión y discusión

Se logró identificar y cuantificar los 5 componentes, que no tienen ruta metabólica en vides, en las diferentes partes de la jarilla.

Los 5 componentes trans- Anetol, p-Anisaldehído, Timol, Carvacrol y Mentol implicados en la diferenciación geográficas fueron encontrados en las diferentes partes de las jarillas en altas concentraciones superando ampliamente el valor de OAV, es decir los 5 componentes tienen un alto impacto odorífero ambiental. Por tanto, es probable que dichos compuestos lleguen a los viñedos, a las uvas y a los vinos por diferentes mecanismos.

También se encontraron en diferentes proporciones el resto de los aromas que participaron en la diferenciación geográfica. Sin embargo, dichos compuestos volátiles provienen de mecanismos de formación a través del prensado, fermentación de las levaduras y guarda, tal como se planteó en el Capítulo Introducción y en el Capítulo Experimental, por lo cual no fue posible determinar, en este contexto, si dichos compuestos provienen de las uvas o si existe algún grado de correlación entre ellos y los provenientes de las jarillas.

De todas maneras, se prosiguió el estudio analizando los 5 componentes que no tienen ruta metabólica en uva. También se analizó la presencia del resto de los 19 compuestos volátiles en suelos y se realizó experimentos de absorción por raíces y de adsorción en pruina.

Identificados los compuestos en jarillas se comenzó el estudio acerca del impacto que puedan tener los componentes odoríferos de esta flora autóctona referido a su esparcimiento ya sea a través del viento y su depósito en suelos cercanos a las vides.

III.7. Relación entre la flora autóctona y su influencia en el “Terroir” de los vinos cv. Torrontés riojano

Tal como se mencionó en el Capítulo Introducción y Capítulo Experimental para poder establecer una relación entre la flora autóctona, entendida como jarillas, y la incidencia que éstas tienen sobre los viñedos y por ende sobre los vinos, se consideró esta relación como una unidad interactiva de paisaje.

Un paisaje es, a grandes rasgos, una asociación de relieve, clima, vegetación y suelos. En la conformación del paisaje cobra importancia la dispersión. La unidad dispersante puede consistir en la semilla, incluir al fruto y ocasionalmente uno o más verticilos florales. También cobra importancia la dispersión a través del viento de los compuestos de alto impacto odorífero que puedan tomar contacto con los suelos de los viñedos y su probable absorción por raíces.

Por tanto, se consideró una unidad de ecosistema interactivo formado por la posible absorción a través de los suelos impregnados de compuestos odoríferos y por el traslado a través del viento de las flores, polen y los frutos de las jarillas hacia la zona geográfica de influencia.

III.7.1. Estudio sobre los niveles de componentes volátiles provenientes de jarillas en suelos de jarillales y en suelos de viñedos

El objetivo fue encontrar la presencia o no de los compuestos volátiles, que diferenciaron zonas geográficas, tanto en suelos que rodean a las jarillas y en suelos que rodean a las vides.

De acuerdo, con el paisaje y la distribución de la flora autóctona, era esperable encontrar mayor abundancia relativa de compuestos volátiles en la zona de La Rioja que en Valle de Uco, que en zona Este de Mendoza y una menor o nula abundancia en zona centro de Mendoza, donde los jarillales han sido raleados, quedando solo sus raíces.

Los resultados obtenidos mediante extracción, concentración y análisis cromatográfico sobre suelos circundantes a jarillas y a vides expresados en mg.Kg^{-1} se muestran en Tabla N° 42.

Tabla N° 42: Componentes volátiles en suelos de jarillas y viñedos de diferentes zonas geográficas expresados en mg.Kg⁻¹ (*).

AROMAS	SUELOS DE JARILLAS							
ÁREAS	RIOJA-CHILECITO					VALLE DE UCO	MENDOZA	ESTE
ZONAS GEOGRÁFICAS	Chilecito	Malligasta	Anguinan	Vichigasta	Nonogasta	Vista flores	Vistalba	Rivadavia
(E)-2-Hexenol		12.3				12.3		
Hexanol		10.1						6.25
Cineol		5.63					20.4	
Guayacol	9.85	23.5			5.4	8.9		25.3
2-Isopropil-3-metoxipirazina		0.06						
Mentol								
4-Terpineol								
α-Terpineol						9.2		
2-Isobutil-3-metoxipirazina	0.01	0.2				0.02		
(R)-Mirtenol	25.78	28.6						
Nerol								
p-Anisaldehído	8.25	18.3				10.3	12.4	
trans- Anetol	15.4	17.2	19.5	9.25	19.8	9.89	15.3	32.1
Timol	24.32		6.56	8.56	5.4	24.3		5.23
Carvacrol	18.6	19.2	20.5	7.24	25.7	12.4	14.4	7.25
Eugenol						10.3		
Isoeugenol		5.4						
(R)-Nerolidol		2.3	28.5		28.9		2.5	30.6
(S)-Nerolidol	3.2	2.8	35.5		10.5	32.5	3.5	

En suelos de jarillas se encontró mayor concentración de p-Anisaldehído, trans-Anetol, Timol y Carvacrol.

No se encontró Mentol.

Continuación Tabla Nº 42

AROMAS	SUELOS DE VIÑEDOS			
ÁREAS	RIOJA	VALLE DE UCO	MENDOZA	ESTE
ZONAS GEOGRÁFICAS	La Rioja	Vista Flores	Zona Mendoza	Rivadavia
(E)-2-Hexenol	10.32	12.58		
Hexanol	8.25	11.3		8.23
Cineol	4.85	5.83	3.58	
Guayacol	1.23			3.215
2-Isopropil-3-metoxipirazina	0.21			
Mentol				
4-Terpineol				
α-Terpineol				
2-Isobutil-3-metoxipirazina	0.15	0.1		
(R)-Mirtenol	21.3	23.25		
Nerol				
p-Anisaldehído	1.11	1.05	0.93	0.53
trans- Anetol	5.83	3.53	3.83	3.025
Timol	18.5	17.3		10.3
Carvacrol	7.24	7.84	1.44	0.75
Eugenol	2.05	1.23	0.18	
Isoeugenol	3.2	2.3	0.05	0.1
(R)-Nerolidol	60.89	53.2	2.5	20.13
(S)-Nerolidol	25.32	23.2	2.3	15.3

*Nota: las celdas vacías indican compuesto no detectable (nd)

En los suelos que rodean a las vides de diferentes zonas argentinas se obtuvo que en la zona de Valle de Uco y la zonas de la Provincia de la Rioja se encuentran mayores concentraciones de Carvacrol, trans-Anetol, que en las zonas de Mendoza y Zona Este, coincidiendo con la mayor distribución de jarillales en las zonas de La Rioja y Valle de Uco.

En las Figuras 42, 43, 44 y 45 del estudio estadístico de caja y bigotes se observan en promedio mayores concentraciones de los compuestos volátiles en

suelos de jarillas que en suelos de viñedos, excepto el Mentol que no se encontró en ninguno de los tipos de suelos.

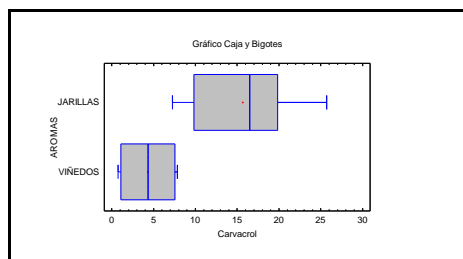


Figura 42.: Carvacrol.

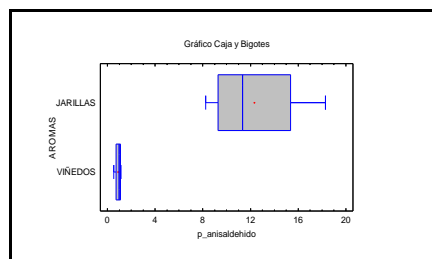


Figura 43: p-Anisaldehído.

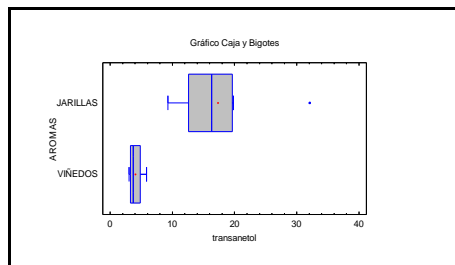


Figura 44: trans- Anetol.

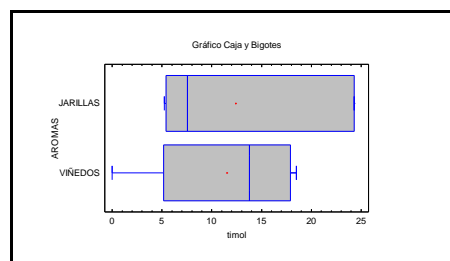


Figura 45: Timol.

Se presentan a continuación los gráficos de barras sobre los contenidos de los 19 compuestos volátiles relacionados con la diferenciación geográfica encontrados en los suelos de los jarillales y en suelos de viñedos en Figura 46.

En Figura 47 se presentan las concentraciones de los 5 componentes volátiles hallados con las jarillas y la diferenciación geográfica en suelos de viñedos.

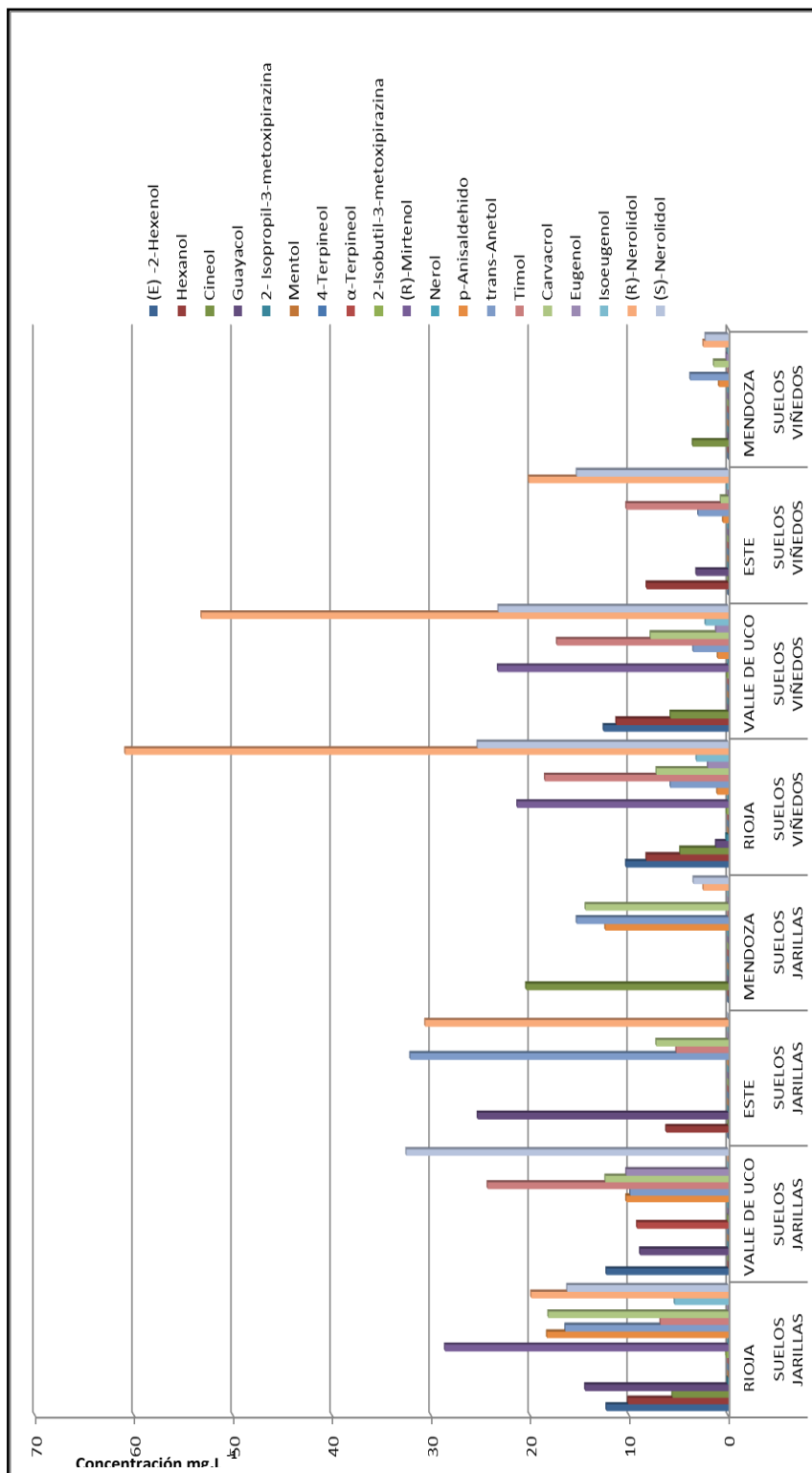


Figura 46: Contenidos de 19 compuestos aromáticos en suelos de jarillas y viñedos de 4 zonas geográficas.

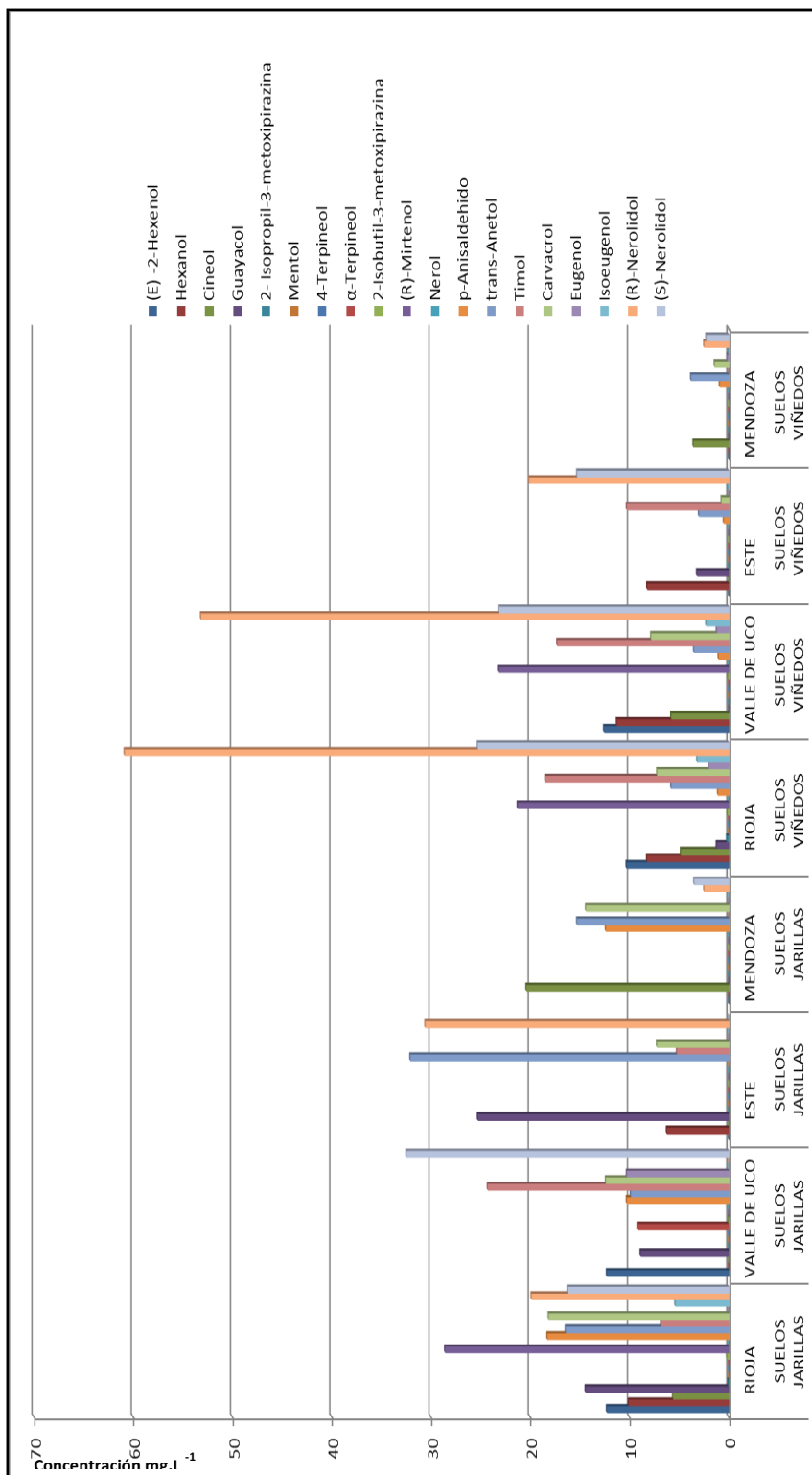


Figura 47: Contenidos de los 5 compuestos aromáticos de suelos de 4 grandes zonas geográficas en suelos de jarillas y en suelos de viñedos.

Obtenidas las concentraciones de los 5 componentes en los suelos se efectuó el cálculo de su OAV obteniendo los siguientes resultados que se muestran en Tabla N° 43 expresados en unidades de OAV.

Tabla N° 43: Valores de OAV para los 5 componentes volátiles.

ORIGEN	ZONAS GEOGRÁFICAS	OAV				
		Mentol	p-Anisaldehído	trans-Anetol	Timol	Carvacrol
SUELOS JARILLAS	RIOJA	0	366	7320	136.8	26.71
SUELOS JARILLAS	VALLE DE UCO	0	206	4120	486	18.24
SUELOS JARILLAS	MENDOZA	0	248	4960	0	21.18
SUELOS JARILLAS	ESTE	0	0	0	104.6	10.66
SUELOS VIÑEDOS	RIOJA	0	22.2	444	370	10.65
SUELOS VIÑEDOS	VALLE DE UCO	0	21	420	346	11.53
SUELOS VIÑEDOS	MENDOZA	0	18.6	372	0	2.12
SUELOS VIÑEDOS	ESTE	0	10.6	212	206	1.10

Como puede observarse, excepto Mentol que no se encontró en ningún suelo y Timol que no se encontró en suelos de jarillas y viñedos en la zona de Mendoza, el resto de las variables superaron ampliamente el valor de OAV.

El p-Anisaldehído resultó ser más intenso en suelos de La Rioja, decreciendo su nivel desde Valle de Uco, a Mendoza y a Zona Este, tanto en suelos de jarillas como en viñedos.

El trans- Anetol obtuvo mayor intensidad odorante tanto en suelos de jarillas como en viñedos en la zona de La Rioja. En tanto se encontró con mayor intensidad odorante en Mendoza que en Valle de Uco en los suelos de jarillales, manteniendo la relación decreciente desde La Rioja, Valle de Uco, Mendoza y Zona Este en los suelos de viñedos.

El Timol, exceptuando los suelos de jarillales y de viñedos de la zona de Mendoza, respetó el orden decreciente esperado de sus intensidades odoríferas en el resto de las zonas geográficas.

El Carvacrol tuvo un comportamiento dispar, destacándose valores cercanos a 1 para los suelos de viñedos de Mendoza y Zona Este.

III.7.2. Conclusión parcial

Excepto el Mentol, se encontraron concentraciones variables de todos los componentes que diferenciaron zonas geográficas tanto en suelos de jarillales como en suelos de viñedos.

También se observó una mayor concentración de los 19 componentes y de los 5 provenientes de jarillas en los suelos de viñedos de La Rioja que en Valle de Uco, Mendoza y Zona Este, coincidiendo con la distribución de las jarillas.

Respecto de los 5 componentes relacionados con jarillas, exceptuando el Mentol, los demás compuestos se encontraron en suficiente concentración como para provocar un impacto odorífero ambiental y la posibilidad de que dichos compuestos sean absorbidos por raíces.

III.7.3. Estudio sobre la posible absorción y adsorción de los compuestos volátiles de las jarillas en cv. Torrontés riojano

Establecido por los estudios anteriores, que es posible encontrar compuestos volátiles de las jarillas en los suelos de los viñedos, se procedió a efectuar 2 experimentos pilotos para poder explicar la presencia de estos compuestos en los vinos.

Estos estudios se esquematizaron de la siguiente manera:

- Estudio sobre los mecanismos de dispersión de los compuestos volátiles de las jarillas por absorción a través de las raíces de las vides.
- Estudio sobre la posible adsorción sobre la pruina de las uvas de los compuestos volátiles por dispersión del polen y los frutos de las jarillas.

III.7.4. Estudio sobre absorción a través de las raíces de las vides cv. Torrontés riojano de los compuestos volátiles de las jarillas

El ensayo descrito en el Capítulo Experimental fue realizado para verificar la posible absorción por raíces y su traslado a las partes aéreas de los compuestos volátiles que previamente discriminaron zonas geográficas.

En la siguiente tabla se muestran los compuestos volátiles de amplia disponibilidad en el laboratorio utilizados en este experimento:

Tabla N° 44: Solución de componentes volátiles.

Componentes volátiles	Pesada en mg.L ⁻¹
Guayacol	0.27
Timol	0.30
trans-Anetol	0.25
4-Terpineol	0.27
Mentol	0.25
Carvacrol	0.43
2-Isopropil-3-metoxipirazina	0.23
Isoeugenol	0.18
p- Anisaldehído	0.31
(E)-2- Hexenol	0.20
Hexanol	0.34
(R) - Mirtenol	0.29
(R) y (S) - Nerolidol	0.30
Nerol	0.37

El seguimiento de absorción de componentes se realizó sobre las hojas o pámpanos ya brotadas hasta el envero (cambio de color de la baya).

Cabe aclarar que no se pudo realizar microvinificaciones sobre las 2 plantas de vid porque la producción de racimos no fue la adecuada.

El ensayo fue realizado por 2 vendimias consecutivas. Se observó un aumento marcado de la mayoría de los componentes volátiles en la primera

semana, disminuyendo paulatinamente hacia la cuarta semana excepto el (E)- 2-Hexenol y el Nerolidol según muestra la Figura 48.

Los análisis efectuados en el ensayo en ciego dieron negativo (no detectable) para todos los componentes involucrados.

Los resultados promedio de las 2 vendimias, de este ensayo piloto fueron expresados en mg.Kg^{-1} de hojas verdes y frescas de acuerdo con la Tabla N°45.

Tabla N° 45: Resultados expresados en mg.Kg^{-1} de hojas verdes.

Concentración solución de riego mg.L^{-1}	Componentes volátiles	1 semana	2 semana	3 semana	4 semana
0.27	Guayacol	1.04	0.75	0.25	0.05
0.3	Timol	nd	nd	nd	nd
0.25	trans- Anetol	2.35	1.28	0.18	nd
0.27	4- Terpeneol	0.85	0.29	0.09	nd
0.25	Mentol	nd	0.1	nd	nd
0.43	Carvacrol	1.32	1.25	0.56	0.01
0.23	2-Isopropil-3-metoxipirazina	0.36	0.22	nd	nd
0.18	Isoeugenol	2.82	1.85	0.63	0.23
0.31	p- Anisaldehído	1.89	1.23	0.7	0.05
0.2	(E)-2- Hexenol	15.2	12.8	10.8	9.8
0.34	Hexanol	2.36	2.26	2.1	1.89
0.29	(R) - Mirtenol	1.06	0.23	0.09	nd
0.3	(R) y (S)- Nerolidol	11.03	8.6	7.8	8.1
0.37	Nerol	0.43	0.22	0.07	nd

En Figura 48 se observa que los compuestos han logrado la máxima absorción durante la primera semana y luego van disminuyendo hasta valores no detectables, excepto el 2- Hexanol, Hexanol, Nerolidol e Isoeugenol.

Respecto de los 5 componentes se obtuvieron los siguientes resultados que se muestran en Figura 49. En ella se observa que el trans- Anetol, p-Anisaldehído y Carvacrol registran una mayor concentración en pámpanos durante la primera semana, luego va disminuyendo hasta valores no detectables. En tanto que

Mentol obtuvo su máxima concentración hacia la segunda semana, cayendo a valores no detectables en la tercer semana.

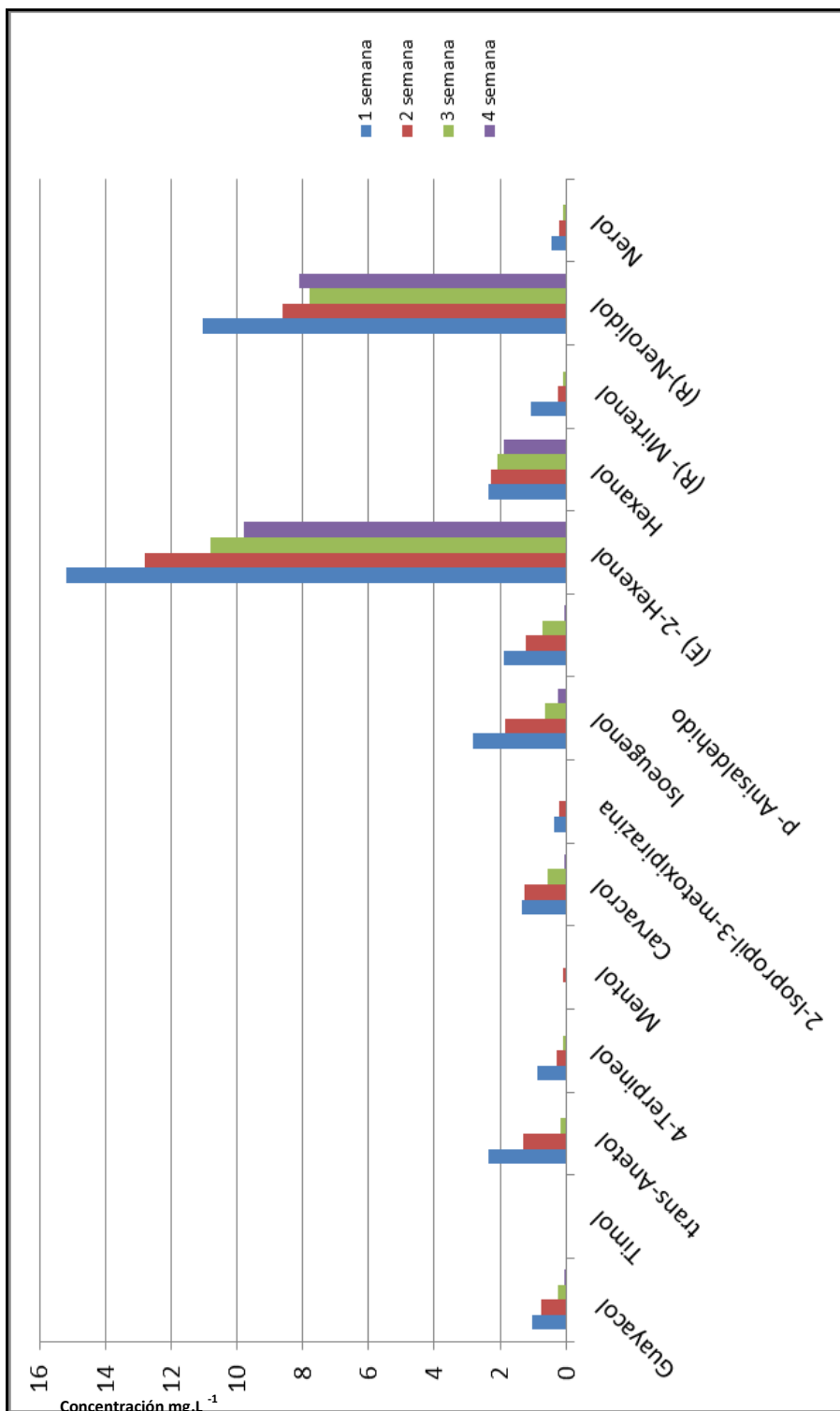


Figura 48: Evolución de los compuestos volátiles en los pámpanos desde su absorción por raíces durante 4 semanas.

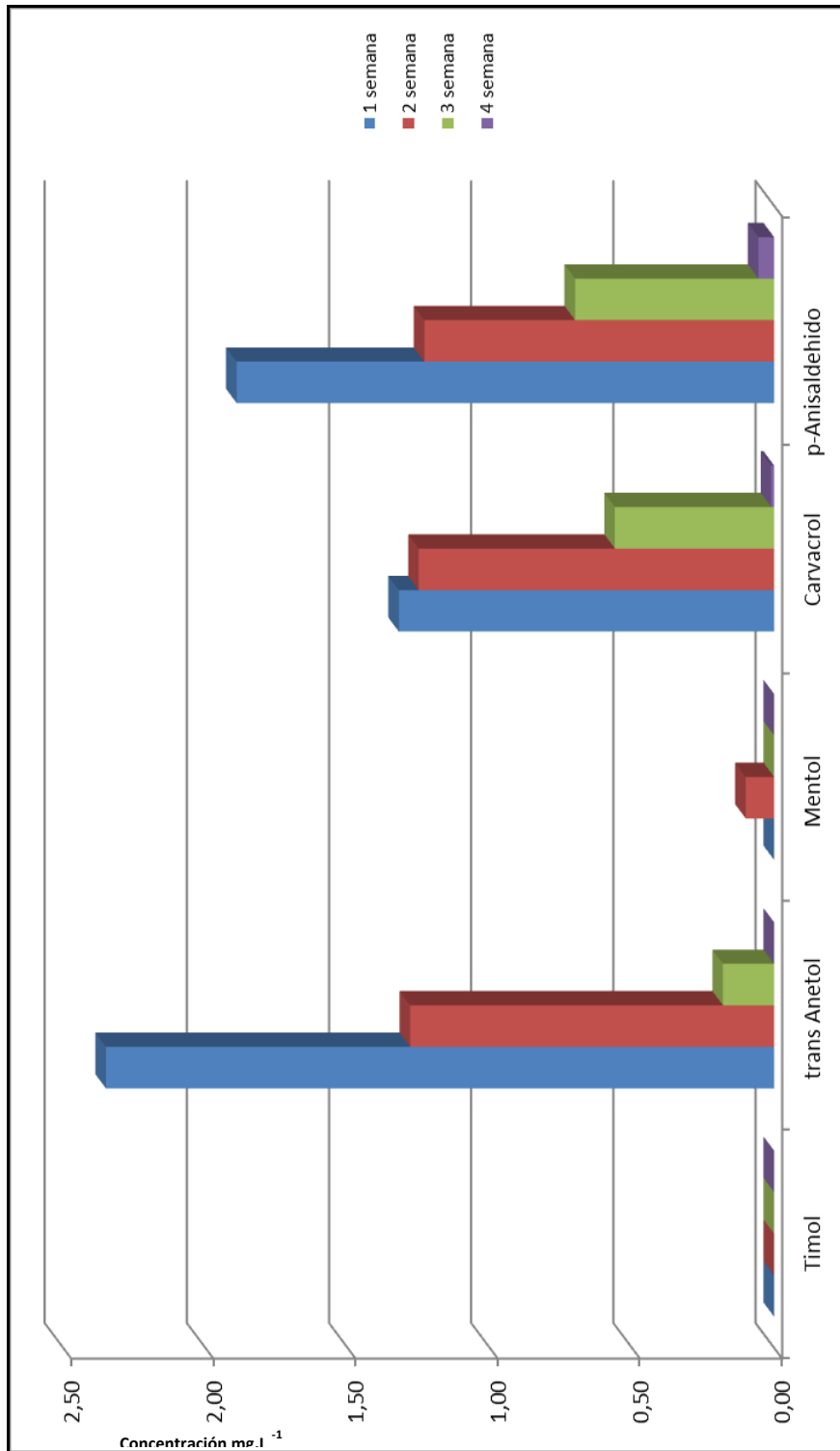


Figura 49: Evolución de 5 compuestos volátiles en los pámpanos desde su absorción por raíces durante 4 semanas.

III.7.4.1. Conclusión parcial

En este ensayo piloto se demostró que es posible la absorción de las raíces a través del suelo de compuestos volátiles, cuyos pesos moleculares estuvieron en el rango de 100 hasta a 230 aproximadamente, y su transporte de manera sistémica hasta los pámpanos.

De los 5 compuestos provenientes de jarillas el único que no presentó absorción fue el Timol y el Mentol fue absorbido hasta la segunda semana.

III.7.5. Resultados sobre la posible adsorción de compuestos volátiles de las jarillas sobre la pruina de las bayas provenientes de polen y sus frutos

Tal como se mencionó previamente, la pruina es la sustancia grasa cerosa dispuesta en forma de costras sobre la cutícula de la baya, dando al racimo un aspecto exterior mate o pulverulento.

Los resultados obtenidos para el agua de lavado de las bayas se muestran en Tabla N° 46 expresándose los resultados en mg.L^{-1} y no por kilo de baya o pruina ya que la extracción se realizó con un medio líquido y se calculó a partir de volúmenes de lavado obtenidos.

Tabla N° 46: Concentraciones obtenidas por cromatografía de los aromas en las pruinadas expresadas en mg.L^{-1} .

AROMAS	MENDOZA	RIOJA	VALLE DE UCO
Alcohol crotilico (3-Buten-1-ol)	nd	nd	nd
Butanol	nd	nd	nd
2-Pentanol	0.004	nd	nd
Propanoato de etilo	nd	nd	nd
2-Metilbutanol	nd	nd	0.004
3-Metilbutanol	0.002	nd	nd
4-Metil-2-pentanol	nd	nd	nd
1-Pentanol	0.005	0.207	nd
Acetato de isobutilo	0.035	0.021	0.003

Continuación Tabla Nº 46.

AROMAS	MENDOZA	RIOJA	VALLE DE UCO
Hexanal	nd	0.162	nd
Acetato de butilo+ Lactato de .etilo	0.242	nd	nd
(E)-3-Hexenol	0.268	0.016	nd
(Z)-3-Hexenol+Furfurilico	nd	nd	nd
cis-2-Hexenol	nd	nd	0.003
(E)-2-Hexenol	nd	0.001	nd
Hexanol	0.052	nd	0.157
γ -Butirolactona	nd	nd	nd
α -Pineno+ Dipenteno	nd	nd	0.003
Dipenteno	nd	nd	nd
2-Feniletanol	nd	nd	nd
Acetato de hexilo	nd	nd	0.02
(R)-(+)-Limoneno	nd	nd	0.008
Cineol	nd	nd	0.003
Alcohol Bencílico	nd	nd	nd
1-Feniletanol	nd	nd	0.005
γ - Terpineno	nd	nd	0.001
Guayacol	nd	nd	nd
2-Isopropil-3-metoxipirazina	nd	nd	nd
Linalol+ Heptanoato de etilo	0.044	0.022	0.005
Nonanal	0.034	nd	nd
α - Terpineno	nd	nd	nd
(E)-Óxido de limoneno +1-Fenil-2-propanol	nd	nd	nd
(Z)-Óxido limoneno	nd	nd	nd
(S) y (R)- Citronelal	0.027	0.037	nd
Mentol	nd	0.002	nd
4-Terpineol	nd	nd	nd
α -Terpineol	nd	nd	nd
2-Isobutil-3-metoxipirazina	nd	nd	nd
Maleato de dietilo	nd	nd	nd
(R)-Mirtenol	nd	nd	nd
3.4-Dimetilfenol	nd	nd	0.012
Octanoato de etilo	0.021	nd	0.015
Citronelol	nd	0.035	nd

Continuación Tabla Nº 46.

AROMAS	MENDOZA	RIOJA	VALLE DE UCO
Nerol	nd	nd	nd
Citral	0.02	nd	0.003
(S)-Mirtanol	nd	nd	nd
p-Anisaldheido	nd	0.025	nd
Geraniol+ Acetato de linalilo	nd	nd	nd
(Z)-Cinamaldehído	nd	nd	nd
Citral	nd	nd	nd
Trans-Anetol	0.033	0.822	0.037
cis-Wiskeylactona	nd	nd	nd
Timol	nd	0.026	0.012
Carvacrol	nd	nd	0.021
trans-Wiskeylactona	0.023	nd	0.045
Eugenol	0.031	nd	0.01
Acetato de nerilo	nd	nd	0.014
Damascenona	nd	nd	nd
Acetato de Genarilo	0.029	nd	0.028
Caprato de etilo	nd	nd	nd
Antranilato de etilo	nd	nd	0.041
α -Ionona	0.029	nd	0.006
Isoeugenol	0.035	0.05	0.022
γ -Decanolactona	0.014	0.001	0.02
Dodecanol	nd	0.006	nd
β - Ionona	0.023	nd	0.102
(R)-Nerolidol	0.035	0.121	0.006
(S)-Nerolidol	nd	nd	0.008
δ -Undecanolactona	0.048	nd	0.011
Laureato de etilo+ δ -Undecanolactona	0.053	nd	0.011
δ -Dodecanolactona	0.016	nd	0.033
δ -Dodecanolactona	0.004	nd	0.019
Miristato de etilo	0.054	nd	0.028

A fin de facilitar su comparación, los 19 componentes que separaron zonas geográficas y su concentración se muestran en Tabla N° 47.

Tabla N° 47: Concentraciones de los 19 compuestos volátiles diferenciadores de zonas geográficas expresadas en mg.L⁻¹.

AROMAS	MENDOZA	RIOJA	VALLE DE UCO
(E)-2-Hexenol	nd	0.0012	nd
Hexanol	0.052	nd	0.1571
Cineol	nd	nd	0.0031
Guayacol	nd	nd	nd
2-Isopropil-3-metoxipirazina	nd	nd	nd
Mentol	nd	0.0025	nd
4-Terpineol	nd	nd	nd
α-Terpineol	nd	nd	nd
2-Isobutil-3-metoxipirazina	nd	nd	nd
(R)-Mirtenol	nd	nd	nd
Nerol	nd	nd	nd
p-Anisaldheido	nd	0.0245	nd
trans-Anetol	0.033	0.8222	0.0372
Timol	nd	0.0259	0.012
Carvacrol	nd	nd	0.0209
Eugenol	0.031	nd	0.01
Isoeugenol	0.035	0.05	0.022
(R)-Nerolidol	0.035	0.1214	0.0058
(S)-Nerolidol	nd	nd	0.0075

Por comparación de resultados como se observa en Figura 50 se encontraron en las pruinias diferentes concentraciones de (E)-2-Hexenol, Hexanol, Cineol, Mentol, p-Anisaldheido, trans- Anetol, Timol, Carvacrol, Eugenol, Isoeugenol, (R)-Nerolidol y (S)-Nerolidol.

No se encontraron Guayacol, 2-Isopropil-3-metoxipirazina, 4-Terpineol, α-Terpineol, 2-Isobutil-3-metoxipirazina, (R)-Mirtenol y Nerol.

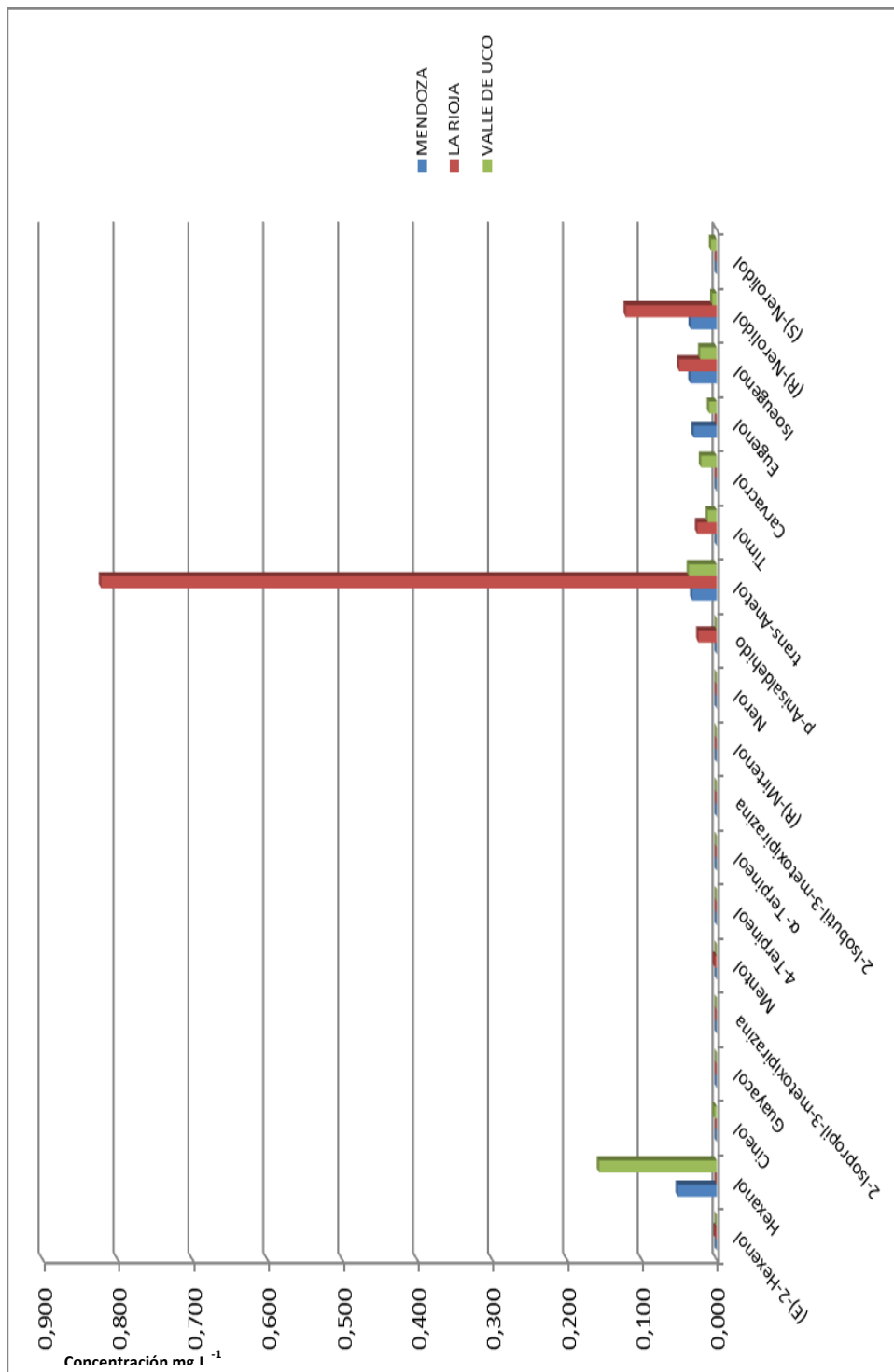


Figura 50: Concentraciones en pruinias de bayas de diferentes orígenes geográficos.

En figura 51 se muestra una ampliación de la figura 50 a los fines de una mejor visualización de los 5 componentes que provendrían de jarillas en diferentes proporciones según la zona geográfica. Los resultados se muestran en Tabla N° 48.

Tabla N° 48: Concentraciones en pruinas de 3 zonas geográficas expresadas en mg.L⁻¹.

AROMAS	MENDOZA	RIOJA	VALLE DE UCO
p-Anisaldheido	nd	0.0245	nd
trans- Anetol	0.033	0.8222	0.0372
Timol	nd	0.0259	0.012
Carvacrol	nd	nd	0.0209
Mentol	nd	0.0025	nd

Del cálculo del OAV se obtuvo un valor para trans- Anetol en la pruina de La Rioja de 16.4 suficiente para provocar un impacto odorífero, valores que figuran en Anexo IV.

El resto de los compuestos no superaron el OAV.

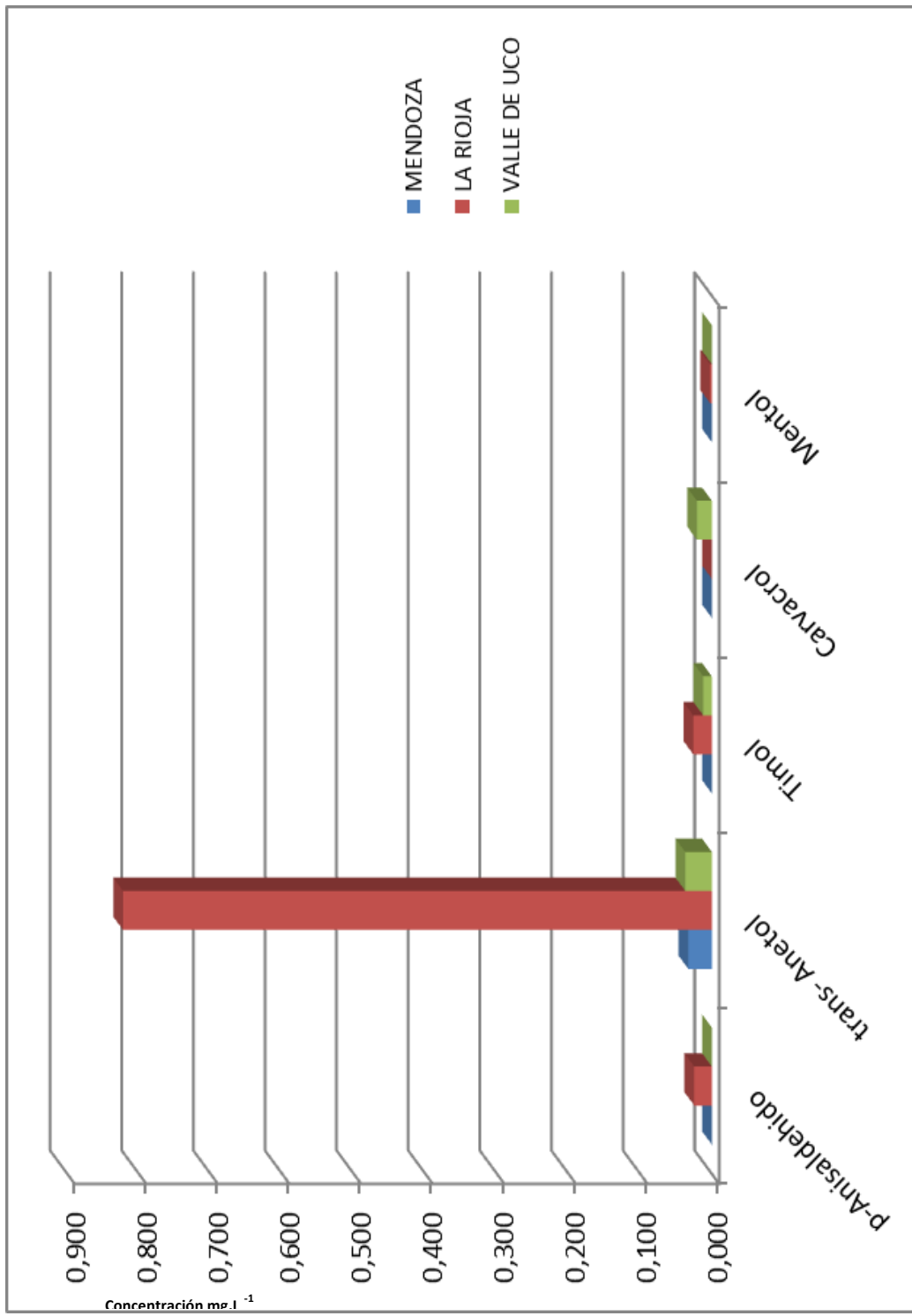


Figura 51: Distribución y concentración de los componentes en pruinias.

III.7.5.1. Conclusión parcial

Se encontraron los 5 componentes en las pruinas, y sus concentraciones coincidieron con la mayor densidad arbustiva en la provincia de La Rioja que en Valle de Uco y en Mendoza, excepto para el Carvacrol que se encontró en mayor proporción en Valle de Uco.

Respecto del Timol, fue el único compuesto que no fue absorbido por raíces, pero sí fue encontrado en las pruinas de las zonas con mayor abundancia de jarillas. Mientras que el Mentol se absorbió muy poco por raíces y además no fue encontrado en los suelos, pero fue encontrado en la pruina de la zona de La Rioja de mayor abundancia de jarillales.

Cabe destacar que el Mentol, en las jarillas, solo en las raíces presentó un valor de OAV superior a 1, mientras que en flores, frutos y hojas fueron inferiores a 1.

III.8. Interacción entre las jarillas y las vides. Análisis de conglomerados o clúster

Para poder relacionar los componentes volátiles como una unidad de ecosistema interactivo formado por la posible absorción a través de los suelos impregnados de compuestos odoríferos y por el traslado a través del viento del polen y frutos y flores de las jarillas hacia la zona geográfica de influencia, se procedió al estudio de una posible relación a través del análisis de conglomerados.

Tal como se justificó en el Capítulo Experimental se aplicó el método de agrupamiento jerárquico y el método de encadenamiento de Ward sobre los valores de los componentes volátiles que diferenciaron zonas geográficas y que se encontraron en vinos, la pruina, en suelos de viñedos, en suelos de jarillales, hojas, raíces, flores, el polen y los frutos de las jarillas.

Los resultados de los estudios anteriores fueron agrupados en vinos tomando sus promedios, suelos de jarillas, suelos de viñedos, pruina, flores y polen y frutos.

III.8.1. Análisis de conglomerados para 19 componentes volátiles

Cabe reiterar que de los 19 compuestos volátiles, 14 de ellos provienen de mecanismos de formación a través del prensado, fermentación de las levaduras y guarda por lo cual no fue posible determinar, en este contexto, si dichos compuestos provienen de las uvas o si existe algún grado de correlación entre ellos y los provenientes de las jarillas. Sin embargo, al igual que en los estudios anteriores se decidió incluirlos en el análisis de conglomerados y observar algún grado de similitud.

Se consideraron en primer término las 19 variables aromáticas cuyos resultados se muestran en Tabla N°49.

Tabla N° 49: Contenidos de los 19 componentes volátiles expresados en mg.L⁻¹.

ORIGEN	(E)-2-Hexenol	Hexanol	Cineol	Guayacol	2-Isopropil-3-metoxipirazina
VINOS	0.015025	0.307125	0.006575	0.021125	0.177725
PRUINA	0.0004	0.0697	0.001033	nd	nd
SUELOS JARILLAS	6.15	4.0875	6.5075	12.1625	0.015
SUELOS VIÑEDOS	5.725	6.945	3.565	1.11125	0.0525
RAÍCES JARILLAS	nd	nd	0.0945	0.2808	0.9057
HOJAS JARILLAS	0.389	1.692	0.046	0.271	0.531
FLORES	nd	3.2983	0.7095	3.8084	13.3651
POLEN Y FRUTOS	nd	nd	nd	0.1234	0.7436

ORIGEN	Mentol	4-Terpineol	α -Terpineol	2-Isobutil-3-metoxipirazina	(R)-Mirtenol
VINOS	0.005375	0.0769	0.0085	nd	0.01305
PRUINA	0.0008333	nd	nd	nd	nd
SUELOS JARILLAS	nd	nd	2.3	0.055	7.15
SUELOS VIÑEDOS	nd	nd	nd	0.0625	11.1375
RAÍCES JARILLAS	0.0674	nd	0.1598	nd	0.2574
HOJAS JARILLAS	0.008	0.076	nd	nd	nd
FLORES	0.608	nd	5.4741	1.086	3.04
POLEN Y FRUTOS	0.1822	0.1233	nd	nd	nd

ORIGEN	Nerol	p-Anisaldehído	trans- Anetol	Timol	Carvacrol
VINOS	0.0041775	0.1057025	0.02491	0.00343	0.035765
PRUINA	nd	0.0081667	0.297467	0.012633333	0.006967
SUELOS JARILLAS	nd	10.25	18.43188	9.0925	13.0525
SUELOS VIÑEDOS	nd	0.905	4.05375	11.525	4.3175
RAÍCES JARILLAS	0.1799	2.2835	nd	0.0956	0.7868
HOJAS JARILLAS	nd	0.03	0.13	0.2	0.073
FLORES	nd	8.69	17.6436	nd	3.5656
POLEN Y FRUTOS	3.63	nd	0.362	0.5388	0.165

ORIGEN	Eugenol	Isoeugenol	(R)-Nerolidol	(S)-Nerolidol
VINOS	0.01497	0.006755	0.001998	0.0044275
PRUINA	0.0136667	0.0356667	0.054067	0.0025
SUELOS JARILLAS	2.575	1.35	13.25	13.0666675
SUELOS VIÑEDOS	0.865	1.4125	34.18	16.53
RAÍCES JARILLAS	0.1219	1.486	0.576	0.22
HOJAS JARILLAS	1.254	0.081	0.084	4
FLORES	39.98	3.6228	1.529	0.4057
POLEN Y FRUTOS	11.7942	2.6689	0.497	0.3032

Se muestra a continuación la salida del paquete estadístico Stat Graphics Centurión XV (Tabla N° 50):

Programación de la Aglomeración

Método de Conglomeración: Ward.

Métrica de Distancia: Euclidiana Cuadrada.

Tabla N° 50: Programa de conglomerados y las distancias.

<i>Etapa</i>	<i>Conglomerado 1 Combinado</i>	<i>Conglomerado 2 Combinado</i>	<i>Distancia</i>	<i>Etapa Previa Conglomerado 1</i>
1	1	6	0.349428	0
2	2	5	1.20951	0
3	1	2	4.19284	1
4	1	8	16.316	3
5	3	4	29.9367	0
6	3	7	73.7352	5
7	1	3	133.0	4

La programación de aglomeración muestra cuáles observaciones se combinaron en cada etapa del proceso de conglomeración. Por ejemplo, en la primera etapa, se combinaron observación 1 con observación 6. La distancia entre los grupos, una vez combinado, fue 0.349428.

Los resultados del análisis de conglomerados se muestran en Figura 52.

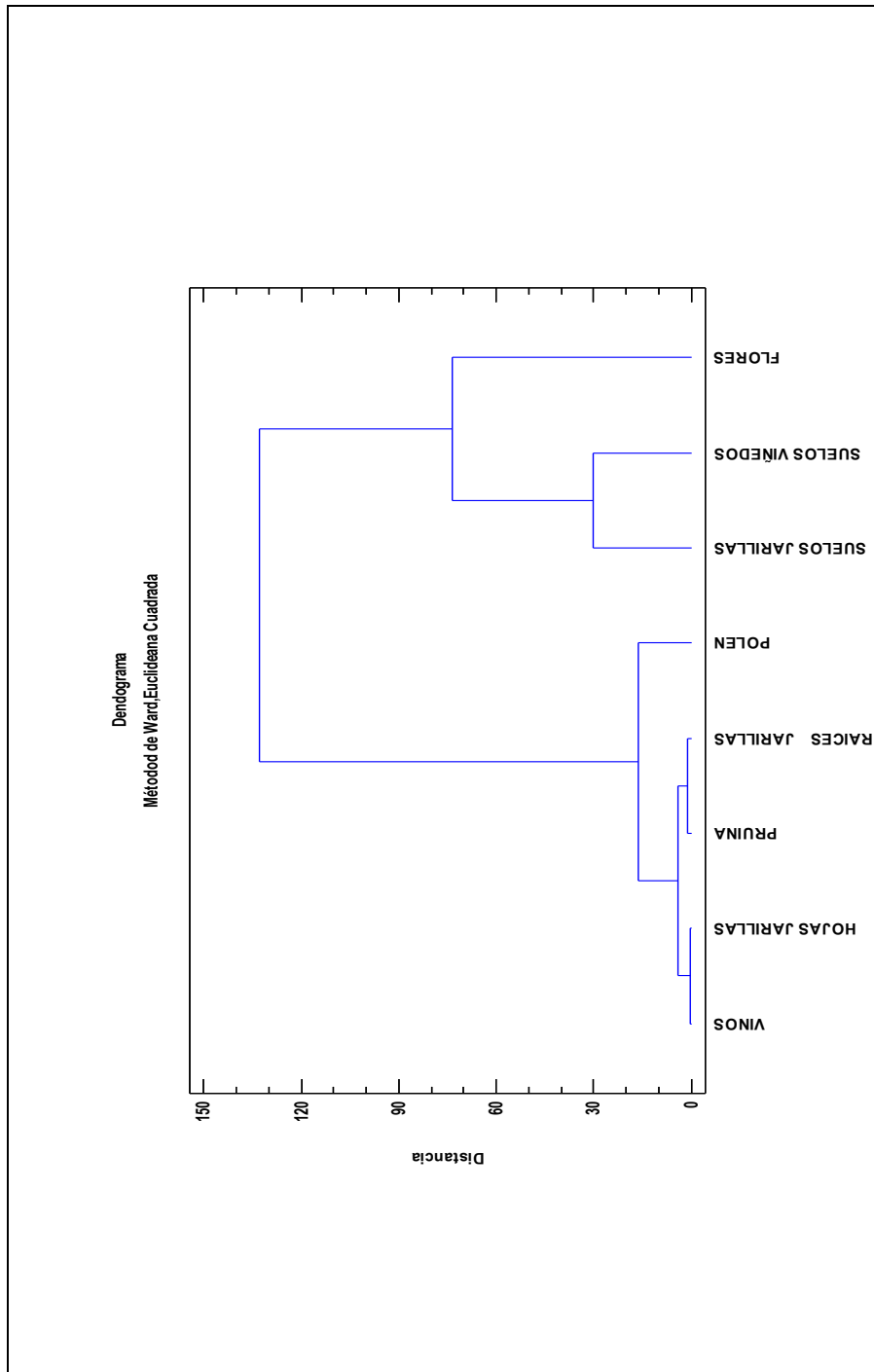


Figura 52: Análisis de conglomerados para 19 componentes volátiles y su relación con vinos, pruina y hojas, raíces, polen y flores de jarillas.

El grado de asociación por distancia lo forman los vinos con las hojas de jarillas.

Mediante el análisis efectuado se forman dos conglomerados diferentes: el más alejado está formado por los suelos de viñedos influenciados por las flores y menos sobre suelos de jarillas.

El siguiente conglomerado está formado por el polen que se relaciona con dos conglomerados relacionados entre sí, vinos con hojas de jarillas y pruinas con raíces de jarillas.

La relación entre pruina y raíces de jarillas se fundamenta en que se compartieron los compuestos (E)-2-Hexenol, Hexanol, Cineol, Mentol, p-Anisaldehído, trans- Anetol, Timol, Carvacrol, Eugenol, Isoeugenol, (R)-Nerolidol y (S)-Nerolidol.

La relación entre vinos y hojas se manifiesta por la relación entre (E)-2-Hexenol, Hexanol, Cineol, Guayacol, 2-Isopropil-3-metoxipirazina, Mentol, 4-Terpineol, p-Anisaldehído, trans- Anetol, Timol, Carvacrol, Eugenol, Isoeugenol, (R)-Nerolidol y (S)- Nerolidol.

El polen se relacionó con vinos, pruinas, hojas y raíces de jarillas a través de Mentol, trans-Anetol, Timol, Carvacrol, Eugenol, Isoeugenol, (R)-Nerolidol y (S)-Nerolidol.

El conglomerado más lejano está formado por las flores de la jarilla y los suelos de viñedos y suelos de jarillas se relacionan con las flores mediante Hexanol, Cineol, Guayacol, 2-Isopropil-3-metoxipirazina, 2-Isobutil-3-metoxipirazina, (R)-Mirtenol, p-Anisaldehído, trans- Anetol, Carvacrol, Eugenol, Isoeugenol, (R)-Nerolidol y (S)-Nerolidol.

III.8.2. Análisis de conglomerados para 5 componentes volátiles

Tomando en cuenta los 5 compuestos volátiles relacionados con jarillas y aplicando el análisis de conglomerados con los mismos requisitos que en el

estudio anterior se obtuvieron los siguientes resultados del programa de aglomeración que figura en Tabla N° 51.

Tabla N° 51: Programa de aglomeración. Método de Ward.

<i>Etapa</i>	<i>Conglomerado 1 Combinado</i>	<i>Conglomerado 2 Combinado</i>	<i>Distancia</i>	<i>Etapa Previa Conglomerado 1</i>
1	1	2	0.00108815	0
2	1	6	0.00265793	1
3	1	5	0.300173	2
4	1	8	0.794276	3
5	1	4	6.49313	4
6	3	7	14.7559	0
7	1	3	35.0	5

La programación de aglomeración muestra cuáles observaciones se combinaron en cada etapa del proceso de conglomeración. Por ejemplo, en la primera etapa, se combinaron observación 1 con observación 2. La distancia entre los grupos, una vez combinado, fue 0.00108815.

Los más relacionados resultaron ser los vinos con las pruinas y estos se encadenan con hojas, raíces de jarillas, polen y los suelos de viñedos. Menor importancia tiene la asociación entre suelos de jarillas y flores.

Se formaron claramente dos conglomerados: el primero relaciona las flores con los suelos de jarillas y el segundo está formado por un encadenamiento entre suelos de viñedos, polen sobre raíces, hojas, pruina y vinos.

En figura 53 se visualiza dos conglomerados, en el más lejano se relacionan las flores con los suelos de las jarillas a través de p-Anisaldehído, trans-Anetol, y Carvacrol.

Los suelos de viñedos se relacionan escalonadamente con polen, raíces, hojas de jarillas y pruina y vinos a través del trans-Anetol, Timol y Carvacrol.

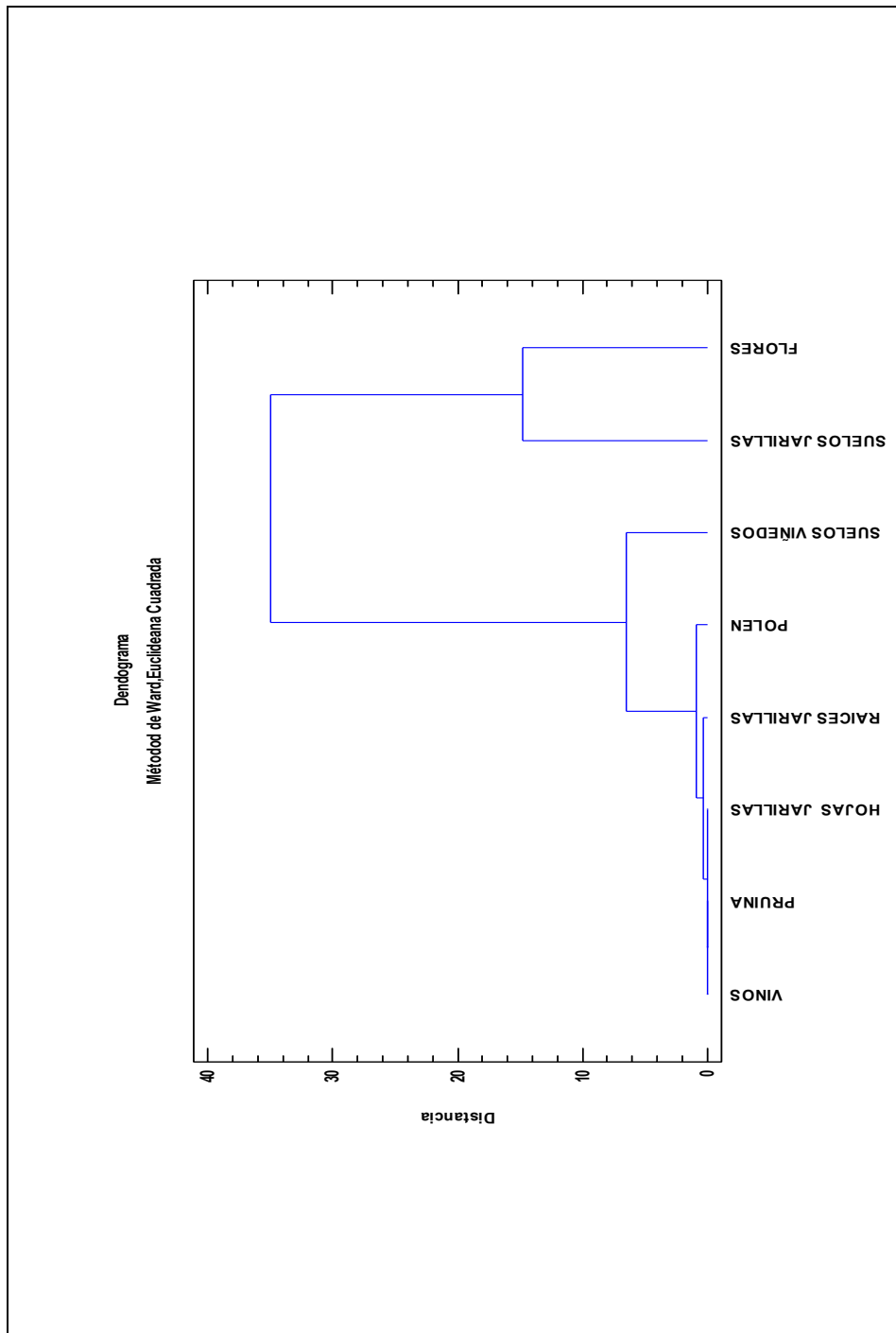


Figura 53: Dendrograma de 5 componentes volátiles.

III.8.3. Conclusión parcial

Mediante el estudio de conglomerados se observó una relación jerárquica entre las jarillas, los viñedos, las pruinas y los vinos en cuanto a la composición y abundancia relativas de compuestos aromáticos presentes en todos ellos, existiendo además, una fuerte relación entre los compuestos hallados en vinos y pruinas con las hojas, raíces y polen de jarillas llegando a los viñedos a través del polen y sus frutos para ser luego absorbidos por raíces de las vides y también por adsorción sobre las pruinas para llegar finalmente a los vinos.

Este estudio confirmaría que los compuestos volátiles de las jarillas llegan a los viñedos a través del polen y sus frutos para ser luego absorbidos por raíces de las vides y también por adsorción sobre las pruinas para llegar finalmente a los vinos.

CAPÍTULO IV

IV. Conclusiones finales y discusión

En la presente tesis se logró optimizar un método de extracción y concentración en condiciones experimentales de máxima recuperación.

Se encontraron las condiciones óptimas cromatográficas para la separación de 73 componentes volátiles que forman parte de los aromas del vino. Los porcentajes de recuperación de todos los estándares, incluyendo el estándar interno, resultaron entre 87 y 100%, siendo altamente reproducibles para cada una de las sustancias en estudio, y con un coeficiente de variación (CV%) inferior al 8%.

Los resultados obtenidos demostraron que también es posible extraer, reproduciblemente y con alto nivel de certidumbre, el contenido de sustancias químicas odorantes presentes en muestras de vinos varietales empleando el método analítico evaluado y optimizado.

La importancia de este método optimizado, radica en que se ha podido abarcar componentes odorantes relacionados con:

- a) Fases pre-fermentativas de la uva (prensado, descobajado).
- b) Fase fermentativa y representantes de tipicidad varietal.
- c) Fase post-fermentativa y de guarda.

Y otros compuestos pueden encontrarse en los vinos en altas concentraciones transformándose en un defecto de los mismos.

Por tanto, mediante el presente método se puede analizar los componentes volátiles presentes en los vinos, no solo para identificar los compuestos

característicos de las variedades, sino también para identificar posibles prácticas enológicas defectuosas que le confieren a los vinos aromas desagradables interfiriendo con su calidad y aptitud para el consumo.

Se logró obtener un banco de vinos blancos de variedad y procedencia indudable, mediante identificación de la variedad de uva por ampelografía. El número total de muestras provenientes de fincas o áreas de producción muestreadas fueron de 37 fincas para variedades blancas que resultaron ser proporcionales al total de la superficie implantada en toda la República Argentina.

Respecto de la clasificación varietal y predicción de muestras de vinos blancos (Torrontés riojano, Chardonnay y Sauvignon blanc) y su correspondencia con la variedad indicada en sus etiquetas, se encontró que de los 73 compuestos volátiles, se obtuvieron 31 variables con capacidad de predicción o 35 si se consideran los aromas individualmente. Estos fueron: Maleato de dietilo, Dodecanol, (R)-(+)-Limoneno, Cineol, Citronelol, dos isómeros de Citral, Acetato de butilo, Acetato de isobutilo, α - Ionona, α - Pineno, Dipenteno, Alcohol bencílico, Carvacrol, Damascenona, dos isómeros de δ -Dodecanolactona, δ -Undecanolactona, 2-Isobutil-3-metoxi-pirazina, 2-Isopropil-3-metoxipirazina, γ -Butirolactona, γ -Decadodelactona, γ -Terpineno, Geraniol, Acetato de linalilo, Hexanol, Linalol, Heptanoato de etilo, p-Anisaldehído, trans- Anetol, dos isómeros de Wiskeylactona, (Z)-Cinamaldehído, y (Z)-Óxido de limoneno.

En cuanto a la interpretación de los compuestos volátiles que separaron variedades se pudo comprobar que compuestos tales como Linalol, Geraniol, Damascenona, (R)-(+)-Limoneno, Citral, Cineol, 2-Isobutil-3-metoxi-pirazina, 2-Isopropil-3-metoxipirazina y γ -Terpineno fueron considerados descriptores de variedad ya que superan el umbral de olfacción. El resto de las variables se encontraron por debajo de su umbral de percepción sensorial y se desconoce el grado de incidencia sobre el aroma global de los vinos. Sin embargo separaron, clasificaron y predijeron variedades.

También hay que destacar que, en el caso de la variedad *cv.* Sauvignon Blanc, los aromas descriptivos o aromas impactos característicos de la variedad el 4-Mercapto- 4-metil- 2-pentanona (4MMP) ,3-Mercaptohexanol (3MH) ,3-Mercaptohexil Acetato (Ac3MH) ,2-Metil-3-furantiol (2MFT), Bencenometanotiol (BMT), Furfurilmercaptano (FFT), que sensorialmente recuerdan aromas a ruda, tomate recién cortado u orina de gato, no forman parte de los 73 componentes analizados. Sin embargo, la variedad es correctamente separada y clasificada. Esto corrobora que, en la conformación de los aromas de un vino, además de los aromas descriptores de variedad o aromas de alto impacto, existen aromas de base que no superan su umbral de detección pero forman parte de la ecuación de aromas clasificadores.

Según el análisis estadístico discriminante, el 100 % de las muestras de vinos microvinificados clasificaron correctamente según la hipótesis planteada respecto a la variedad de origen.

De las muestras de vinos comerciales el 90 % clasificaron correctamente según la variedad declarada en sus etiquetas. Las muestras comerciales que no clasificaron correctamente fueron sometidas a análisis sensorial, de las cuales el 6% no pudieron ser clasificadas según la variedad declarada en sus etiquetas y el 4 % restante presentaron resultados disímiles.

Por tanto, se concluye que es posible predecir la autenticidad de la procedencia varietal declarada en las etiquetas de vinos blancos comerciales independientemente de su calidad, mediante el análisis del perfil aromático, por cromatografía gaseosa y contrastación estadística mediante análisis discriminante con un banco de vinos de variedad indudable.

Toma importancia este estudio, ya que para los vinos comerciales, procedentes de uvas blancas, no existe un sistema analítico que posibilite la diferenciación, clasificación y predicción objetiva.

Por ende, mediante el análisis cromatográfico y estadístico discriminante, se otorga una herramienta objetiva al Estado Nacional a través de su organismo de control y fiscalización (INV) para:

- Determinar la correspondencia con la variedad declarada en las etiquetas de los vinos.
- Correspondencia con las declaraciones juradas de los enólogos.
- Defensa de las exportaciones ante las barreras paraarancelarias.
- Proteger las transacciones de los productores de uvas ante los elaboradores de vinos.

Respecto del estudio para establecer la posible clasificación y predicción del origen geográfico de los vinos se trabajó con 4 grandes zonas geográficas de la República Argentina en la Provincia de Mendoza y en la Provincia de la Rioja alejadas por aproximadamente 1000 km de distancia. Las 4 zonas fueron Provincia de La Rioja departamentos de Chilecito (Vichigasta, Malligasta) y Villa Unión y Provincia de Mendoza dividida en 3 áreas: Zona Mendoza (departamentos de Luján, Maipú zona de Vistalba), Valle de Uco (departamento de Tunuyán) y Zona Este (departamentos de San Martín y Rivadavia).

Mediante análisis discriminante se determinó que 19 componentes que tienen capacidad de diferenciación geográfica: α - Terpineol, Carvacrol, Cineol, 4-Terpineol, 2-Isobutil-3-metoxipirazina, 2-Isopropil-3-metoxipirazina, Eugenol, (E)-2-Hexenol, Hexanol, Guayacol, Isoeugenol, Mentol, Nerol, p- Anisaldehído, (R)-Mirtenol, (R)-Nerolidol, (S)-Nerolidol, trans -Anetol y Timol.

En principio, se obtuvo una discriminación de las 4 zonas geográficas con un porcentaje de aproximadamente 89% por lo que, de acuerdo con la hipótesis nula, la clasificación debiera ser rechazada. Sin embargo en el gráfico de salida de funciones discriminantes se observó que la zona de la Rioja se encuentra muy alejada de las zonas de Mendoza. A través de la validación cruzada, se logró

clasificar y predecir únicamente los vinos procedentes de La Rioja, logrando separar éstas dos zonas geográficamente muy alejadas, aunque el sistema de predicción para muestras desconocidas no sea confiable para las áreas de Mendoza.

Mediante el análisis discriminante se comprobó que los vinos pueden ser diferenciados por provincias, con resultados excelentes en la predicción de nuevas muestras de vinos de la Provincia de La Rioja y con el mismo sistema analítico y estadístico aplicado a la Provincia de Mendoza se discriminó 3 áreas geográficas de la provincia de Mendoza (agrupados en Zona Mendoza, Valle de Uco y Zona Este) con el 100 % de vinos de referencia correctamente clasificados.

De las 25 muestras comerciales, el 92 % predijo correctamente en concordancia con lo informado en sus etiquetas. Solo 2 muestras no clasificaron y no se pudo verificar con las bodegas porque carecían de protocolo de trazabilidad, en el cual debieran llevar registros desde su lugar de producción, elaboración y comercialización.

En consecuencia, se puede concluir que del total de las muestras comerciales que fueron etiquetadas sus procedencias geográficas y que cumplieron con dicho protocolo de trazabilidad, el sistema estadístico predijo correctamente el 100 %.

Para demostrar la influencia del “ Terroir” , es decir si los vinos de una zona en particular fueron únicos, e incapaces de ser reproducidos en otro lugar, aun cuando la variedad y técnica de elaboración se repitan con exactitud, se realizaron estudios individuales sobre las variedades (Torrontés riojano, Chardonnay y Sauvignon blanc) implantadas en la provincia de Mendoza (Zona Este, Valle de Uco) y en La Rioja utilizando la misma metodología analítica y estadística con los 19 compuestos volátiles utilizados en el estudio anterior.

Se complementó dicho estudio con el cálculo del OAV, para los 19 componentes en las 3 variedades de vino, para determinar si superan el umbral de olfacción o sólo tienen capacidad de discriminación.

Respecto del estudio del OAV según variedad y origen geográfico se concluye que los compuestos trans- Anetol, p-Anisaldehído, Eugenol, Guayacol, Timol y Cineol, en variedad Torrontés riojanos y particularmente los vinos de origen La Rioja superan el valor de aroma.

En variedad Chardonnay solo superan el OAV el p- Anisaldehído, Hexanol, trans- Anetol y 2-Isobutil-3-metoxipirazina presentando mayor intensidad los vinos provenientes de la Provincia de Mendoza.

En variedad Sauvignon blanc los compuestos Hexanol, trans-Anetol, Eugenol, Guayacol, 2-Isobutil-3-metoxipirazina y 2-Isopropil-3-metoxipirazina superan el OAV sobre todo en los vinos provenientes de Mendoza.

El resto de las variables, que no superan el OAV, solo contribuyen en la conformación del “Terroir”.

Se concluye que, dentro del mismo cultivar, se pudieron obtener diferentes expresiones aromáticas de acuerdo con el “Terroir” de procedencia.

Se concluye que los compuestos volátiles que conforman un “Terroir” tienen una influencia determinante en la tipicidad de los vinos, ya sea por aromas que pueden o no ser percibidos, aun cuando la variedad cultivada sea la misma.

Mediante este estudio se posibilita la obtención de un sistema analítico y estadístico confiables para la aplicación de la Ley de Denominación de Origen, en sus artículos referidos a Indicaciones de Procedencia (IP), Indicaciones Geográficas (IG) y Denominación de Origen Controlada (DOC). Para esta ley solo se justificarán las IP, IG y DOC cuando las características del producto sean atribuibles a su origen geográfico. La misma exige poder avalar analíticamente el

origen geográfico de los vinos y no existía hasta la fecha un sistema analítico confiable.

La ley 25163 establece en su Capítulo III, artículo 4 qué se entiende por Indicación Geográfica (IG): “el nombre que identifica un producto originario de una región, una localidad o un área de producción delimitada del territorio nacional no mayor que superficie de una provincia o de una zona interprovincial ya reconocida, la IG sólo se justificará cuando determinada calidad y las características del producto sea atribuible fundamentalmente su origen geográfico”.

Mediante la aplicación del sistema analítico y estadístico de clasificación y predicción, aquí presentado, se logró la obtención de una herramienta objetiva, para la aplicación de las Indicaciones Geográficas de los vinos blancos ya que se logró diferenciar vinos provenientes de dos provincias y de 3 áreas geográficas de la Provincia de Mendoza.

En el Capítulo IV, artículo 13, de la misma ley dice que: “Denominación de Origen Controlada (DOC) es el nombre que identifica un producto originario de una región, de una localidad o de área de producción delimitada del territorio nacional, cuyas cualidades o características particulares se deben exclusiva o esencialmente al medio geográfico, abarcando los factores naturales y los factores humanos. La misma exige poder avalar analíticamente el origen geográfico de los vinos”.

En cada una de las variedades en estudio, se logró identificar compuestos que superaron su OAV, los cuales influyen directamente en la tipicidad de los vinos de acuerdo a su origen geográfico esencialmente.

Los compuestos trans-Anetol, p-Anisaldehído, Eugenol, Guayacol, Timol, Cineol, Hexanol, Eugenol y Guayacol superaron su OAV, es decir contribuyen con la percepción global de los aromas de los vinos y en su tipificación geográfica. El resto de los compuestos, en teoría, solo han contribuido a la conformación del “Terroir”.

Por tanto se concluye que los compuestos volátiles que diferenciaron zonas geográficas intervienen de manera directa en el impacto odorífero de los vinos como marcadores de áreas geográficas.

En el caso particular del Torrontés riojano, variedad blanca emblemática argentina, los vinos procedentes de La Rioja se caracterizan comercialmente por ser vinos de singular aromaticidad. En el marco de este estudio y a través de un estudio descriptivo de las concentraciones halladas y su relación de OAV, se comprobó que destacan ampliamente por sobre los vinos Torrontés provenientes de otras comarcas.

Cabe destacar que en estos estudios se trabajó con los vinos microvinificados y con los comerciales de diferentes calidades, que clasificaron correctamente. El objetivo fue minimizar el resto de las variables que influyen en la conformación del “Terroir” tales como altitud, clima, suelo, exposición solar, prácticas vitícolas y prácticas enológicas.

De los 19 componentes, el trans- Anetol, p-Anisaldehído, Timol, Carvacrol y Mentol, no tienen registradas rutas metabólicas, por lo que se puede suponer que provendrían de fuentes externas, entre las cuales y como se ha planteado en la hipótesis podrían provenir de la flora arbustiva de las áreas geográficas vitivinícolas caracterizadas por presentar jarillales en diferentes abundancias.

Se logró identificar y cuantificar esos 5 componentes, que no tienen ruta metabólica en vides, en las diferentes partes de la jarilla.

Los 5 componentes trans- Anetol, p-Anisaldehído, Timol, Carvacrol y Mentol implicados en la diferenciación geográficas fueron encontrados en las diferentes partes de las jarillas en altas concentraciones superando ampliamente el valor de OAV, es decir los 5 componentes tienen un alto impacto odorífero ambiental. Por tanto, fue posible demostrar que dichos compuestos lleguen a los viñedos, a las uvas y a los vinos por diferentes vías.

También se encontraron en diferentes proporciones el resto de los aromas que participaron en la diferenciación geográfica. Sin embargo, dichos compuestos volátiles provienen de mecanismos de formación a través del prensado, fermentación de las levaduras y guarda, por lo cual no fue posible determinar, en este contexto, si dichos compuestos provienen de las uvas o si existe algún grado de correlación entre ellos y los provenientes de las jarillas.

Se determinó en el estudio sobre suelos que, excepto Mentol, 4-Terpineol y Cineol, que no se encontraron en ninguno de los dos tipos de suelos, el resto de las variables que discriminaron zonas geográficas fueron encontradas tanto en suelos de jarillales como en suelos de viñedos aunque en mayor concentración en los suelos de jarillales. Lo cual, indicaría una unidad de ecosistema interactivo por el traslado a través del viento del polen y sus frutos hacia la zona geográfica de influencia. Cuantitativamente, exceptuando al Mentol, se encontraron concentraciones variables de todos los componentes que diferenciaron zonas geográficas tanto en suelos de jarillales como en suelos de viñedos. También cuantitativamente se observó una mayor concentración de los 5 componentes provenientes de jarillas en los suelos de viñedos de La Rioja respecto de los suelos de Valle de Uco, Mendoza y Zona Este, coincidiendo con la distribución de las jarillas.

Respecto de los 5 componentes relacionados con jarillas, exceptuando el Mentol, los demás compuestos se encontraron en suficiente concentración como para provocar un impacto odorífero ambiental y la posibilidad de que dichos compuestos sean absorbidos por raíces. Se pudo comprobar que algunos de los compuestos volátiles que diferenciaron zonas geográficas, fueron absorbidos a través de las raíces de las vides con una permanencia relativa en las partes verdes de las plantas. De los 5 compuestos provenientes de jarillas el único que no presentó absorción fue el Timol y escasamente lo hizo el Mentol.

Se comprobó la existencia en la pruina de las bayas, aunque en diferentes concentraciones, los 5 compuestos, coincidiendo sus concentraciones con la

mayor densidad arbustiva en la provincia de La Rioja que en Valle de Uco y en Mendoza, excepto para el Carvacrol que se encontró en mayor proporción en Valle de Uco. Respecto del Timol, fue el único compuesto que no fue absorbido por raíces, pero sí fue encontrado en las pruinas de las zonas con mayor abundancia de jarillas. Mientras que el Mentol absorbió muy poco por raíces y que además no fue encontrado en los suelos, fue encontrado en la pruina de la zona de La Rioja de mayor abundancia de jarillales.

Fue posible, entonces concluir que existen componentes en la pruina de las bayas que provendrían de las jarillas por traslado de su polen y frutos, que se depositarían en ella de acuerdo a la cercanía de los viñedos a los jarillales y luego esos componentes serían incorporados al vino, actuando como marcadores geográficos de los mismos.

A través del análisis de conglomerados y teniendo como objetivo final demostrar una relación jerárquica entre los componentes encontrados en las jarillas y su influencia en pruina de las bayas y en vinos, se pudo relacionar los componentes volátiles y la unidad de ecosistema por la probable absorción a través de los suelos impregnados de compuestos odoríferos y por el traslado a través del viento del polen y frutos y flores de las jarillas hacia la zona geográfica de influencia.

Si se considera que la Organización Internacional para la Vid y el Vino (OIV), en su función armonizadora de las definiciones en el ámbito de la vitivinicultura, resolvió la necesidad de prevenir la confusión entre la definición descriptiva de “Terroir” y la definición jurídica de una Indicación Geográfica por lo que adoptó la siguiente definición de “Terroir” vitivinícola: “un espacio geográfico singular y delimitado sobre el cual existe un conocimiento colectivo de las interacciones entre un medio físico y biológico y las prácticas vitivinícolas que en él se aplican. Estas interacciones revelan una originalidad y confieren una reputación a un bien originario de este espacio geográfico. El “Terroir” incluye

características específicas del suelo, de la topografía, del clima, del paisaje y de la biodiversidad”.

Y si consideramos:

- ✓ Que la denominación de “Terroir”, tiene la curiosa potencia literaria de haber conferido al mundo del vino un alma, un espíritu y, sobretodo, un origen al vino.
- ✓ Que el concepto de “Terroir” siempre ha estado relacionado con la personalidad y calidad de los vinos.
- ✓ Que es la magia que en igualdad de condiciones (uvas, vinificación y envejecimiento) produzcan vinos distintos entre sí, solo se puede deber a la influencia del “Terroir”.
- ✓ Que un vino de “Terroir” es aquel que expresa de forma rotunda su origen, su clima, suelo y topografía, características que moldean los sabores y aromas de la fruta.
- ✓ Que no estaba abierta la discusión acerca de si las floras nativas de las zonas vitivinícolas interaccionan de algún modo con los viñedos, formando una unidad de ecosistema interactivo.

Entonces los estudios realizados en la presente tesis , han contribuido a concluir que el paisaje, entendido como la flora autóctona y específicamente las jarillas, integran un ”Terroir”, mediante interacciones con los viñedos a través de intercambios (dispersión tanto del polen a través del viento o la solubilidad de los componentes volátiles que se depositan en la tierra), contribuyendo junto con el resto de otras variables que definen un “Terroir”, a la obtención de vinos que sean únicos e irrepetibles aun cuando la variedad de origen fuera la misma.

IV.2. Perspectivas y/o aplicaciones futuras

Las perspectivas en cuanto a la aplicación del método analítico será su utilización en el análisis de compuestos volátiles en vinos blancos con guarda en madera, vinos rosados y tintos, como así también en espumantes, con la única salvedad que para cada uno de ellos será necesario implementar una toma de muestras de uvas y microvinificaciones que respeten las condiciones del proceso enológico característico y con las prácticas e insumos enológicos permitidos para no alterar la composición natural de los vinos.

El método analítico también podrá ser aplicado de manera descriptiva, es decir caracterizando los compuestos volátiles que tipifiquen una variedad determinada ya sea blanca, rosada y tinta.

Podrá, entonces, realizarse estudios comparativos analíticos y sensoriales para comprobar si existe un grado de correlación entre ambos.

Se podrá experimentar sobre la mezcla de variedades tanto blancas como tintas hasta el 15% permitido para ser considerado monovarietal y verificar que no haya cambios en la composición volátil o si por el contrario el 15% estipulado cambian las características de los componentes volátiles.

Se realizará el estudio sobre vinos tintos y se comprobará si los 19 componentes que diferenciaron vinos blancos pueden ser utilizados y aplicados estadísticamente en monovarietales tintos.

Se deberá ampliar la base de datos a zonas geográficas más pequeñas a los fines de la aplicación de la ley de Indicación Geográfica y Denominación de Origen Controlada, tanto para vinos blancos como para tintos.

Se podrá utilizar el análisis de los 73 componentes volátiles en la aprobación o no de una nueva práctica enológica o de un nuevo insumo enológico, que tienen como consigna actual no variar la composición y proporción natural de los componentes del vino.

Se podrán realizar investigaciones acerca de la evolución de los compuestos volátiles con guarda de cualquier naturaleza, es decir guarda en tanques, botellas o maderas autorizadas.

RESUMEN

A medida que avanzan los conocimientos y la competencia en el mercado internacional de vinos, aumentan las exigencias en cuanto a la certificación de la calidad de los mismos. En la actualidad, a nivel internacional no solo se exige que el vino sea elaborado exclusivamente a partir del jugo de uva fermentado, sino que se incluye dentro de esta exigencia los conceptos de certificación varietal y certificación del origen geográfico y cobra mayor importancia determinar si el “Terroir” de los vinos le otorga características especiales que los distinga de otros vinos del mismo cultivar provenientes de otras zonas geográficas.

Por estas razones es necesario establecer procedimientos analíticos de clasificación, diferenciación varietal y geográfica, no solo para la defensa de las exportaciones sino también para proteger las transacciones de los productores de uvas ante los elaboradores de vinos.

En la presente tesis se logró optimizar un método de extracción, concentración y cuantificación mediante cromatografía gaseosa, de 73 componentes volátiles que forman parte de los aromas del vino.

La caracterización analítica del perfil aromático de los vinos permitió determinar no solo componentes volátiles mayoritarios que inciden directamente sobre la percepción de los aromas de los vinos sino aquellos que se encuentran por debajo del umbral de percepción y que inciden en la percepción global de los aromas del vino diferenciándolos no solo en cuanto a su pertenencia varietal, sino también a su procedencia geográfica.

Para obtener un sistema de clasificación varietal y de procedencia geográfica de los vinos blancos se trabajó sobre muestras de vino microvinificados en idénticas condiciones de maceración en frío y fermentación alcohólica de uvas provenientes de cepajes Chardonnay, Sauvignon blanc, Cereza y Torrontés riojano, de las zonas geográficas Mendoza, Valle de Uco, Zona Este, y La Rioja para la construcción del banco de datos de vinos de variedad y origen indudable.

Se contrastaron con 25 muestras comerciales de diferentes variedades y zonas geográficas referidas en sus etiquetas.

Mediante análisis estadístico discriminante se logró la clasificación varietal y predicción de muestras de vinos blancos comerciales y su correspondencia con la variedad indicada en sus etiquetas. Las muestras microvinificadas clasificaron el 100 % y de las muestras de vinos comerciales, el 90 % clasificaron correctamente según la variedad declarada en sus etiquetas.

Respecto del estudio para establecer la posible clasificación y predicción del origen geográfico, mediante análisis discriminante se comprobó que los vinos pudieron ser diferenciados entre las provincias de Mendoza y La Rioja. Dentro de la Provincia de Mendoza se diferenciaron 3 áreas geográficas (agrupados en Zona Mendoza, Valle de Uco y Zona Este) con el 100 % de vinos de referencia correctamente clasificados.

Para demostrar la influencia del “Terroir”, es decir si los vinos de una zona en particular fueron únicos, e incapaces de ser reproducidos en otro lugar, aun cuando la variedad y técnica de elaboración se repitan con exactitud, se realizaron estudios individuales sobre las variedades (Torrontés riojano, Chardonnay y Sauvignon blanc) implantadas en la provincia de Mendoza (Zona Este, Valle de Uco) y en La Rioja utilizando la misma metodología analítica y estadística, obteniendo como resultado que 19 componentes volátiles, que conforman un “Terroir”, tienen una influencia determinante en la tipicidad de los vinos, a través de aromas que pueden o no ser percibidos aun cuando la variedad cultivada sea la misma.

Mediante este estudio se posibilita la obtención de un sistema analítico y estadístico confiable para la aplicación de la ley de Denominación de Origen, en sus artículos referidos a Indicaciones de Procedencia (IP), Indicaciones Geográficas (IG) y Denominación de Origen Controlada (DOC).

Como consecuencia del estudio anterior, se encontraron en vinos cinco componentes: trans-Anetol, p-Anisaldehído, Timol, Carvacrol y Mentol, que no tienen registradas rutas metabólicas en vinos y se los relacionó con la flora autóctona como fuente externa de procedencia. Los mismos fueron encontrados en las diferentes partes de las jarillas en altas concentraciones superando ampliamente el OAV, es decir, tienen un alto impacto odorífero ambiental.

Se pudo comprobar que algunos de los compuestos volátiles que diferenciaron zonas geográficas fueron absorbidos a través de las raíces de las vides con una permanencia disímil durante 4 semanas en las partes verdes de las plantas.

Se verificó la existencia en la pruina de las bayas, aunque en diferentes concentraciones, de los 5 compuestos, coincidiendo sus abundancias relativas a la mayor densidad arbustiva de las jarillas.

Por medio del estudio de conglomerados se observó una relación jerárquica entre las jarillas, los viñedos, las pruinas y los vinos en cuanto a la composición y concentración de compuestos aromáticos presentes en todos ellos, existiendo además, una fuerte relación entre los compuestos hallados en vinos y pruinas con las hojas, raíces y polen de jarillas llegando a los viñedos a través del polen y sus frutos para ser luego absorbidos por raíces de las vides y también por adsorción sobre las pruinas para llegar finalmente a los vinos.

Por lo que se concluye que existe una unidad de ecosistema interactivo por el traslado a través del viento del polen y sus frutos hacia la zona geográfica de influencia.

Finalmente se concluye que el paisaje, entendido en este trabajo como la flora autóctona y específicamente las jarillas, integran un "Terroir", mediante interacciones con los viñedos a través de intercambios, contribuyendo junto con el resto de otras variables que definen un "Terroir", a la obtención de vinos que sean únicos e irrepetibles aun cuando la variedad de origen sea la misma.

Bibliografía:

1. Ley General de Vinos Nº 14.878 y resoluciones complementarias. (1959).
2. Resolución OIV/VITI 333/2010. <http://www.oiv.int/oiv/files/3%20-%20Resolutions/ES/2010/OIV-VITI%20333-2010.pdf>
3. Van Leeuwen, C., Seguin, G.: The concept of Terroir in viticulture. *Journal of Wine Research*. 17 (1): 1 – 10. (2006).
4. Priilaid, D.A.: The Placebo of Place: Terroir Effects in the Blind and Sighted Quality Assessments of South African Varietal Wines. *Journal of Wine Research*. 18 (2): 87 – 106. (2007).
5. Vilanova, M., Zamuz, S., Vilariño, F., Sieiro, C.: Effect of Terroir on the volatiles of *Vitis vinífera* cv. Albariño. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 87 (7): 1252 – 1256. (2007).
6. Morrot, G., Brochet, F.: Ce que le nez peut dire. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*. 33: 15-18. (1999).
7. Van Leeuwen, C., Friant, Ph.: The influence of climate, soil and cultivar on Terroir. *American Journal of Enology and Viticulture*. 55 (3): 207-217. (2004).
8. Van Leeuwen, C., Friant, Ph.: Hierarchy of the role of climate, soil and cultivar in Terroir effect can largely be explained by vine water status. *Proceedings of the Vth International Congress on Viticulture. Terroir Zoning, Cape Town, South Africa*. 15-19 (2004).
9. Van Leeuwen, C. and Seguin, G.: The concept of Terroir in viticulture. *Journal of Wine Research*. 17: 1-10. (2006).
10. Goldner, M.C.: Caracterización sensorial y fisicoquímica de vinos Chardonnay y Malbec de distintas regiones vitivinícolas argentinas. Tesis doctoral. Facultad de Farmacia y Bioquímica. Universidad Nacional de Buenos Aires. (2008).
11. Aruani, A., Quini, C., Murgo, M., Ortiz, H., Prieto, S., Videla, R.: Regional Sensory Profiles of Argentinean Commercial Malbec Wines. *Proceedings of the 34th World Congress of Vine and Wine, Porto, Portugal*. (2011).
12. Norma ISO 3591. Sensory analysis. Apparatus Wine Tasting Glass. (1977).
13. Baumes, R., Cordonnier, R., Nitz, S., Drawert, F.: Identification and determination of volatile constituents in wines from different wine cultivars. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 37: 927-943. (1986).

14. Escudero, A., San Juan, F., L., Cacho, J., Ferreira, V.: Modeling Quality of Premium Spanish Red Wines from Gas Chromatography–Olfactometry Data. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 57 (16): 7490–7498. (2009).
15. Luykx, D.M.A.M., van Ruth, S.M.: An overview of analytical methods for determining the geographical origin of food products. *Food Chemistry*. (107): 897–911. (2008).
16. Togores, J.H. *Tratado de Enología*, España; Mundi-Prensa Libros, Volumen I y II (2003).
17. Dubois, P.: Les arômes des vins et leurs défauts. *Revue Française d’Oenologie*. (145):27-39; y (146): 39-50. (1994).
18. Du Plessis, C.S.: Influence de la température d’elaboration et de conservation sur les caractéristiques physico-chimiques et organoleptiques des vins. *Bull. OIV*. (624):105-115. (1983).
19. Schlosser J., Reynolds A.G, King M., Cliff M.: Canadian Terroir: sensory characterization of Chardonnay in the Niagara peninsula. *Food Research International*. (38):11–18.(2005)
20. http://www.fondovitivinicola.com.ar/files/la_cultura_de_la_vid_y_el_vino/capitulo02.pdf
21. “Vitivinicultura Argentina. Breve Cronología” *Boletín Electrónico Cepas Nuevas N° 14*. 21.<http://www.acovi.com.ar/bolelectr0609/>. (2009)
22. http://www.inv.gov.ar/vitiv_arg.php
23. <http://www.inv.gov.ar/PDF/PlanEstrategicoINV.pdf>
24. Corporación Vitivinícola Argentina COVIAR. Ley 25.849. (2003).
25. <http://www.inv.gov.ar/pevi.php>
26. <http://www.inv.gov.ar>
27. http://www.wto.org/spanish/tratop_s/tpr_s/s210-00_s.doc
28. Ley N°25.163 de Denominación de Origen y resoluciones complementarias. (1999).
29. <http://www.inv.gov.ar/PDF/ResolucionesC/2004/ResolucionC20-2004.pdf>
30. <http://www.inv.gov.ar/PDF/ResolucionesC/2006/ResolucionC23-2006.pdf>
31. Guth, H.: Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (45):3027-3032. (1997).
32. Kotseridis, Y., Baumes, R., Skouroumounis, G.: Synthesis of labelled [2H4] betadamasconone, [2H2]2-methoxy-3-isobutylpyrazine, [2H3] alpha ionone, [2H3]

- ionone, for quantification in grapes, juices and wines. *Journal of Chromatography A* (824): 71-78. (1998b).
33. Loscos, N., Hernandez-Orte, P., Cacho, J. F., & Ferreira, V.: Release and formation of varietal aroma compounds during alcoholic fermentation from non floral grape odorless flavor precursor's fractions. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. (55): 6674–6684. (2007).
 34. Díaz-Maroto, M. C., Guchu, E., Castro-Vazquez, L., de Torres, C., & Pérez-Coello, M. S.: Aroma-active compounds of American, French, Hungarian and Russian oak woods, studied by GC–MS and GC–O. *Flavour and Fragrance Journal*. 23 (2):93–98. (2008).
 35. Liu, I., Cozzolino, D., Cynkar, W.U., Gishen, M., Colby C.B.: Geographic classification of Spanish and Australian tempranillo red wines by visible and near-infrared spectroscopy combined with multivariate analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (54): 6754-6759. (2006).
 36. Bevin, C.J., Damberg, R.G., Fergusson, A.J., Cozzolino, D.: Varietal discrimination of Australian wines by means of mid-infrared spectroscopy and multivariate analysis. *Analytica Chimica Acta* Volume 621: 19-23. (2008).
 37. Kaoru A., Akemi Y.: The Determination Technique of the Geographic Origin of Welsh Onions by Mineral Composition and Perspectives for the Future. *Japan Agricultural Research Quarterly*. 40 (4): 333 – 339. (2006).
 38. Anderson, K. A.: Determining the geographic origin of potatoes with trace metal analysis using statistical and neural network classifiers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (47): 1568–1575. (1999).
 39. Hanne K, Borge H., Frithjof N., Einar R.: Classification of French red wines according to their geographical origin by the use of multivariate analyses. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. (79):107-115 (1999).
 40. Ferreira, V.; López, R.; Cacho, J.F.: Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. (80): 1659-1667. (2000).
 41. V. Ferreira, N. Ortín, A. Escudero, R. López, and J. Cacho.: Chemical characterization of the aroma of Grenache rosé wines. Aroma Extract Dilution Analysis, quantitative determination and sensory reconstitution studies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (50): 4048–54. (2002).

42. Marais, J.: Principaux Monotérpenols Odorants du Cépage Muscatés. *South African Journal for Enology and Viticulture*. (4): 49-58. (1983).
43. Stevens, K. L., Bomben, J. L., Mc Fadden, W. H.: Volatiles from grapes. *Vitis vinífera* (Linn) cultivar Grenache. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (15): 378-380. (1967).
44. Baumes, R.: Wine aroma precursors. *Wine Chemistry and Biochemistry* (2): 261-274. (2009).
45. Lambrechts, M. G. y Pretorius, I. S.: Yeast and its importance to wine aroma. A review. *South African Journal for Enology and Viticulture*. (21): 97-129. (2000).
46. Mountounet, M.: Biosynthèse des alcools supérieurs des boisferons fermentées. *Annales de Technologie Agricole*. (18): 249-261. (1969).
47. Escudero, A., Campo, E., Farina, L., Cacho, J., and Ferreira, V.: Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (55): 4501-4510. (2007).
48. Van Wik, C. J., Augustyn, O. P. H., De Wet, P. y Joubert, W.A. : Isoamilacetate—a key fermentation volatile of wines of *Vitis vinífera* cv Pinotage. *American Journal of Enology and Viticulture*. (30): 167-173. (1979).
49. Masuda, M. y Nishimura, K.: Branched nonalactones from some *Quercus* species. *Phytochemistry*. (10): 1401-1402. (1971).
50. Simpfueron, R. F.: Aroma compositional of bottle aged white wine. *Vitis*. (1): 148-154. (1979).
51. Mauricio, J. C., Moreno, J. J., Valero, E. M., Zea, L., Medina, M. Y Ortega, J.M.: Ester formation and specific activities of in vitro alcohol acetyltransferase and esterase by *Saccharomyces cerevisiae* during grape must fermentation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (41): 2086-2091. (1993).
52. Tominaga, T., Peyrot, C., Dubourdieu, D.: A new type of flavor precursors in *Vitis vinífera* L. Cv. Sauvignon blanc: S-cysteine conjugates. *Journal Agricultural and Food Chemistry*. (46), 5215-5219. (1998).
53. Ferreira, V., Fernández, P., Peña, C., Escudero, A y Cacho, J. F.: Investigation on the role played by fermentation esters in the aroma of young Spanish wines by multivariate analysis. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. (67): 381-392. (1995).

54. Ferreira, V., Fernández, P., Peña, C., Escudero, A., Cacho, J. F.: Investigation on the role played by fermentation esters in the aroma of young Spanish wines by multivariate analysis. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. (67): 381-392. (1995).
55. Guth, H.: Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties. *Journal Agricultural and Food Chemistry*. (45): 3027-3032.(1997)
56. Gunata, Z., Bayonove, C., Baumes, R. & Cordonnier, R.: The Aroma of Grapes. Extraction and Determination of Free and Bound Fractions of Some Grape Aroma Components. *Journal of Chromatography*. (331): 83-90. (1985).
57. Baumes R., Cordonier R., Nitz, S., Drawert F.: Identification and determination of volatile constituents in wines from different vine cultivars. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. (37):927-943. (1986).
58. Villén J., Senorans F.J., Reglero G., Herraiz M.: Analysis of wine aroma by direct injection in gas chromatography without previous extraction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (43):717-739. (1995).
59. Burger, B.V., Le Roux, M., Munro, Z.M., Wilken, M.E.: Production and use of capillary traps for headspace gas chromatography of airborne volatile organic compounds. *Journal of Chromatography A* (552): 137-151. (1991).
60. Mamede M.E.O. , Cardillo H.M.A.B. , Pastore G.M.: Evaluation of an aroma similar to that of sparkling wine: Sensory and gas chromatography analyses of fermented grape. Musts. *Food Chemistry*. (89): 63-68. (2005).
61. Arrhenius, S.P., McCloskey, L.P., and Sylvan, M.: Chemical markers for aroma of *Vitis vinífera* var. Chardonnay regional wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (44): 1085-1090. (1996).
62. Miller M.E., Stuart J.D.: Comparifueron of gas-sampled and SPME-sampled static headspace for the determination of volatile flavor components. *Analytical Chemistry*. (71): 23-27. (1999).
63. Rodríguez Bencomo J.J., Conde J.E., García F., Pérez Trujillo J.P.: Determination of major compounds in sweet wines by headspace solid-phase micro extraction and gas chromatography. *Journal of Chromatography A*. (991): 13-22. (2003).

64. Aubry, V., Etiévant, P., Giniès, C., Henry, R.: Quantitative determination of potent flavor compounds in burgundy pinot noir wines using a stable isotope dilution assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 45(6): 2120-2123. (1997).
65. Rapp, A., Mandery, H.: Wine aroma. *Experientia*. (42): 873-884. (1986).
66. Schreier, P., Drawert, F., Junker, A.: Identification of volatile constituents from grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (24): 331-336. (1976).
67. Petka, J., Ferreira, V., Gonzalez-Vinas, M.A., Cacho, J.: Sensory and chemical characterization of the aroma of a white wine made with Devin grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (54): 909-915. (2006).
68. Bayonove C.: L'arôme variétal: le potentiel aromatique du raisin. En *OEnologie: fondements scientifiques et technologiques*, C. Flanzy (ed.), Tec & Doc Lavoisier, Paris, pp.165-181. (1998).
69. Baumes, R.: Wine aroma precursors. *Wine Chemistry and Biochemistry* (2): 261-274. (2009).
70. Gunata, Y. Z., Bayonove, C.L., Baumes, R.L., Cordonnier, E.: Stability of free and bound fractions of aroma components of grapes *c.v.* Muscat during the wine processing: preliminary results. *American Journal of Enology and Viticulture*. 2 (37): 112-114 (1986).
71. Díaz-Maroto, M. C., Guchu, E., Castro-Vazquez, L., de Torres, C., Pérez-Coello, M. S.: Aroma-active compounds of American, French, Hungarian and Russian oak woods, studied by GC-MS and GC-O. *Flavour and Fragrance Journal*. 23 (2): 93-98. (2008).
72. Douglas G A. J Martin B.: Comparing several groups using Analysis of variance *British Medical Journal*. (312): 1472-1473. (1996).
73. Escudero, A., Campo, E., Fariña, L., Cacho, J., Ferreira, V.: Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 55(11): 4501-4510. (2007).
74. Priilaid DA.: The Placebo of Place: Terroir Effects in the Blind and Sighted Quality Assessments of South African Varietal Wines. *Journal of Wine Research*. 18 (2): 87 - 106. (2007).

75. Fischera U., Roth D., Christman B.: The impact of geographic origin, vintage and wine estate on sensory properties of *Vitis vinífera* cv. Riesling wines. *Food Quality and Preference*. Volume 10, Issues 4-5: 281-288. (1999).
76. Tonietto, J.; Carbonneau, A.: A multicriteria climatic classification system for grape-growing regions worldwide. *Agricultural and Forest Meteorology*. Volume 124 Issues 1–2: 81-97. (2004).
77. Schlossera J., Reynolds A.G., Kingb M., Cliffa M.: Canadian Terroir: sensory characterization of Chardonnay in the Niagara Peninsula. *Food Research International*. Volume 38, Issue 1: 11-18. (2005).
78. Amalia Z. Bernaa, Trowell S., Cliffordb D., Cynkarc W., Cozzolinoc D.: Geographical origin of Sauvignon Blanc wines predicted by mass spectrometry and metal oxide based electronic nose. *Analytica Chimica Acta*. (648): 146–152. (2009).
79. Difabio A., Salafia A.: Influencia de las especies aromáticas en la modificación de los aromas del vino. *Revista Enología*. Edición N 3 May-Jun 2008.
80. *Strasburger: Tratado de Botánica*, 8ª ed. Omega. Barcelona. pp: 486-492, 792-794. 1994.
81. *Marschner, H.: Mineral Nutrition of Higher Plants*, 899 pp. 2º Ed. Academic Press. San Diego. CA. (1995).
82. Huglin P., Schneider C.: *Biologie et écologie de la vigne*. Lavoisier. 370 pp. (1998).
83. Martínez de Toda F.: *Biología de la vid. Fundamentos biológicos de la viticultura*. Mundi-Prensa. 346 pp. (1991).
84. Salisbury, B.F. y C.W. Ross: *Fisiología Vegetal*. Editorial Iberoamericana. México. (1992).
85. Lindorf. H; L. Parisca y P. Rodríguez.: *Botánica. Clasificación, Estructura y Reproducción*. Universidad Central de Venezuela. Ediciones de la Biblioteca. Caracas. (1985).
86. Mullins M., A. Bouquet, Williams L.E.: The structure of the grapevine: vegetative and reproductive anatomy. *Biology of the grapevine*. Cambridge University Press. 239 pp. (1992).
87. May P.: *Flowering and fruit set in grapevines*. Lytrvm press. 119 pp. (2004).

88. Lourteig, A. "Zygophyllaceae". Correa, M. N. (Dir.): Flora Patagónica. Colección Científica del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria INTA 8 (5): 50-56. (1988).
89. <http://www.ipni.org/index.htm>. The International Plant Names Index.
90. http://www.cricyt.edu.ar/ladyot/herba_digital/fichas_especies/jarilla_cunei.htm.
91. Herbario digital. Ladyot- ladiza. (2006). <http://www.cricyt.edu.ar/ladyot/>
92. Peña, D.: **Análisis de Datos Multivariantes. Primera edición McGraw-Hill-Interamericana de España, S.A. pp 539. (2002).**
93. Norma IRAM 29481-1-99. Calidad Ambiental - Calidad de Suelos –Muestreo – Parte I: Directivas para el diseño de Programas de Muestreo. (1999).
94. www.inv.gov.ar/resoluciones/2002/ResolucionNC32-02.pdf
95. Liste des descripteurs OIV pour les variétés et espèces de Vitis (2ème édition). (2009).
96. Resolución mayo de 1938. Dirección Nacional de Química. <http://www.inv.gov.ar/normativas.php?ind=2>. (1938).
97. <http://www.inv.gov.ar/PDF/ResolucionesC/2004/ResolucionC20-2004.pdf>
98. Flanzky C.: **Enología: fundamentos científicos y tecnológicos. Mundi-prensa. página 62 (2003).**
99. Protocolo de calidad para vinos. Resolución Secretaría Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos: Resolución SAGPyA N° 37/ 2008. www.alimentosargentinos.gov.ar/contenido/.../SAA011_Vinos.pdf
100. <http://www.inv.gov.ar/PDF/ResolucionesC/2002/ResolucionC37-2002.pdf>
101. Resolución OIV OENO 8/2005. <http://www.oiv.int/oiv/files/3%20-%20Resolutions/ES/2005/OENO%2008-2005.pdf> (2005).
102. Resolución OIV OENO 10/2005 <http://www.oiv.int/oiv/files/3%20-%20Resolutions/ES/2005/OENO%2010-2005.pdf> (2005).
103. <http://www.vines.org>
104. Catania C., Avagnina S.: **Los aromas responsables de la tipicidad y de la vinosidad.** <http://inta.gob.ar/documentos/curso-de-degustacion-de-vinos/> **Estación Experimental Agropecuaria Mendoza. INTA. 2007.**
105. <http://www.leffingwell.com/index.htm>
106. Forina M., Armanino C., Raggio V.: Clustering with dendrograms on interpretation variables. . Analytica Chimica Acta (454): 13-19, (2002).

ANEXO I

PARTE I

INSTRUCTIVO PARA TOMA DE MUESTRAS DE UVAS. PLANILLA DE DATOS

Instructivo para la extracción de muestras de uva para la base de datos para la determinación del origen del alcohol, del agua y de la diferenciación varietal (Protocolo interno)

Deberán extraerse dos muestras (como mínimo) por cada zona vitivinícola, tomando una en el centro, compensada de no menos de cinco hectáreas, bajo las directivas generales de la Norma IRAM 29481-1, y otra en los límites de la misma, extraída del mismo modo, la distancia entre ambas no debe ser mayor a 5Km. Cuando la zona vitivinícola sea muy extensa, se la dividirá en dos o tres partes (o las que fuera necesario) y se trabajará cada una de ellas como si fueran zonas diferentes.

No extraer muestras de las hileras que se encuentran al borde del viñedo o donde pasan acequias regadoras. Retirarse del borde, no menos de 4-5 hileras, para la toma de muestras.

Evitar sacar las muestras en horas del rocío o después de una lluvia. No deben tener humedad exterior. Tomar la muestra sin tener en cuenta si se encuentra apedreada, podrida (dejarlo aclarado en la parte de observaciones de la ficha) etc.

La muestra de uva debe ser madura y extraerse durante el período de la vendimia, debe ser de la misma variedad. Si la parcela es de uvas mezclas tratar de extraer la muestra de forma representativa e indicar que se trata de uvas mezclas. Si es posible indicar las variedades y porcentajes.

Las muestras deberán cosecharse cuidando de no romper los granos y ubicar los racimos cosechados de modo tal que no se rompan. Los racimos se deberán cortar con tijeras.

Para la extracción elegir una parcela mediana o grande.

Se deberán cosechar aproximadamente 8 – 10 Kg de uva.

No deberán ir hojas dentro de la bolsa.

La bolsa deberá ir herméticamente cerrada. Se llevará cinta de embalaje autoadhesiva para lograr este propósito.

Guardar la bolsa, inmediatamente de cosechada la uva, en una heladera pequeña que deberá llevar hielo seco o hielo común (utilizar doble bolsa para evitar una posible entrada de agua), en caso que se suponga que el tiempo desde la extracción hasta la molienda supere las 5 horas.

Durante el transporte se deberá ir reponiendo el hielo en la medida que se vaya consumiendo de manera de mantener la temperatura lo más cerca posible de 0 °C.

Para las Delegaciones se comenzará con el número indicado por Sede Central. Se deberá identificar cada muestra con un número del siguiente modo: **450/10 A** y **450/10 B**. Este número deberá coincidir con el número de identificación de la muestra de uva que deberá pegarse en la bolsa de polietileno o con marcador indeleble y en el acta de extracción. Donde dice año se pone el año de la cosecha. Las muestras A y B no deben estar alejadas a más de 5 km. En el caso de muestras de uva que deben ser enviadas a Mendoza, las mismas se deben enviar el mismo día de cosechadas y refrigeradas (utilizar doble bolsa para evitar el ingreso posible de agua a la muestra de uva). En el caso de muestras que se molerán en el área de la Delegación, la molienda se llevará a cabo en la misma bolsa que se realizó la extracción, rompiendo los granos y prensando si es necesario desde la parte exterior de la bolsa, posteriormente todo el mosto obtenido se transfiere a un bidón para homogeneizar la muestra. Se deben llenar tantas botellas (deben ser enjuagadas con mosto) como sea necesario para obtener 4 litros de mosto que se identificarán con el número, año y clase (ej. 450/10 A) con un marcador al solvente de buena calidad. Inmediatamente se deben enfriar y congelar hasta ser enviadas al laboratorio de Normas Analíticas Especiales en Mendoza.

1. Se deberá consignar el nombre de la zona de acuerdo a la clasificación de Grupo Estudios Vitícolas.

2. Se deberá consignar todos los datos que se puedan obtener respecto a su ubicación nominal, como nombre del dueño, número de catastro, nombre de la finca, etc.
3. Se deberán consignar todos los datos que puedan obtenerse respecto a ubicación de la finca como: posición espacial dentro de la zona, distancia a la calle importante más próxima y su nombre, indicar distancias a puntos de referencias importantes, etc. Hacer el croquis. Si se cuenta con un GPS, colocar las coordenadas centrales del lugar de la toma de muestras.
4. Indicar tentativamente, temperatura, humedad, nubosidad.
5. Indicar espacialmente la zona de extracción de la muestra dentro de la finca, indicando distancias a puntos de referencias. Hacer un croquis.
6. Indicar la variedad de uva si se sabe con seguridad.
7. Indicar la madurez de la uva en grado baumé. Este dato se puede obtener del mosto después de moler y homogeneizar la muestra de uva.
8. Se deberá Indicar si se riega sólo con agua de pozo, de río, de lluvia o mezcla. En caso que sea mezcla Indicar aproximadamente los porcentajes. Indicar la frecuencia de riego.
9. Indicar la fecha y la calidad del agua del último riego: río, pozo o lluvia.
10. Indicar si el agua caída penetró lo suficiente como para que la misma haya sido absorbida por la planta.
11. Si el pozo estuviera numerado por el CRAS (Centro Regional de Aguas Subterráneas) poner el número o simplemente Indicar que lo tiene.
12. Ubicar espacialmente el pozo dentro de la finca, indicando distancia a referencias importantes. Hacer el croquis.
13. Indicar el nombre del dique, río/s, laguna, etc. que alimenta al canal o sistema de riego e Indicar si fuera posible el origen del agua que a su vez forma esos ríos o espejos de agua.
14. Indicar si es calcáreo, arcilloso – calcáreo o arenoso.
15. Indicar si se encuentra en un cerro, planicie, exposición solar, etc.
16. Indicar si tiene menos de 10 años, entre 10 y 25 años o más de 25 años.
17. Indicar si durante el verano se realizaron deshojes o despampanado.

18. Indicar si da origen a un vino de mesa, regional o fino.
19. Se deberá poner cualquier comentario que se considere que pueda ser de interés para esta experiencia respecto a la muestra extraída.

PLANILLA DE DATOS – DETERMINACIÓN DEL ORIGEN DEL ALCOHOL Y DEL AGUA

Muestra

N°.....

Nombre del responsable de la extracción de la muestra.....

Fecha y

hora.....

Zona

vitivinícola.....

Nombre de la

finca.....

Ubicación de la

finca.....

Calidad del

día.....

Ubicación de la toma de muestra, coordenadas GPS.....

Variedad y color de la

uva.....

Grado de madurez (Brix)

.....

Hidratación.....

.....

Estado

sanitario.....

Sistema y frecuencia de riego.....

Fecha y calidad del último riego.....

Fecha y calidad de la última lluvia.....

Ubicación del pozo de riego si lo hubiera
.....

Profundidad.....
.....

Nombre del canal de riego.....

Río, dique o laguna que alimenta al canal de riego.....

Tipo de suelo.....

Situación del viñedo (planicie, valle, serranía, pie de monte).....

Tipo de viñedo (viña, espaldero, parral u otro).....

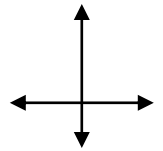
Rendimiento por hectárea.....

Barrera Natural (río, barranco, serranía) o Vegetal (trinchera vegetal) próxima al viñedo.....

Comentarios y observaciones.....

.....
.....
.....

Dibujar un croquis de la región vitivinícola, dentro de ella ubicar la finca, y dentro de la finca ubicar el punto central de la toma de muestra y la ubicación del pozo. Marcar el pozo con una P. Marcar el punto de toma de muestra con una M.



PARTE II

PLANILLA DE SEGUIMIENTO DE MICROVINIFICACIONES

PARTE III

CARACTERÍSTICAS AMPELOGRÁFICAS

LISTA DE DESCRIPTORES OIV PARA VARIEDADES DE VID Y ESPECIES DE VITIS

1. Generalidades

Los caracteres listados en la tabla sirven para estandarizar y por tanto hacer más objetiva la descripción de las especies y variedades de vid. Esta es una base común para la cooperación internacional en la conservación, descripción y evaluación de la vid. Esta tabla de caracteres comprende no sólo aquellas que distinguen las variedades de vid sino también las que indican sus aptitudes agronómicas. La presente tabla no pretende ser completa y puede ampliarse con nuevos caracteres que se demuestren de utilidad.

a. Caracteres

Cada carácter está numerado con un código OIV.* Cada uno de los caracteres se describe con palabras que corresponden a una cierta figura (=nota). Estas notas fueron las unidades menores para descripción de un carácter. Para una mejor definición de los estados del carácter, se indicó siempre que sea posible, variedades que sirvan como ejemplo. Los caracteres utilizados para distinguir variedades pueden ser cualitativos, alternativos o cuantitativos. “Caracteres cualitativos” fueron aquellos que presentan estados discretos discontinuos sin límites arbitrarios en cuanto al número de estados.

Ejemplo: Código-No. 016

Pámpano: número de zarcillos consecutivos 1 = 2 o menos 2 = 3 o más.

“Caracteres cuantitativos” fueron aquellos que fueron medibles en una escala unidimensional y que muestran una variación continua de un extremo al otro. Se dividen en las notas de 1 a 9. Las notas 1 a 3 siempre representan una expresión débil, las notas 7 a 9 una expresión fuerte o muy fuerte. Las partes de la escala de palabras o notas que se elijan para la definición de un estado dependen de la amplitud de la variación para dicho carácter y de su posibilidad de subdivisión.

El esquema de definición para los “caracteres cuantitativos” es el siguiente:

1*	2	3	4	5	6	7	8	9**
ninguno	muy débil	débil	débil medio	medio	medio a fuerte	fuerte	fuerte a muy fuerte	muy fuerte

* Débil, bajo, pequeño, corto, estrecho.

** Fuerte, alto, grande, largo, ancho.

Se puede usar la escala completa (1 a 9), aun cuando sólo se hayan señalado algunos de los estados (por ejemplo sólo 1, 3, 5, 7, 9 o 3, 5, 7).

Ejemplo a): Código-No. 004

Pámpano joven: densidad de los pelos tumbados de la extremidad.

1 = nula o muy baja.

3 = baja.

5 = media.

7 = alta.

9 = muy alta.

Ejemplo b): Código-No. 065.

Hoja adulta: tamaño.

1 = muy pequeño.

3 = pequeño.

5 = medio.

7 = grande.

9 = muy grande.

c.v. Torrontés riojano

El aspecto vegetativo se caracteriza por tener el brote algodonoso, blanquecino; hojuelas de color verde amarillento; tallo de color verde; hoja adulta grande, contorsionada, poco pentalobada, seno peciolar en "V"; el indumento de la cara inferior es abundante, lanoso y pubescente: le confiere apariencia blanquecina. En cuanto al aspecto productivo, posee un racimo cónico alargado, algo ramoso, suelto a lleno, de bayas esféricas amarillo dorado, herrumbrado al sol, con ausencia de pruina, que le da un aspecto aceitoso; la pulpa es de consistencia blanda y sabor a moscatel bien marcado.

c.v. Chardonnay

Los pámpanos fueron verdes con rayas rojas en la cara dorsal y con pelos lanosos poco densos. La hoja adulta presenta un tamaño medio, con una baja densidad de pelo en y entre los nervios y está compuesta de 5 lóbulos confiriendo a la hoja una forma pentagonal. El peciolo es ligeramente más corto que el nervio principal y con una densidad de pelos muy baja o nula. Los dientes de los bordes de las hojas tienen un tamaño medio y una disposición rectilínea a ambos lados. Los racimos fueron de pequeño tamaño, alcanzan una compacidad entre media y elevada, y su forma cónica es muy característica de la variedad. El pedúnculo que une el racimo con el pámpano es muy corto. La baya tiene un tamaño reducido y uniforme en el racimo, su sección es circular, su piel de color amarillento-verdosa es muy gruesa y está fuertemente sujeta por el pedicelo impidiendo su desprendimiento.

c.v. Sauvignon blanc

Las hojas jóvenes muestran pigmentación en sus rebordes y una densidad media de pelos tumbados. Por su parte, las hojas adultas presentan un tamaño pequeño, sus 5 lóbulos están bien marcados y fueron pentagonales, el seno peciolar se presenta en U semi-cerrado. Esta cepa se caracteriza por unos racimos de tamaño pequeño, muy compactos y uniformes, de forma que sus granos presentan deformaciones por la presión que ejercen unos contra otros. Su pedúnculo es corto. Las bayas de la Sauvignon blanc, que poseen un hollejo bastante grueso, fueron pequeñas, de forma redondeado-elíptica, con epidermis verde, con los estomas y lenticelas muy visibles en la maduración.

1. Ficha ampelográfica Torrontés riojano



DESCRIPTION AMPÉLOGRAPHIQUE OFFICIELLE

Variété: TORRONTES RIOJANO		Code O.I.V.		Notation	
Descrite par: Cátedra de Viticultura, F. de Ciencias Agrarias, UN Cuyo		Pays: ARGENTINE			
	Code O.I.V.	Notation		Code O.I.V.	Notation
Jeune rameau	001:	5	Feuille adulte	087:	3
Junger Trieb	002:	1	Ausgewachsenes Blatt	088:	1
Young shoot	003:	1	Mature leaf	089:	1
Pámpano joven	004:	7	Hoja adulta	090:	1
	005:	1		091:	1
				093:	3/5
Rameau / Trieb	006:	1/3	Inflorescence / Infloreszenz	151:	3
Shoot / Pámpano	007:	1	Inflorescence / Inflorescencia	153:	2
	008:	1			
	009:	1	Grappe / Traube	202:	5/7
	010:	1	Bunch / Racimo	204:	3/5
	011:	1		206:	3
	012:	1		207:	5/7
	013:	3/5			
	014:	3/5	Baie / Beere	220:	5/7
	015:	1	Berry / Baya	222:	2
	351:	5/7		223:	3
Vrilles / Ranken	016:	1		224:	2
Tendrils / Zarcillos	017:	1/3		225:	1
				226:	2
Jeune feuille	051:	4		227:	1
Junges Blatt	052:	1		228:	5/7
Young leaf	053:	7		229:	2
Hoja joven	054:	1		230:	1
	055:	5/7		232:	2
	056:	1		234:	1
				236:	2
Feuille adulte	065:	7		238:	3
Ausgewachsenes Blatt	067:	1		239:	2
Mature leaf	068:	3		241:	3
Hoja adulta	069:	5		242:	5/7
	070:	1			
	071:	1			
	072:	9	Sarment / Rebholz	101:	2
	073:	2	Woody shoot / Sarmineto	102:	3
	074:	5		103:	4
	075:	3/5		104:	1
	076:	3			
	077:	5	Caractéristiques du moût		
	078:	3/5	Merkmale von Most	505:	7/9
	079:	4	Characteristics of grape must	506:	3
	080:	2	Características del mosto		
	081:	3			
	082:	1			
	083:	2			
	084:	7/9	Phénologie / Phenologie	301:	5
	085:	5/7	Phenology / Fenología	302:	5
	086:	3		303:	5
				304:	5

04/03

2. Ficha ampelográfica cv. Chardonnay



DESCRIPTION AMPÉLOGRAPHIQUE COMPLÉMENTAIRE

Variété: CHARDONNAY**Descrite par:** Chaire de viticulture, Station de Recherches viticoles**Pays:** FRANCE

	Code O.I.V.	Notation		Code O.I.V.	Notation
Feuille adulte	066:		Résistance / Resistenz	401:	
Ausgewachsenes Blatt	092:		Resistance / Resistencia	402:	
Mature leaf	306:			403:	
Hoja adulta				451:	
Sarment / Rebholz	105:			452:	
Woody shoot / Sarmmeto	106:			453:	
				454:	
Inflorescence	152:			455:	
Infloreszenz	154:			456:	
Inflorescence				457:	
Inflorescencia				458:	
Grappe / Traube	201:			459:	
Bunch / Racimo	203:			460:	
	205:			461:	
Baie / Beere	221:			462:	
Berry / Baya	231:				
	233:		Production / Produktion	501:	
	235:				
	237:			502:	
	240:			503:	
	243:			504:	
	244:				
Phénologie / Phenologie	305:				
			Porte-greffe / Unterlage	551:	
Végétation / Vegetation	352:			552:	
	353:			553:	
	354:				

11/99

3. Ficha ampelográfica c.v.Sauvignon blanc



DESCRIPTION AMPÉLOGRAPHIQUE OFFICIELLE

Variété: SAUVIGNON**Décrite par:** Chaire de Viticulture, Station de Recherches Viticoles**Pays:** FRANCE

	Code O.I.V.	Notation		Code O.I.V.	Notation
Jeune rameau	001:	7		087:	3/5
Junger Trieb	002:	2	Feuille adulte	088:	1
			Ausgewachsenes Blatt	088:	1
Young shoot	003:	3/5		089:	1
Pámpano joven	004:	9	Mature leaf	090:	3/5
	005:	1	Hoja adulta	091:	3/5
Rameau / Trieb	006:	1		093:	5/7
Shoot / Pámpano	007:	1	Inflorescence / Infloreszenz	151:	3
	008:	1	Inflorescence / Inflorescencia	153:	2
	009:	1			
	010:	1			
	011:	1	Grappe / Traube	202:	5
			Bunch / Racimo	204:	7
	012:	1		204:	7
	013:	1		206:	3
	014:	1		207:	3
	015:	1			
	351:	7	Baie / Beere	220:	5
	351:	7	Berry / Baya	220:	5
				222:	2
Vrilles / Ranken	016:	1		223:	4/9
Tendrils / Zarcillos	017:	3		224:	2
Jeune feuille	051:	1		225:	1
Junges Blatt	052:	1		226:	2
Young leaf	053:	5/7		227:	5
Hoja joven	054:	3		228:	5
	055:	5		229:	1
	056:	1		230:	1
				232:	2
	065:	5		234:	1
Feuille adulte	067:	4		236:	1
Ausgewachsenes Blatt	068:	3		238:	3/5
	069:	5/7		239:	1
Mature leaf	070:	1		241:	3
Hoja adulta				242:	5
	071:	1		242:	5
	072:	1			
	073:	1	Sarment / Rebholz	101:	2
	074:	5	Woody shoot / Sarmineto	102:	3
	075:	5		103:	2
	076:	3		104:	1
	077:	5			
	078:	3/5	Caractéristiques du moût		
	079:	3/4	Merkmale von Most	505:	7/9
	080:	1	Characteristics of grape must	506:	5/7
	081:	1			
	082:	1/3	Características del mosto		
	083:	1		301:	5
	084:	3/7	Phénologie / Phenologic	302:	5
	085:	3/5		303:	3/5
	086:	3/5		304:	5

02/98

ANEXO II

MÉTODO DE DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS QUÍMICOS ODORANTES EN VINOS

MÉTODO DE DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS QUÍMICOS ODORANTES EN VINOS

CAMPO DE APLICACIÓN

El método analítico concierne a la cuantificación de componentes volátiles relacionados con los aromas en vinos blancos, tintos y rosados.

PRINCIPIO

El método de separación de los aromas se basa en la adsorción selectiva de los compuestos odorantes del vino sobre resina no iónica (Amberlite XAD-2), luego la elución con una mezcla azeotrópica de solventes (pentano y diclorometano) y posterior concentración.

La determinación cuantitativa se realiza por cromatografía de gases con detector FID y por el método del estándar interno (R)-(-)-2-Octanol.

MATERIALES

- Cromatógrafo de gases HP 6890 Series con detector de ionización de llama (FID). Marca Agilent Santa Clara California EEUU.
- Columna capilar HP-5 (5% fenilmetilpolisiloxano) ,con las siguientes características:
 - Longitud:* 30 metros.
 - Diámetro:* 0.32 mm.
 - Espesor de película:* 0.25 µm.
- Columnas de extracción de vidrio (35 cm de altura x 1 cm de diámetro interno) con robinete de teflón o vidrio.

- Balón de elución de 500 ml.
- Sistema de atmósfera inerte formado por un tubo de nitrógeno y un tubo de vidrio, provisto de robinete, para la conexión con el balón de elución.
- Equipos concentradores de vidrio de Kuderna-Danish compuestos de 4 o 5 columnas de Snayder de 25 cm de altura,
- Vaso evaporador de 500 ml y tubo de concentración de 10 ml (terminado en un pequeño tubo de 3-4 mm de diámetro y 3 cm de altura).
- Baño termostático, con control de temperatura en el rango de 20°C - 90°C.
- Balanza analítica.
- Rotavapor.
- Jeringas cromatográficas de 1 µl y 1000 µl.
- Pipetas automáticas de 20 µl.
- Matraces.
- Vasos de precipitado.
- Pipetas graduadas y de doble aforo.
- Erlenmeyer.
- Embudos.
- Gradillas.
- Lana de vidrio inerte, lavada en éter etílico.
- Paños de algodón (para refrigeración de las columnas de extracción).
- Heladera (0 – 10°C).
- Freezer (-20°C).

DROGAS Y SOLVENTES

- Estándares de compuestos químicos marca Sigma Aldrich (GmbH Munich, Germany).
- Solución metanólica de 100 mg.L⁻¹ de cada uno de los estándares.
- Solución hidroalcohólica al 12% de pH 3.2, con 1 mg.L⁻¹ de estándares, preparada en el momento de empleo.

- Solución metanólica de 0.1% del estándar interno (R)-(-)-2-Octanol.
- Solución metanólica de 0.05% del estándar interno (R)-(-)-2-Octanol.
- Solución hidroalcohólica al 12% de pH 3.2, con 1 mg.L^{-1} de estándar interno, preparada en el momento de empleo.
- Metanol grado HPLC.
- Éter etílico grado HPLC.
- Pentano grado HPLC.
- Diclorometano grado HPLC.
- Acetonitrilo grado HPLC.
- Agua grado HPLC, libre de materia orgánica.
- Solución azeotrópica de solventes: pentano - diclorometano (2:1).
- Resina Amberlite XAD-2 Marca SUPELCO.
- Sulfato de sodio anhidro. Marca Merck.

TÉCNICA DE EXTRACCIÓN

1- Preparación de la columna

Colocar la columna de vidrio en forma vertical sostenida por un soporte y ubicada bajo campana (para eliminar los vapores de los solventes). En la parte inferior interna de la columna colocar un pequeño tapón de lana de vidrio lavada con éter etílico, para retener la resina de adsorción. En la parte superior de la columna conectar el balón de elución de 500 ml (mediante una unión esmerilada). Por la parte superior del balón, conectar el sistema de inyección de nitrógeno.

2- Llenado de la columna

Pesar 5 gramos de resina Amberlite XAD-2 y suspenderlos en 10 ml de metanol. Verter la suspensión en la columna. Si fuera necesario, agregar más

metanol a la suspensión para que la resina se deposite fácilmente. La altura de llenado en la columna es de aproximadamente 10 cm.

3- Lavado de la resina

- Adicionar 10 ml de metanol y dejar en reposo 8 a 10 horas con la columna tapada. Eluir gota a gota el solvente a una velocidad de 2 a 3 ml/min.
- Adicionar 10 ml de Acetonitrilo y eluir el solvente a la misma velocidad.
- Agregar 10 ml de Acetonitrilo y repetir el primer pasó.
- Adicionar 10 ml de éter etílico y eluir el solvente a la misma velocidad.
- Agregar 10 ml de éter etílico y repetir el primer paso.
- Lavar con 100 ml de agua.

4- Activación de la resina

- Eluir 100 ml de metanol, gota a gota, a una velocidad de 2 – 3 ml/min.
- Cuando sobre la resina hayan 0.5 ml de metanol, eluir 25 ml de éter etílico a la misma velocidad.
- Luego de la misma manera, eluir 100 ml de agua.

Nota: todos los solventes deben estar enfriados a aproximadamente 4°C.

5- Preparación de la muestra

- Medir en un matraz aforado, 100 ml de vino enfriado y adicionar 10 µl de la solución del estándar interno al 0.1%. Colocar la muestra en un erlenmeyer y diluirla al 50% con 100 ml de agua enfriada.

6- Siembra de la muestra

- Sobre la resina activada adicionar, bajo corriente de nitrógeno, la muestra convenientemente tratada y refrigerar la columna con agua helada recirculante.
- Eluir la muestra bajo corriente de nitrógeno, sin modificar la velocidad de elución. La velocidad de flujo 2 a 3 ml.min⁻¹ permite que los compuestos odorantes se adsorban totalmente sobre la resina.
- Cuando sobre la resina hayan 0.5 ml de muestra, pasar 50 ml de agua enfriada con el fin de extraer los compuestos interferentes.

7- Elución de los componentes químicos odorantes

- Con la columna refrigerada para evitar la evaporación del solvente y en atmósfera inerte de nitrógeno, adicionar 50 ml del azeótropo Pentano-Diclorometano (2:1) enfriado a una velocidad de flujo 2 – 3 ml.min⁻¹.
- Recoger aproximadamente los primeros 3 ml del eluido y descartarlos, ya que sólo es agua.
- Recoger los restantes 50 ml de eluido (solvente con compuestos odorantes) en un erlenmeyer de 150 ml sobre Sulfato de sodio anhidro para eliminar los restos de agua que pudieran quedar.

8- Concentración de los compuestos eluidos

- La muestra extraída en el punto 7 se filtra en embudo sobre lana de vidrio y sulfato de sodio anhidro directamente sobre el equipo concentrador de Kuderna-Danish, el que se llevará a baño termostático.

- Lavar el sólido cinco veces con un volumen total de 15 ml de azeótropo y mezclar todas las fracciones obtenidas.
- Llevar a baño termostático controlando la temperatura de evaporación del solvente: 30°C al comienzo y luego, cuando queden aproximadamente 10 ml, elevar la temperatura a 40-45°C hasta sequedad y aparición de una gota de aceite (mezcla de sustancias odorantes extraídas).
- Medir con jeringa cromatográfica el volumen de aceite esencial obtenido.

9- Análisis cromatográfico

Condiciones cromatográficas:

Un μ l del aceite esencial se inyecta en modo split en el Cromatógrafo, equipado con columna capilar HP-5 (30m x 0.25 mm i.d., 0.25 mm film thickness). (Ciudad Santa Clara California EEUU).

Se emplearon las siguientes condiciones cromatográficas:

Gas portador: Nitrógeno

Flujo de hidrógeno: 30 ml.min⁻¹

Flujo del gas portador o carrier: 1 mL.min⁻¹

Flujo de aire: 400 mL.min⁻¹

Gas auxiliar: 20 mL.min⁻¹

Presión: 4.2 psi

Total Flow o Flujo total: 12. 8 mL.min⁻¹

Gas saver: 0 ml. min⁻¹

Velocidad: 19 ml.min⁻¹

Modo: constante

Split flow o división de flujo: 1:10

Temperatura de inyector: 310° C

Temperatura de detector: 350° C

Programa de temperatura de horno: inicial 45° C durante 5 minutos;

Rampa 1 de 2° C por minuto hasta 165° C;

Rampa 2 de 10° C por minuto hasta 280° C y

Tiempo final constante de 10 minutos.

- Realizar el análisis cualitativo y cuantitativo.

NOTA: Los pasos 4, 5, 6, 7, 8 y 9 deben realizarse en la misma jornada de trabajo. En caso de no realizar el análisis cromatográfico, la muestra debe ser almacenada a -20°C hasta el momento del análisis. Jamás debe almacenarse la muestra diluida porque se producen degradaciones de los compuestos químicos extraídos.

Análisis cuantitativo. Expresión de los resultados en vinos.

Debido a que existe una variabilidad importante en los volúmenes de la gota esencial obtenida en la fase de extracción y concentración, se debe medir con jeringa cromatográfica el volumen de la gota del aceite esencial y el resultado se lleva se lo lleva a 1000 ml. Por lo tanto al resultado de la concentración obtenida en el cromatograma debe multiplicarse por la dilución necesaria para llevar la concentración de cada componente a la expresión mg.L⁻¹.

Calculo externo

Volumen de vino inicial = 100 ml (1000000 µl).

Volumen de la gota de aceite esencial puede variar de 10 a 50 µl

$$\text{Coeficiente de concentración} = \frac{\text{Volumen inicial de vino}}{\text{Volumen de la gota de aceite esencial}}$$

La concentración del compuesto odorante obtenido en el cromatograma, se divide por el coeficiente de concentración para llevarlo a mg.L^{-1} .

Construcción de la curva de calibración con estándar interno (R)-(-)-2-Octanol

Se prepara una solución madre de 100 mg.L^{-1} de cada estándar y una concentración de 135 mg.L^{-1} de (R)-(-)-2-Octanol.

Se diluye la solución patrón a 75, 50, 25 y 10 mg.L^{-1} . Se construye la curva de calibración.

La cuantificación de los componentes a analizar es efectuada automáticamente por el software del equipo de cromatografía gaseosa.

ANEXO III

PLANILLA DE DATOS ANALÍTICOS

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIEDADES	Alcohol crofilico	Butanol	2-Pentanol	Hexanol	1-Pentanol
	MENDOZA		CHARDONNAY	0,000	0,0042	11,2245	0,0058	0,0113
	MENDOZA		CHARDONNAY	0,0039	0,0026	0,0000	0,0000	0,0164
	MENDOZA		CHARDONNAY	0,0029	0,0067	2,1362	1,2286	0,0373
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0,0158	0,0000	0,0000	0,0183	0,0000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0,0056	0,0000	0,0000	0,0092	7,7556
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0,0091	0,0000	0,0000	0,0133	0,00000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0,0114	0,0000	0,0000	0,0386	0,00000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0,0044	0,0000	0,0846	0,0000	0,00000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0,002	0,0000	0,0000	0,0047	0,00000
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0,0056	0,0000	0,0000	0,0218	0,00000
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0	0,0000	0,0000	0,0000	0,00000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0,0059	0,0000	6,8135	0,0000	0,0245
	MENDOZA		CHARDONNAY	0,001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000
	MENDOZA		TORRONITES	0,0004	0,0001	0,0000	1,3191	0,0017
	RIQJA		TORRONITES	0,0006	0,0000	2,2292	0,0000	0,0012
	RIQJA		TORRONITES	0	0,0000	0,1891	0,0000	0,0018
	RIQJA		TORRONITES	0,0022	0,0000	4,8907	0,0000	0,0074
	RIQJA		TORRONITES	0,0037	0,0003	0,0000	0,0000	0,0151
	MENDOZA		SAUVIGNON	0	0,001	0,0000	7,7328	0,0158
	MENDOZA		SAUVIGNON	0,0037	0,0125	8,4172	0,0000	0,005

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIETADES	Alcohol crotilico	Butanol	2-Pentanol	Hexanol	1-Pentanol
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.0042	1.1200	0.0038	0.0113
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0039	0.0026	0.0000	0.0000	0.0164
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0029	0.0067	2.1300	1.2200	0.0373
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0158	0.0000	0.0000	0.0183	0.0000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0056	0.0000	0.0000	0.0092	7.7500
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0091	0.0000	0.0000	0.0133	0.0000
	ESTE		CEREZA	0.0114	0.0000	0.0000	0.0386	0.0000
	ESTE		CEREZA	0.0044	0.0000	0.0846	0.0000	0.0000
	ESTE		CEREZA	0.0020	0.0000	0.0000	0.0047	0.0000
	ESTE		CEREZA	0.0056	0.0000	0.0000	0.0218	0.0000
	ESTE		CEREZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
VALLEUCO		SAUVIGNON		0.0059	0.0000	6.8100	0.0000	0.0245
RIOJA		TORRONTES		0.0010	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA		TORRONTES		0.0004	0.0001	0.0000	1.3100	0.0017
MENDOZA		TORRONTES		0.0006	0.0000	2.2200	0.0000	0.0012
MENDOZA		TORRONTES		0.0000	0.0000	0.1891	0.0000	0.0018
	RIOJA		TORRONTES	0.0022	0.0000	4.8901	0.0000	0.0074
	RIOJA		TORRONTES	0.0037	0.0003	0.0000	0.0000	0.0151
	RIOJA		TORRONTES	0.0000	0.0010	0.0000	7.7300	0.0158
VALLEUCO		SAUVIGNON		0.0037	0.0125	8.4100	0.0000	0.0050

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIETADES	Alcohol etilico	Butanol	2-Pentanol	Hexanol	1-Pentanol
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0005	0.0008	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0.0010	0.0011	0.0000	0.0000	0.0051
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0044	0.0275	0.0000	0.0000	0.0174
	VALLE UCO		SAUVIGNON	0.0000	0.0061	0.0000	0.0000	0.0116
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0108	0.1402	2.3200	0.0000	0.0185
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0000	0.0000	0.0000	0.5385	0.0000
MENDOZA		TORRONTES		0.0017	0.0011	0.0000	5.5900	0.0070
MENDOZA		TORRONTES		0.0113	0.0005	6.9500	0.0000	0.0081
MENDOZA		TORRONTES		0.0000	0.0031	6.9900	0.0000	0.0066
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0052	0.0016	7.9000	0.0000	0.2281
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0009
VALLE UCO		CHARDONNAY		0.0024	0.0011	4.3100	0.4598	0.0016
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0026	0.0041	0.0000	0.0000	0.0138
VALLE UCO		TORRONTES		0.2650	0.4273	0.0000	0.0000	0.2773
RIQJA		TORRONTES		0.0000	0.0015	0.0000	0.0000	0.0017
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0025	0.0000	0.9483	0.0000	0.0040
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.0059	0.0000	7.5000	0.0000	0.0078
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.0000	0.0000	0.5291	0.0000	0.0004

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIIDADES	2-Metilbutanol	3-Metilbutanol	Alcohol bencílico	p-Anisaldehído	trans-Anetol
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.461	0.001	0.000	0.000	0.001
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.000	0.002	0.000	0.001	0.001
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0.150	0.004	0.001	0.000	0.003
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.000	0.000	0.000	2.800	0.002
	VALLE UCO		CHARDONNAY	1.920	0.002	0.005	0.006	0.008
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.000	0.003	0.003	0.003	0.013
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.000	0.003	0.004	0.000	0.000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.001	0.009	0.005	0.011	0.036
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0.000	0.001	0.000	0.003	0.003
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0.038	0.000	0.000	0.000	0.000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.631	0.000	0.001	0.001	0.001
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.172	0.002	0.000	0.000	0.000
	MENDOZA		TORRONTES	0.008	0.000	0.000	0.000	0.001
	RIOJA		TORRONTES	0.000	7.880	0.000	0.003	0.001
	RIOJA		TORRONTES	0.000	0.000	0.000	0.050	0.011
	RIOJA		TORRONTES	0.000	5.070	0.092	0.007	0.002
	RIOJA		TORRONTES	0.003	0.009	0.004	0.004	0.094
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.008	0.026	0.000	0.006	0.117
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.015	0.132	0.048	0.017	0.075

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIETADES	2-Metilbutanol	3-Metilbutanol	Alcohol bencílico	p-Anisaldehído	trans-Anetol
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0030	0.0000	0.0611	0.0048	0.1652
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.0197	0.0098	0.0061	0.0406
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0085	0.0926	0.0326	0.0168	0.1109
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.0073	0.0083	0.0050	0.0067
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.0000	0.0032	0.0025	0.0072
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.0109	0.0000	0.0075	0.0062
	ESTE		CEREZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0085	0.0036
	ESTE		CEREZA	0.0000	3.4697	0.0000	0.0054	0.0042
	ESTE		CEREZA	0.0000	0.0045	0.0026	0.0020	0.0049
	ESTE		CEREZA	0.0000	0.0000	0.0000	2.9012	0.0017
	ESTE		CEREZA	0.0842	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
		SAUVIGNON		0.0000	0.0179	0.0112	0.0084	0.0566
RIOJA		TORRONTES		0.0000	0.0150	0.0517	0.0420	0.0000
MENDOZA		TORRONTES		0.0001	0.0028	0.0006	0.0011	0.0077
MENDOZA		TORRONTES		0.0014	0.0012	0.0050	0.0000	0.0662
MENDOZA		TORRONTES		0.0000	0.0000	0.0000	0.0048	0.0000
	RIOJA		TORRONTES	0.0025	0.0092	0.0043	0.0039	0.0941
	RIOJA		TORRONTES	0.0007	0.0149	0.0043	0.0060	0.1164
	RIOJA		TORRONTES	0.0033	0.0000	0.0149	0.0049	0.0000
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.0064	0.0428	0.0013	0.0089	0.0000

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIETADES	2-Metilbutanol	3-Metilbutanol	Alcohol bencílico	p-Anisaldehído	trans-Anetol
MENDOZA		CHARDONNAY		0.00000	0.00060	0.00620	0.00030	0.00000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	VALLEUCO		CHARDONNAY	0.00080	0.00740	0.00630	0.01050	0.03670
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.00000	0.00100	0.00000	0.01390	0.09060
	VALLEUCO		SAUVIGNON	0.01120	0.00200	0.00000	0.00980	0.00000
MENDOZA		SAUVIGNON		0.01950	0.00000	0.03670	0.01310	0.07970
MENDOZA		SAUVIGNON		0.00000	0.00000	0.00000	0.00660	0.00000
MENDOZA		TORRONITES		0.00100	0.00310	0.00310	0.00540	0.08010
MENDOZA		TORRONITES		0.00010	0.00420	0.05360	0.00200	0.00000
MENDOZA		TORRONITES		0.00000	0.04100	0.01410	0.00740	0.10860
MENDOZA		SAUVIGNON		0.00790	0.02310	0.00000	0.00620	0.10660
MENDOZA		CHARDONNAY		0.00040	0.00060	0.00720	0.00060	0.00000
VALLEUCO		CHARDONNAY		0.00030	0.00000	0.01490	0.00530	0.03800
MENDOZA		CHARDONNAY		0.00290	0.01540	0.00000	0.02410	0.02400
VALLEUCO		TORRONITES		0.00000	0.10220	0.02850	0.14920	0.00000
RIOJA		TORRONITES		0.00000	0.00000	0.01590	0.00630	0.05120
MENDOZA		SAUVIGNON		0.00050	0.00130	0.00210	0.00570	0.01350
VALLEUCO		SAUVIGNON		0.00340	0.00220	0.01360	0.01330	0.07200
MENDOZA		SAUVIGNON		0.00000	0.00170	0.00060	0.00050	0.00860
VALLEUCO		SAUVIGNON		0.00000	0.00510	0.00000	0.00310	0.00000

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIETADES	(R)-Mirtenol	(R)-Nerolidol	(S)-Nerolidol	γ-Terpineno	Acetato de isobutilo
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.01320	0.00040	0.00030	0.00030	0.00770
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00390	0.00040	0.00470	0.00140	0.00840
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00000	0.00270	0.00100	0.00410	0.00000
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0.00000	0.00370	0.00540	0.02190	0.00000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00070	0.00580	0.00100	0.03140	0.00000
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0.03230	0.00080	0.00740	0.00000	0.01510
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.02010	0.00520	0.00310	0.00490	0.06670
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00000	0.00590	0.00120	0.03400	0.01630
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.01710
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0.00850	0.00000	0.00070	0.00000	0.00450
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0.00870	0.00120	0.00000	0.00000	0.00660
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00510	0.00020	0.00080	0.00090	0.00000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00380	0.00000	0.00000	0.00310	0.00390
	MENDOZA		TORRONTES	0.00000	0.00040	0.00060	0.00010	0.00690
	RIOJA		TORRONTES	0.02880	0.00090	0.00350	0.00210	0.04190
	RIOJA		TORRONTES	0.02160	0.00210	0.01140	0.00000	0.20280
	RIOJA		TORRONTES	0.07100	0.00000	0.00370	0.00620	0.02510
	RIOJA		TORRONTES	0.00610	0.00000	0.00000	0.00000	0.04140
	MENDOZA		SALVIGNON	0.00000	0.00000	0.01520	0.00000	0.01550
	MENDOZA		SALVIGNON	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00540

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIETADES	(R)-Mirtenol	(R)-Nerolidol	(S)-Nerolidol	γ -Terpineno	Acetato de isobutilo
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0044
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.0009	0.0000	0.0000	0.0162
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.0000	0.0167	0.0000	0.0461
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0227	0.0050	0.0136	0.0051	0.0298
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0035	0.0103	0.0000	0.0062	0.0483
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0271	0.0028	0.0000	0.0003	0.0472
	ESTE		CEREZA	0.0000	0.0000	0.0102	0.0066	0.0000
	ESTE		CEREZA	0.0030	0.0000	0.0024	0.0035	0.0000
	ESTE		CEREZA	0.0497	0.0055	0.0160	0.0000	0.0435
	ESTE		CEREZA	0.0000	0.0000	0.0018	0.0013	0.0000
	ESTE		CEREZA	0.0089	0.0000	0.0011	0.0000	0.0062
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.0000	0.0044	0.0063	0.0000	0.0759
RIOJA		TORRONTES		0.1665	0.0000	0.2299	0.0000	0.0302
MENDOZA		TORRONTES		0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0147
MENDOZA		TORRONTES		0.0000	0.0000	0.0024	0.0114	0.0006
MENDOZA		TORRONTES		0.0000	0.0000	0.0000	0.2870	0.0561
	RIOJA		TORRONTES	0.0061	0.0000	0.0000	0.0000	0.0414
	RIOJA		TORRONTES	0.0000	0.0065	0.0107	0.0000	0.0785

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIETADES	(R) -Mirtrenol	(R) -Nerolidol	(S) -nerolidol	γ-terpineno	Acetato de isobutilo
	RIOJA		TORRONTES	0.0000	0.0078	0.0170	0.0290	0.0000
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.0000	0.0126	0.0182	0.0067	0.0137
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.0006	0.0009	0.0386	0.0250
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0190
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.0082	0.0174	0.3996	0.0503
	VALLE UCO		SAUVIGNON	0.0004	0.0090	0.0142	0.1985	0.0308
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1694
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0157
MENDOZA		TORRONTES		0.0000	0.0033	0.0068	0.0051	0.0286
MENDOZA		TORRONTES		0.0000	0.0014	0.0103	0.1861	0.0599
MENDOZA		TORRONTES		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0212
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0229
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.0000	0.0011	0.0000	0.0051
VALLE UCO		CHARDONNAY		0.0000	0.0000	0.0125	0.0000	0.0571
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0220
VALLE UCO		TORRONTES		0.0000	0.1644	0.2400	1186.0000	1.2000
RIOJA		TORRONTES		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0047
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0000	0.0004	0.0002	0.0229	0.0168
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.0000	0.0000	0.0078	0.0000	0.0327
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0000	0.0000	0.0000	0.0568	0.0207
VALLE UCO		SAUVIGNON		0	0	0	0	0.0037

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIETADES	(Z)-Cinamaldehído	Acetato de nerilo	Laureato de etilo	Isoeugenol	Cis-Wiskeylactona
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.0000	0.0085	0.0000	0.0000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0038	0.0000	0.0103	0.0000	0.0000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0656	0.0045	0.0000	0.0000	0.0000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0994	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0692	0.0073	0.0000	0.0000	0.0000
	ESTE		CEREZA	0.0590	0.0047	0.0000	0.0000	0.0000
	ESTE		CEREZA	0.0194	0.0093	0.0000	0.0000	0.0000
	ESTE		CEREZA	0.0197	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	ESTE		CEREZA	0.0273	0.0030	0.0000	0.0000	0.0000
	ESTE		CEREZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.0000	0.0000	0.0025	0.0128	0.0000
RIOJA		TORRONTES		0.0000	0.0000	0.0005	0.0009	0.0000
MENDOZA		TORRONTES		0.0000	0.0000	0.0004	0.0017	0.0000
MENDOZA		TORRONTES		0.0008	0.0000	0.0027	0.0000	0.0000
MENDOZA		TORRONTES		0.0056	0.0000	0.0033	0.0005	0.0000
	RIOJA		TORRONTES	0.0000	0.0000	0.0025	0.0000	0.0000
	RIOJA		TORRONTES	0.0016	0.0000	0.0026	0.0000	0.0000
	RIOJA		TORRONTES	0.0000	0.0000	0.0144	0.0006	0.0000
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.0004	0.0000	0.0054	0.0000	0.0000

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIETADES	(Z)-Cinamaldehído	Acetato de nerilo	Laureato de etilo	Isoeugenol	cis- Wiskeylactona
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.0000	0.0009	0.0001	0.0000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0.0000	0.0000	0.0010	0.0000	0.0000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.0000	0.0022	0.0000	0.0000
	VALLE UCO		SAUVIGNON	0.0000	0.0102	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0000	0.0000	0.0128	0.0000	0.0000
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0000	0.0000	0.0002	0.0000	0.0000
MENDOZA		TORRONTES		0.0000	0.0000	0.0025	0.0000	0.0000
MENDOZA		TORRONTES		0.0007	0.0000	0.0032	0.0000	0.0000
MENDOZA		TORRONTES		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0004	0.0000	0.0008	0.0000	0.0000
VALLE UCO		CHARDONNAY		0.0032	0.0000	0.0036	0.0000	0.0000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.0000	0.0096	0.0000	0.0000
VALLE UCO		TORRONTES		0.0000	0.0000	0.0775	0.0000	0.0000
ROJA		TORRONTES		0.0000	0.0000	0.0015	0.0000	0.0008
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0000	0.0034	0.0000	0.0000	0.0000
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.0000	0.0000	0.0078	0.0000	0.0000
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0033	0.0000	0.0002	0.0003	0.0000
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIEDADES	trans- Wiskylactona	γ - Decanolactona	δ - Undecanolactona	δ - Dodecanolactona	δ - Dodecanolactona
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.000	0.000	0.000	0.0102	0.0048
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0016	0.000	0.000	0.0011	0.0016
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.000	0.000	0.0021	0.3770	0.0035
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.000	0.000	0.000	0.0038	0.000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.000	0.000	0.000	0.0160	0.000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0005	0.000	0.000	0.0007	0.000
	ESTE		CEREA	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	ESTE		CEREA	0.0061	0.000	0.000	0.0166	0.0010
	ESTE		CEREA	0.000	0.0614	0.000	0.0059	0.000
	ESTE		CEREA	0.000	0.000	0.000	0.0003	0.000
	ESTE		CEREA	0.000	0.000	0.0210	0.0032	0.000
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.0850	0.000	0.000	0.0591	0.0370
RIOJA		TORRONTES		0.0114	0.0114	0.0030	0.0132	0.0052
MENDOZA		TORRONTES		0.0071	0.0142	0.0024	0.0031	0.0075
MENDOZA		TORRONTES		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
MENDOZA		TORRONTES		0.0076	0.000	0.000	0.0373	0.000
	RIOJA		TORRONTES	0.0060	0.000	0.000	0.0135	0.0053
	RIOJA		TORRONTES	0.0080	0.000	0.000	0.0128	0.000
	RIOJA		TORRONTES	0.0029	0.000	0.000	0.0118	0.000
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.0002	0.000	0.000	0.0016	0.0053

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIEDADES	Trans-Wiskeylactona	γ-Decanolactona	δ-Undecanolactona	δ-Dodecanolactona	δ-Dodecanolactona
MENDOZA		CHARDONNAY		0.00180	0.00000	0.00000	0.00100	0.00000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0.00130	0.00000	0.00000	0.00260	0.00000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.00540	0.00480	0.00000	0.01610	0.00360
	VALLE UCO		SAUVIGNON	0.00000	0.00000	0.00000	0.00580	0.00250
MENDOZA		SAUVIGNON		0.00700	0.00000	0.00000	0.01780	0.00490
MENDOZA		SAUVIGNON		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00070
MENDOZA		TORRONTES		0.00220	0.00370	0.00000	0.00070	0.00140
MENDOZA		TORRONTES		0.00480	0.00650	0.00000	0.00930	0.00110
MENDOZA		TORRONTES		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
MENDOZA		SAUVIGNON		0.00000	0.01570	0.00000	0.03630	0.01340
MENDOZA		CHARDONNAY		0.00020	0.00000	0.00000	0.00140	0.00000
VALLE UCO		CHARDONNAY		0.00960	0.00000	0.00190	0.00730	0.00000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.00190	0.00000	0.00000	0.00090	0.00000
VALLE UCO		TORRONTES		0.02170	0.72220	0.00000	4.03000	0.00000
RIQUA		TORRONTES		0.00150	0.01250	0.00030	0.02990	0.00430
MENDOZA		SAUVIGNON		0.00490	0.00050	0.00000	0.00000	0.00000
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.00980	0.00000	0.00000	0.01350	0.00000
MENDOZA		SAUVIGNON		0.00660	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.00120	0.00210	0.00000	0.00000	0.00000

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIEDADES	Antranilato de etilo	Cineol	Mentol	Eugenol	Acetato de genarilo
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00040	0.00000	0.00060	0.00310	0.00050
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00030	0.00000	0.00000	0.00070	0.00000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00170	0.01320	0.00180	0.00000	0.00000
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.00150	0.00000	0.00000	0.00000	0.00170
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00080	0.00370	0.00000	0.00000	0.00050
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.00130	0.00000	0.00000	0.00000	0.00190
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00090	0.00000	0.00000	0.00000	0.00280
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00550	0.00000	0.00000	0.00000	0.00220
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00230	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.00030	0.00000	0.00000	0.00070	0.00060
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00660	0.00000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00010	0.00010	0.00030	0.00000	0.00030
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00000	0.00070	0.00000	0.00030	0.00000
	MENDOZA		TORRONTES	0.00040	0.00030	0.00000	0.00340	0.00140
	RIOJA		TORRONTES	0.00130	0.08760	0.00000	0.05710	0.00820
	RIOJA		TORRONTES	0.00210	0.00000	0.08310	0.07870	0.00000
	RIOJA		TORRONTES	0.00000	0.00000	0.00000	0.04290	0.00000
	RIOJA		TORRONTES	0.00000	0.00320	0.00000	0.04600	0.01920
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.00680	0.00000	0.00000	0.00000	0.00600
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.01320	0.00000	0.00000	0.00000	0.00700

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIETADES	Antraniato de etilo	Cineol	Mentol	Eugenol	Acetato de genarlio
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.01850	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.00510	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.02530	0.00440	0.00000	0.00930	0.00000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.00020	0.00000	0.00000	0.00000	0.00250
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.00120	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.00120	0.00000	0.00000	0.00100	0.00000
	ESTE		CEREA	0.00000	0.02800	0.00000	0.00300	0.00000
	ESTE		CEREA	0.00050	0.00030	0.00090	0.01240	0.00000
	ESTE		CEREA	0.00450	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	ESTE		CEREA	0.00050	0.00000	0.00980	0.00000	0.00050
	ESTE		CEREA	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.00940	0.00790	0.00000	0.00000	0.06470
RIOJA		TORRONTES		0.00980	0.05490	0.01460	0.00000	0.05840
MENDOZA		TORRONTES		0.00940	0.00230	0.00000	0.01520	0.00730
MENDOZA		TORRONTES		0.00780	0.00540	0.00090	0.08350	0.00000
MENDOZA		TORRONTES		0.03810	0.00560	0.00000	0.04490	0.00540
	RIOJA		TORRONTES	0.00000	0.00320	0.00000	0.04600	0.01920
	RIOJA		TORRONTES	0.00510	0.00420	0.00000	0.05300	0.01840
	RIOJA		TORRONTES	0.00740	0.01180	0.00000	0.06450	0.04230
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.01380	0.00610	0.00000	0.01080	0.00650

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIETADES	Antraniato de etilo	Cineol	Mentol	Eugenol	Acetato de genarilio
MENDOZA		CHARDONNAY		0.00060	0.00030	0.00010	0.00090	0.00040
MENDOZA		CHARDONNAY		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0.00360	0.00200	0.00000	0.00090	0.00200
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.02130	0.00000	0.00000	0.00000	0.01170
	VALLE UCO		SAUVIGNON	0.00110	0.00000	0.00000	0.00000	0.00420
MENDOZA		SAUVIGNON		0.03630	0.00000	0.01060	0.00000	0.00000
MENDOZA		SAUVIGNON		0.00150	0.00000	0.00350	0.00130	0.00440
MENDOZA		TORRONTES		0.00960	0.00000	0.00000	0.00000	0.00390
MENDOZA		TORRONTES		0.00730	0.00130	0.00000	0.00410	0.00000
MENDOZA		TORRONTES		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
MENDOZA		SAUVIGNON		0.00000	2.10070	0.67630	0.00000	0.03980
MENDOZA		CHARDONNAY		0.00080	0.00000	0.00000	0.00020	0.00000
VALLE UCO		CHARDONNAY		0.01250	0.00000	0.00450	0.00180	0.00000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.00220	0.00000	0.00000	0.00000	0.00240
VALLE UCO		TORRONTES		0.61400	0.88390	0.05710	0.00000	0.56360
RIOJA		TORRONTES		0.02590	0.01320	0.00000	0.09000	0.04190
MENDOZA		SAUVIGNON		0.00060	0.00000	0.00000	0.00100	0.01170
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.01010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
MENDOZA		SAUVIGNON		0.00070	0.00110	0.00000	0.00040	0.00000
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.00450	0.00730	0.00000	0.00020	0.00000

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIETADES	2-Feniletanol	α -Ionona	B-Ionona	Nonanal	4-metil-2-Pentanol
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.000	0.266	0.000	0.001	0.000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.000	0.485	0.001	0.000	0.000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0.000	1.859	0.000	0.002	0.000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.000	0.000	2.431	0.001	0.000
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0.000	10.133	0.000	0.000	0.000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.001	0.000	2.025	0.001	0.000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.000	0.016	0.000	0.000	0.000
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0.000	0.222	0.002	0.001	0.000
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0.003	0.000	0.000	0.003	0.000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.000	0.321	0.000	0.000	0.000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.000	0.000	0.000	0.385	0.000
	MENDOZA		TORRONTES	0.000	0.172	0.000	0.000	0.000
	RIOJA		TORRONTES	0.000	1.195	0.000	0.000	0.000
	RIOJA		TORRONTES	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	RIOJA		TORRONTES	0.000	1.806	0.000	0.000	0.000
	RIOJA		TORRONTES	0.000	0.000	0.002	0.009	0.008
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.000	1.430	0.000	0.005	0.000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIETADES	2-Feniletanol	α - Ionona	β - Ionona	Nonanal	4-metil-2-Pentanol
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.00	2.236	0.00	0.00	0.00
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.00	0.00	0.00	0.053	0.00
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.00	1.335	0.00	0.00	0.00
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.00	0.001	0.00	0.00	0.00
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.001	1.230	0.00	0.006	0.00
	ESTE		CEREA	0.00	0.00	5.100	0.002	0.00
	ESTE		CEREA	0.00	0.00	2.962	0.766	0.001
	ESTE		CEREA	0.00	0.00	2.209	0.00	0.00
	ESTE		CEREA	0.00	0.00	2.303	0.00	0.00
	ESTE		CEREA	0.00	0.00	1.875	0.00	0.001
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.00	0.001	0.004	0.005	0.00
RIOJA		TORRONTES		0.00	0.00	1.614	0.00	0.004
MENDOZA		TORRONTES		0.00	0.00	0.966	0.002	0.00
MENDOZA		TORRONTES		0.00	0.00	7.839	0.010	0.00
MENDOZA		TORRONTES		0.00	0.00	8.004	0.031	0.00
	RIOJA		TORRONTES	0.00	0.00	0.002	0.009	0.008
	RIOJA		TORRONTES	0.00	1.707	0.006	0.005	0.009
	RIOJA		TORRONTES	0.00	3.064	0.001	0.012	0.005
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.001	0.00	0.007	0.029	0.003
MENDOZA		CHARDONNAY		0.00	0.00	0.001	0.00	0.00
MENDOZA		CHARDONNAY		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIEDADES	2-Feniletanol	α -ionona	β -ionona	Nonanal	4-metil-2-Pentanol
MENDOZA		CHARDONNAY		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0.000	0.0195	0.000	0.0000	0.000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.000
	VALLE UCO		SAUVIGNON	0.0027	17.416	0.0148	0.0000	0.000
MENDOZA		SAUVIGNON		0.000	0.0023	0.000	0.0006	0.000
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0017	0.000	0.000	0.6673	0.0002
MENDOZA		TORRONTES		0.0000	2.1400	0.0064	0.0000	0.0000
MENDOZA		TORRONTES		0.0000	1.5895	0.0045	0.0051	0.0000
MENDOZA		TORRONTES		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0117	2.5537	0.0755	0.0201	0.0000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.2713	0.0001	0.0000	0.0000
VALLE UCO		CHARDONNAY		0.0000	0.0000	0.0041	0.0000	0.0000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.0205	0.0000	0.0000	0.0000
VALLE UCO		TORRONTES		0.0000	0.0241	0.0000	0.4907	0.0568
ROJA		TORRONTES		0.0000	0.0000	0.0000	0.0133	0.0033
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0004	0.2198	0.0043	0.0451	0.0000
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0003	0.3576	0.0000	0.0080	0.0000
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.000	0.5307	0.0017	0.0006	0.0000

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIETADES	(S) y (R) Citronelal	Citral1	Citral2	Feniletanol	α -Pino + Dipenteno
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00360	0.0097	0.0000	0.00020	0.00070
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00000	0.0028	0.0021	0.00030	0.00000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00000	0.065	0.0091	0.00000	0.00000
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.00000	0.0046	0.0050	0.00000	0.00000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.15850	0.0029	0.0000	0.00890	0.00000
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.00000	0.0028	0.0141	0.00000	0.00190
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00000	0.0139	0.0000	0.00000	10.963
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.07050	0.0001	0.0046	0.00030	0.0000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00000	0.0311	0.0000	0.00000	0.0000
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.00080	0.0084	0.0102	0.00000	0.0000
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.00400	0.0134	0.0067	0.01690	0.0931
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00000	0.0076	0.0018	0.00000	0.0068
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00790	0.0101	0.0015	0.00000	0.0000
	MENDOZA		TORRONTES	0.00000	0.0043	0.0000	0.01800	0.0318
	RIOJA		TORRONTES	0.02140	0.0067	0.0000	0.01420	0.0000
	RIOJA		TORRONTES	0.00300	0.0081	0.0000	0.00560	0.0007
	RIOJA		TORRONTES	0.00530	0.008	0.0000	0.00140	0.0000
	RIOJA		TORRONTES	0.12670	0.0138	0.0000	0.00000	0.0000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.00000	0.0286	0.0000	0.00000	0.0000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.03580	0.0473	0.0000	0.00000	0.0159
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.0263	0.0000	0.00000	0.000

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIETADES	(S) y (R) Citronelal	Citra1f	Citra2	Feniletanol	α -pineno + Dipenteno
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.01090	0.03360	0.00000	0.00000	0.00000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.00000	0.00210	0.00000	0.00470	0.00000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.00000	0.00720	0.00310	0.00000	0.00000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.00000	0.05750	0.00000	0.00000	0.00000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.00000	0.00370	0.00000	0.00000	0.00160
	ESTE		CEREZA	0.00000	0.77010	0.00180	0.00000	0.00380
	ESTE		CEREZA	0.00000	0.84010	0.00040	0.00110	0.00000
	ESTE		CEREZA	0.00000	0.71520	0.00990	0.00000	0.00000
	ESTE		CEREZA	0.00000	0.41740	0.00010	0.00000	0.00070
	ESTE		CEREZA	0.00000	0.00240	0.00000	0.00000	0.00000
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.00000	0.11480	0.34990	0.02750	0.25150
ROJA		TORRONTES		0.02760	0.01350	0.00650	0.01340	0.03550
MENDOZA		TORRONTES		0.03120	0.06110	0.01020	0.01790	0.02140
MENDOZA		TORRONTES		0.56790	0.06680	0.00000	0.00000	0.05620
MENDOZA		TORRONTES		0.33740	0.05390	0.01730	0.00000	0.00000
ROJA	ROJA		TORRONTES	0.12670	0.01380	0.00000	0.00000	0.00000
ROJA	ROJA		TORRONTES	0.00000	0.13700	0.00770	0.00010	0.00650
ROJA	ROJA		TORRONTES	0.00000	0.19440	0.01290	0.00310	0.00000
VALLE UCO		SAUVIGNON		1.26140	0.05790	0.00000	0.01190	0.00000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.00000	0.02430	0.00300	0.00000	0.00000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIETADES	(S) y (R) Citronelal	Citra1f	Citra12	Feniletanol	α -pineno + Dipenteno
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	VALLEUCO		CHARDONNAY	0.0000	0.0304	0.0000	0.0000	0.0000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0061	0.0062	0.0000	0.0022	0.8788
	VALLEUCO		SAUVIGNON	0.0000	0.0281	0.0001	0.0000	0.0153
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0361	0.0067	0.0045	0.0000	0.0000
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0024
MENDOZA		TORRONTES		0.3823	0.0004	0.1160	0.0000	0.0000
MENDOZA		TORRONTES		0.0000	0.0037	0.0076	0.0000	0.1579
MENDOZA		TORRONTES		0.5369	0.0904	0.0000	0.0006	0.0000
MENDOZA		SAUVIGNON		0.3345	0.0047	0.0043	0.0009	0.0008
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.0011	0.0000	0.0000	0.0000
VALLEUCO		CHARDONNAY		0.0007	0.0517	0.0109	0.0000	0.0077
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.0339	0.0000	0.0001	0.0000
VALLEUCO		TORRONTES		1.8368	2.1924	0.1075	0.1248	0.1214
RIOJA		TORRONTES		0.0000	0.2060	0.0013	0.0030	0.0148
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0000	0.0185	0.0000	0.0000	0.0000
VALLEUCO		SAUVIGNON		0.0000	0.1351	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0000	0.0313	0.0000	0.0057	0.0000
VALLEUCO		SAUVIGNON		0.0000	0.0275	0.0000	0.0000	0.0000

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIETADES	Dipenteno	Citronelol	γ -Butirolactona	Lactato de etilo	Acetato de hexilo
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0000	0.0000	0.0088	0.0000	0.0052
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0000	0.0000	0.0037	0.0000	0.0038
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0241	0.0000	0.0147	0.0000	0.0000
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.0000	0.0000	0.0359	0.0000	0.0135
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0000	0.0000	0.0056	0.0000	0.0000
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.0000	0.0000	0.0321	0.0000	0.0322
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0000	0.0000	0.0367	0.0000	0.0477
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0000	0.0000	0.0913	0.0000	0.0001
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0014	0.0000	0.0133	0.0000	0.0000
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.0000	0.0000	0.0098	0.0000	0.0094
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.0000	0.0000	0.0178	0.0000	0.0094
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0000	0.0000	0.0050	0.0001	0.0073
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0000	0.0000	0.0041	0.0000	0.0226
	MENDOZA		TORRONTES	0.0040	0.0103	0.0050	0.0000	0.0095
	RIOJA		TORRONTES	0.0000	0.0000	0.0127	0.0000	0.0061
	RIOJA		TORRONTES	0.0000	0.0000	0.0313	0.0000	0.0155
	RIOJA		TORRONTES	0.0000	0.0000	0.0192	0.0000	0.0015
	RIOJA		TORRONTES	0.0000	0.0000	0.4034	0.0000	0.0000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.0000	0.0075	0.0000	0.0000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.0000	0.0464	0.0000	0.0000

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIETADES	Dipenteno	Citronelol	γ -Butirolactona	Lactato de etilo	Acetato de hexilo
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.0000	0.0694	0.0000	0.0000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.0000	0.0237	0.0000	0.0567
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.0000	0.0094	0.0000	0.0106
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.0000	0.0176	0.0000	0.0283
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.0000	0.0109	0.0000	0.0280
	ESTE		CEREZA	0.0000	0.0000	0.0062	0.0000	0.0034
	ESTE		CEREZA	0.0000	0.0000	0.0052	0.0000	0.0000
	ESTE		CEREZA	0.0000	0.0000	0.0059	0.0000	0.0028
	ESTE		CEREZA	0.0000	0.0000	0.0007	0.0000	0.0000
	ESTE		CEREZA	0.0021	0.0000	0.0000	0.0000	0.0092
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.0000	0.0000	0.0306	0.0017	0.0025
RIOJA		TORRONTES		0.0000	0.0456	0.0188	0.0071	0.0333
MENDOZA		TORRONTES		0.0000	0.0428	0.0402	0.0000	0.0039
MENDOZA		TORRONTES		0.0000	0.0000	0.0590	0.0000	0.0031
MENDOZA		TORRONTES		0.0000	0.0000	0.2548	0.0000	0.0000
	RIOJA		TORRONTES	0.0000	0.0000	0.4034	0.0000	0.0000
	RIOJA		TORRONTES	0.0001	0.0001	0.0565	0.0000	0.0000
	RIOJA		TORRONTES	0.0000	0.0000	0.0000	0.2889	0.0000
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.0000	0.0000	0.0381	0.0000	0.0000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.0000	0.0307	0.0000	0.0000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIEDADES	Dipenteno	Citronelol	γ -Butirolactona	Acetato de butilo + Lactato de etilo	Acetato de hexilo
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0.0744	0.0000	0.0148	0.0000	0.0000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0306	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001
	VALLE UCO		SAUVIGNON	0.0000	0.0000	0.0000	0.0101	0.0000
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0000	0.0000	0.0681	0.0000	0.0000
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0000	0.0001	0.0000	0.0013	0.0000
MENDOZA		TORRONTES		0.0003	0.0000	0.0494	0.0000	0.0000
MENDOZA		TORRONTES		0.0000	0.0002	0.0665	0.0006	0.0000
MENDOZA		TORRONTES		0.0000	0.0000	0.0000	0.0556	0.0000
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0000	0.0000	0.0179	0.0000	0.0000
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
VALLE UCO		CHARDONNAY		0.0000	0.0000	0.0374	0.0000	0.0023
MENDOZA		CHARDONNAY		0.0007	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
VALLE UCO		TORRONTES		0.0000	0.0855	0.2218	17593.0000	0.0000
RIQUA		TORRONTES		0.0004	0.0006	0.0488	0.0048	0.0000
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0000	0.0000	0.0056	0.0000	0.0000
VALLE UCO		SAUVIGNON		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA		SAUVIGNON		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIETADES	(E)-2-Hexenol	Damascenona	Propanoato de etilo	Caprato de etilo	Guayacol
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0003	0.0022	0.0000	0.0011	0.0011
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0008	0.0014	0.0000	0.0013	0.0039
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0017	0.0000	0.0008	0.0029	0.0012
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.0057	0.0034	0.0000	0.0125	0.0096
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0016	0.0014	0.0000	0.0068	0.0006
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.0040	0.0000	0.0000	0.0074	0.0000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0029	0.0150	0.0000	0.0239	0.0000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0000	0.0120	0.0005	0.0006	0.0065
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0185	0.0071	0.0000	0.0447	0.0112
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.0011	0.0007	0.0000	0.0018	0.0000
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.0000	0.0000	0.0000	0.0013	0.0000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0015	0.0007	0.0000	0.0017	0.0011
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0051	0.0000	0.0000	0.0063	0.0000
	MENDOZA		TORRONTES	0.0002	0.0000	0.0000	0.0008	0.0000
	RIOJA		TORRONTES	0.0063	0.0000	0.0000	0.0058	0.0403
	RIOJA		TORRONTES	0.0044	0.0049	0.0000	0.0111	0.0375
	RIOJA		TORRONTES	0.0000	0.0000	0.0000	0.0027	0.0084
	RIOJA		TORRONTES	0.0226	0.0050	0.0000	0.0399	0.0154
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.3817	0.0055	0.0105	0.0152	0.4720
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.6364	0.0068	0.0416	0.0094
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.0221	0.0124	0.0794	0.0000

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIETADES	Hexanal	Carvacrol	Timol	4-Terpineol	inalol+ Heptanoato de etilo
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00080	0.00350	0.00030	0.00180	0.00270
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00000	0.00000	0.00060	0.00550	0.00060
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00030	0.00000	0.00110	0.00580	0.00080
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.00000	0.00000	0.00480	0.02530	0.00210
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00000	0.00000	0.00240	0.01030	0.00040
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.00000	0.00000	0.00750	0.02310	0.00000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00000	0.00260	0.00300	0.05550	0.00280
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00060	0.01250	0.00000	0.04090	0.00090
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00580	0.00670	0.00000	0.13560	0.00440
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.00000	0.00000	0.00180	0.00900	0.00060
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.00000	0.01340	0.00240	0.02040	0.06870
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00010	0.00000	0.00090	0.00520	0.00050
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00300	0.00000	0.00140	0.00430	0.00080
	MENDOZA		TORRONTES	0.00180	0.00180	0.00030	0.00500	0.00120
	RIOJA		TORRONTES	0.00000	0.07610	0.00340	0.01500	0.00270
	RIOJA		TORRONTES	0.00330	0.04720	0.00250	0.01880	0.00660
	RIOJA		TORRONTES	0.00000	0.01730	0.00000	0.01040	0.00000
	RIOJA		TORRONTES	0.00150	0.00520	0.01130	0.14030	0.17660
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.00560	0.04680	0.00000	0.00940	0.00390
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.00470	0.34000	0.00770	0.75490	0.01060
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0226	0.5852	0.0241	0.2312	0.0208

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIETADES	Octanoato de etilo	2-Isopropil-3-metoxipirazina	2-Isobutil-3-metoxipirazina	α - Terpineol	3,4-Dimetilfenol
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0000	0.0000	0.0004	0.0007	0.0004
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0000	0.0000	0.0048	0.0000	0.0000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0000	0.0000	0.0007	0.0014	0.0007
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.0000	0.0000	0.0347	0.0012	0.0000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0000	0.0000	0.0008	0.0000	0.0000
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.0000	0.0028	0.0052	0.0000	0.0067
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0000	0.0000	0.0035	0.0031	0.0000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0000	0.0004	0.1688	0.0058	0.0000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0000	0.0000	0.0729	0.0000	0.0000
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.0000	0.0000	0.0008	0.0000	0.0000
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.0000	0.0000	0.0049	0.0024	0.0020
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0000	0.0002	0.0011	0.0007	0.0003
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.0000	0.0000	0.0071	0.0033	0.0000
	MENDOZA		TORRONTES	0.0000	0.0000	0.0010	0.0017	0.0092
	RIOJA		TORRONTES	0.0000	0.0000	0.0421	0.0000	0.0000
	RIOJA		TORRONTES	0.0000	0.0000	0.0700	0.0000	0.0000
	RIOJA		TORRONTES	0.0000	0.0000	0.0129	0.0000	0.0000
	RIOJA		TORRONTES	0.0506	0.0000	0.0797	0.0195	0.0000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.0000	0.0195	0.0480	0.0029
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.0000	0.1085	0.1527	0.0112
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0000	0.0959	0.1515	0.0053	0.0198

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIETADES	Dodecanol	1-Feniletanol	+ Acetato de inailio	Nerol	(S)-Mirtanol
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.000	0.002	0.000	0.010	0.003
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.000	0.005	0.000	0.007	0.009
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.000	0.002	0.002	0.001	0.000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.000	0.004	0.002	0.000	0.000
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.000	0.000	0.000	0.001	0.005
	VALLE LUCO		CHARDONNAY	0.000	0.002	0.000	0.004	0.000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.000	0.002	0.000	0.000	0.005
	MENDOZA		TORRONTES	0.000	0.000	0.000	0.001	0.003
	RIOJA		TORRONTES	0.002	0.006	0.000	0.000	0.005
	RIOJA		TORRONTES	0.003	0.003	0.000	0.005	0.003
	RIOJA		TORRONTES	0.000	0.000	0.000	0.003	0.017
	RIOJA		TORRONTES	0.005	0.022	0.000	0.023	0.000
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.000	0.016	0.000	0.002	0.010
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.000	0.006	0.000	0.000	0.005
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.008	0.0065	0.000	0.000	0.000

ORIGEN DECLARADO	ORIGEN	VARIEDAD DECLARADA	VARIETADES	α - Terpineno	Maleato de dietilo	Miristato de etilo
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.05480	0.00220	0.00210
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.01000	0.00070	0.00060
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.05220	0.00650	0.01420
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0.04920	0.00460	0.00240
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.03860	0.00270	0.00150
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0.05360	0.00000	0.00000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.01580	0.00140	0.00080
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.02940	0.00310	0.00150
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.02820	0.00060	0.00020
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0.05990	0.00000	0.00000
	VALLE UCO		CHARDONNAY	0.00300	0.00090	0.00050
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.00000	0.00000	0.00000
	MENDOZA		CHARDONNAY	0.03430	0.00360	0.00210
	MENDOZA		TORRONTES	0.00000	0.00330	0.00160
	RIOJA		TORRONTES	0.06660	0.01070	0.00330
	RIOJA		TORRONTES	0.01750	0.01760	0.00180
	RIOJA		TORRONTES	0.07250	0.02380	0.01020
	RIOJA		TORRONTES	0.00000	0.00000	0.01740
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.09070	0.00000	0.00300
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.08120	0.02040	0.01660
	MENDOZA		SAUVIGNON	0.0569	0.0000	0.0000

ANEXO IV

VINOS Y VALOR DE AROMA (OAV)

1. Torrontés riojano

ORIGEN	Hexanol	OAV	p-Anisaldheido	OAV	trans-Anetol	OAV	(R)-Mirtenol	OAV
MENDOZA	0.0001	0.0000	0.001092	0.0218	0.0111	0.2230	0.0000	Sin registro
RIOJA	0.0091	0.0037	0.05284	1.0568	0.0214	0.4288	0.0288	
RIOJA	0.0374	0.0150	0.999316	19.9863	0.2288	4.5760	0.0216	
RIOJA	0.0000	0.0000	0.1298	2.5960	0.0364	0.7288	0.0710	
RIOJA	0.0000	0.0000	0.07890712	1.5781	1.8815	37.6307	0.0061	
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.16804408	3.3609	1.1330	22.6591	0.0000	
ESTE	0.0000	0.0000	0.8403432	16.8069	0.0000	0.0000	0.1665	
MENDOZA	0.5276	0.2110	0.0210081	0.4202	0.1538	3.0761	0.0000	
ESTE	0.0000	0.0000	0	0.0000	1.3248	26.4962	0.0000	
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.09642	1.9284	0.0000	0.0000	0.0000	
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.07890712	1.5781	1.8815	37.6307	0.0061	
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.12023218	2.4046	2.3278	46.5554	0.0000	
RIOJA	3.0931	1.2372	0.09766504	1.9533	0.0000	0.0000	0.0000	
ESTE	0.0000	0.0000	2.98367066	59.6734	0.0000	0.0000	0.0000	
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.12520252	2.5041	1.0247	20.4947	0.0000	

ORIGEN	(R)-Nerolidol	OAV	(S)-Nerolidol	OAV	Isoeugenol	OAV	Cineol	OAV
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0159	0.7961
RIOJA	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	4.3811	219.0550
RIOJA	0.0000	0.0000	0.0002	0.0000	0.1107	0.1350	0.0000	0.0000
RIOJA	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
RIOJA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1614	8.0679
MENDOZA	0.0001	0.0000	0.0001	0.0000	0.0156	0.0190	0.3932	19.6607
ESTE	0.0000	0.0000	0.0036	0.0001	0.0011	0.0013	2.7434	137.1693
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0021	0.0026	0.1172	5.8585
ESTE	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2684	13.4205
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0006	0.0007	0.2798	13.9875
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1614	8.0679
MENDOZA	0.0001	0.0000	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.2121	10.6068
RIOJA	0.0001	0.0000	0.0003	0.0000	0.0008	0.0009	0.5892	29.4589
ESTE	0.0026	0.0000	0.0037	0.0001	0.0000	0.0000	44.1951	2209.7545
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.6596	32.9793

Continuación c.v. Torrontés riojano.

ORIGEN	Mentol	OAV	Eugenol	OAV	(E)-3-Hexenol	OAV	Guayacol	OAV
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.676	135.2101	0.0000	7.308E-06	0.0000	0.0000
RIOJA	0.0000	0.0000	11.426	2285.1200	0.0017	2.818E-04	0.8771	19.0681
RIOJA	0.1038	0.1298	15.749	3149.8232	0.0000	0.0000	0.8154	17.7250
RIOJA	0.0000	0.0000	8.588	1717.5000	0.0003	4.399E-05	0.1820	3.9556
RIOJA	0.0000	0.0000	9.204	1840.7988	0.0000	0.0000	0.3356	7.2956
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.000	0.0000	0.0029	4.795E-04	0.1633	3.5494
ESTE	0.0183	0.0228	0.000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1588	3.4513
MENDOZA	0.0000	0.0000	3.048	609.6490	0.0000	0.0000	0.0550	1.1957
ESTE	0.0012	0.0014	16.706	3341.2012	0.0000	0.0000	0.4492	9.7654
MENDOZA	0.0000	0.0000	8.985	1797.0800	0.0000	0.0000	0.3049	6.6285
MENDOZA	0.0000	0.0000	9.204	1840.7988	0.0000	0.0000	0.3356	7.2956
MENDOZA	0.0000	0.0000	10.604	2120.7072	0.0000	0.00000	0.1501	3.2626
RIOJA	0.0000	0.0000	12.897	2579.3093	0.0045	7.557E-04	1.2759	27.7371
ESTE	0.0714	0.0893	0.000	0.0000	0.1337	2.229E-02	10.2355	222.5118
MENDOZA	0.0000	0.0000	18.005	3600.9361	0.0050	8.341E-04	0.2029	4.4103

ORIGEN	Carvacrol	OAV	Timol	OAV	4-Terpineol	OAV	2-Isopropil-3-metoxipirazina	OAV
MENDOZA	0.00265	0.00390	0.0050	0.1008	0.0001	5.0349E-07	0.0000	0.0000
RIOJA	0.11198	0.16467	0.0678	1.3564	0.0001	1.4977E-06	0.0000	0.0000
RIOJA	0.06947	0.10216	0.0504	1.0073	0.0002	1.8802E-06	0.0000	0.0000
RIOJA	0.02545	0.03743	0.0000	0.0000	0.0001	1.0418E-06	0.0000	0.0000
RIOJA	0.00761	0.01119	0.2267	4.5338	0.0014	1.4030E-05	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.00617	0.00907	0.1750	3.5007	0.0010	9.6804E-06	0.002791811	0.2792
ESTE	0.00071	0.00105	0.0945	1.8892	0.0001	6.1595E-07	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.00208	0.00305	0.0563	1.1257	0.0000	3.3330E-07	0.0003855	0.0386
ESTE	0.00380	0.00558	0.0097	0.1946	0.0000	0.0000E+00	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.00000	0.00000	0.2852	5.7048	0.0010	1.0156E-05	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.00761	0.01119	0.2267	4.5338	0.0014	1.4030E-05	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.00255	0.00374	0.2163	4.3259	0.0012	1.1634E-05	0.0002262	0.0226
RIOJA	0.03879	0.05704	0.3624	7.2485	0.0009	9.3254E-06	0.0000	0.0000
ESTE	0.16951	0.24928	11.420	228.4121	0.0370	3.6995E-04	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.16035	0.23580	0.7360	14.7208	0.0015	1.4671E-05	0.0000	0.0000

Continuación c.v.Torrentés riojano

ORIGEN	2-Isobutil-3-metoxipirazina	OAV	α -Terpineol	OAV	Nerol	OAV
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0039	0.0131
RIOJA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0014	0.0046
RIOJA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0172	0.0574
RIOJA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0085	0.0284
RIOJA	0.0000	0.0000	0.0002	0.0000	0.0767	0.2556
MENDOZA	0.1192	59591.1500	0.0000	0.0000	0.0246	0.0819
ESTE	0.4550	227515.4500	0.0000	0.0000	0.0031	0.0103
MENDOZA	1.4683	734135.9000	0.0000	0.0000	0.0008	0.0026
ESTE	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0243	0.0808
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0412	0.1374
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0002	0.0000	0.0767	0.2556
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0294	0.0981
RIOJA	0.6145	307232.6500	0.0003	0.0000	0.0480	0.1599
ESTE	11.0874	5543698.2500	0.0013	0.0000	1.1100	3.7001
MENDOZA	0.4549	227452.7500	0.0000	0.0000	0.0091	0.0304

2. c.v. Chardonnay

ORIGEN	Hexanol	OAV	p-Anisaldehído	OAV	trans- Anetol	OAV	(R)-Mirtenol	OAV
MENDOZA	0.0016	0.0006	0.0003	0.0054	0.0013	0.0270	0.0132	Sin registro
MENDOZA	0.0042	0.0017	0.0007	0.0133	0.0007	0.0148	0.0039	
MENDOZA	0.0163	0.0065	0.0000	0.0000	0.0009	0.0173	0.0000	
VALLE DE UCO	0.0054	0.0022	0.0002	0.0049	0.0025	0.0490	0.0000	
MENDOZA	0.0200	0.0080	28.825	576.503	0.0019	0.0373	0.0007	
VALLE DE UCO	0.0040	0.0016	0.0055	0.1109	0.0077	0.1545	0.0323	
MENDOZA	0.0075	0.0030	0.0027	0.0542	0.0131	0.2615	0.0201	
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0105	0.2098	0.0360	0.7193	0.0000	
MENDOZA	0.0044	0.0018	0.0028	0.0551	0.0032	0.0645	0.0085	
VALLE DE UCO	0.0007	0.0003	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0087	
MENDOZA	0.0044	0.0018	0.0008	0.0165	0.0006	0.0111	0.0051	
MENDOZA	0.0009	0.0004	0.0000	0.0000	0.0002	0.0038	0.0038	
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0105	0.2105	0.0367	0.7343	0.0000	
ESTE	0.5385	0.2154	0.0066	0.1313	0.0000	0.0000	0.0000	
ESTE	55.922	22.369	0.0054	0.1077	0.0801	16.028	0.0000	
ESTE	0.0000	0.0000	0.0020	0.0403	0.0000	0.0000	0.0000	
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0074	0.1470	0.1086	21.724	0.0000	
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0062	0.1246	0.1066	21.314	0.0000	
ESTE	0.0000	0.0000	0.0006	0.0122	0.0000	0.0000	0.0000	
ESTE	0.4598	0.1839	0.0053	0.1058	0.0380	0.7603	0.0000	
ESTE	0.0000	0.0000	0.0241	0.4818	0.0240	0.4805	0.0000	
MENDOZA	0.0004	0.0000	0.0003	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0004	0.0000	0.0047	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0027	0.0000	0.0010	0.0000	0.0457	0.0558	0.0132	0.6613
VALLE DE UCO	0.0037	0.0001	0.0054	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0058	0.0001	0.0010	0.0000	0.0000	0.0000	0.0037	0.1867
VALLE DE UCO	0.0008	0.0000	0.0074	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0052	0.0001	0.0031	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Continuación c.v. Chardonnay.

ORIGEN	(R)-Nerolidol	OAV	(S)-Nerolidol	OAV	Isoeugenol	OAV	Cineol	OAV
MENDOZA	0.0059	0.0001	0.0012	0.0000	0.0002	0.0002	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0007	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
VALLE DE UCO	0.0012	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0002	0.0000	0.0008	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0054
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0007	0.0336
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0020	0.0987
ESTE	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ESTE	0.0033	0.0001	0.0068	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ESTE	0.0014	0.0000	0.0103	0.0002	0.0000	0.0000	0.0013	0.0656
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	21.007	1.050.368
ESTE	0.0000	0.0000	0.0011	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ESTE	0.0000	0.0000	0.0125	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ESTE	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0034	0.0051	0.0003	0.0061	0.0018	1.8E-05	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0005	0.0113	0.0055	5.52E-05	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0011	0.022	0.0057	5.76E-05	0.0000	0.0000
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0047	0.0958	0.0253	0.0002	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0023	0.0479	0.0103	0.0001	0.0000	0.0000
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0075	0.1505	0.0231	0.0002	0.0027	0.2791
MENDOZA	0.0026	0.0038	0.0029	0.0598	0.0554	0.0005	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0124	0.0183	0.0000	0.0000	0.0409	0.0004	0.0003	0.0385
MENDOZA	0.0067	0.0098	0.0000	0.0000	0.1356	0.0013	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0018	0.0362	0.0090	9.04E-05	0.0000	0.0000
VALLE DE UCO	0.01344	0.0197	0.0024	0.0485	0.0203	0.0002	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0008	0.0171	0.0052	5.24E-05	0.0002	0.0226
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0013	0.0273	0.0043	4.32E-05	0.0000	0.0000
MENDOZA	1.66E-10	2,44E-06	3.78E-10	7.56E-09	3.31E-09	3.31E-11	0.0000	0.0000

Continuación c.v. Chardonnay.

ORIGEN	Carvacrol	OAV	Timol	OAV	4-Terpineol	OAV	2-Isopropil-3-metoxipirazina	OAV
MENDOZA	1.16E-13	1,71E-09	2.65E-13	5.3E-12	2.31E-12	2.31E-14	0.0000	0.0000
VALLE DE UCO	0.0075	0.0110	0.0000	0.0000	0.136409786	0.001364	0.0000	0.0000
ESTE	0.0018	0.0026	0.0000	0.0000	0.0091	9.17E-05	0.0015	0.1537
ESTE	0.0000	0.0000	0.0219	0.4398	0.0608	0.0006	0.0009	0.0999
ESTE	0.0096	0.0141	0.0078	0.1561	0.0863	0.0008	0.0013	0.1322
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0098	0.1961	0.1494	0.0014	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1512	0.0015	0.0000	0.0000
ESTE	0.0006	0.0010	0.0002	0.0040	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ESTE	0.0040	0.0058	0.0080	0.1600	0.0976	0.0009	0.0193	193.256
ESTE	0.0078	0.0116	0.0000	0.0000	0.1576	0.0015	0.0000	0.0000

3. c.v. Sauvignon blanc

ORIGEN	Hexanol	OAV	p-Anisaldeido	OAV	trans Anetol	OAV	(R)-Mirtenol	OAV
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0062	0.1236	0.1167	23.333	0.0000	Sin registro
MENDOZA	211.664	84.666	0.0166	0.3320	0.0750	14.992	0.0000	
MENDOZA	0.0058	0.0023	0.0048	0.0958	0.1652	33.044	0.0000	
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0061	0.1213	0.0406	0.8130	0.0000	
MENDOZA	12.286	0.4914	0.0168	0.3354	0.1109	22.174	0.0000	
MENDOZA	0.0183	0.0073	0.0050	0.0996	0.0067	0.1341	0.0227	
MENDOZA	0.0092	0.0037	0.0025	0.0506	0.0072	0.1444	0.0035	
MENDOZA	0.0133	0.0053	0.0075	0.1502	0.0062	0.1240	0.0271	
ESTE	0.0000	0.0000	0.0089	0.1786	0.0000	0.0000	0.0000	
ESTE	0.0000	0.0000	0.0003	0.0064	0.0000	0.0000	0.0000	
ESTE	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0139	0.2772	0.0906	18.122	0.0000	
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0098	0.1950	0.0000	0.0000	0.0004	
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0131	0.2626	0.0797	15.939	0.0000	
ESTE	0.0000	0.0000	0.0057	0.1150	0.0135	0.2710	0.0000	
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0133	0.2670	0.0720	14.409	0.0000	
ESTE	0.0000	0.0000	0.0005	0.0105	0.0086	0.1727	0.0000	
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0032	0.0643	0.0000	0.0000	0.0000	
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0041	0.0824	0.0000	0.0000	0.0000	
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0035	0.0708	0.0000	0.0000	0.0000	
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0031	0.0625	0.0000	0.0000	0.0000	
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0040	0.0804	0.0000	0.0000	0.0000	
ESTE	0.0000	0.0000	0.0010	0.0191	0.0000	0.0000	0.0000	
ESTE	0.0000	0.0000	0.0005	0.0104	0.0000	0.0000	0.0000	
ESTE	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0068	0.1356	0.1567	31.333	0.0000	
MENDOZA	23.560	0.9424	0.0154	0.3080	0.0874	17.484	0.0000	
MENDOZA	0.0045	0.0018	0.0055	0.1092	0.1897	37.940	0.0000	
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0070	0.1402	0.0561	11.228	0.0001	
MENDOZA	14.235	0.5694	0.0235	0.4708	0.1365	27.300	0.0000	
MENDOZA	0.0258	0.0103	0.0062	0.1231	0.0079	0.1579	0.0253	
MENDOZA	0.0121	0.0048	0.0020	0.0397	0.0090	0.1794	0.0035	
MENDOZA	0.0130	0.0052	0.0098	0.1968	0.0066	0.1324	0.0321	

Continuación c.v. Sauvignon blanc.

ORIGEN	(R)-Nerolidol	OAV	(S)-Nerolidol	OAV	Isoeugenol	OAV	Cineol	OAV
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0152	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0009	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0167	0.0003	0.0000	0.0000	0.0044	0.2206
MENDOZA	0.0050	0.0001	0.0136	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0103	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0028	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ESTE	0.0126	0.0002	0.0182	0.0003	0.0000	0.0000	0.0061	0.3074
ESTE	0.0006	0.0000	0.0009	0.0000	0.0001	0.0266	0.0003	0.0156
ESTE	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0082	0.0001	0.0174	0.0003	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
VALLE DE UCO	0.0090	0.0001	0.0142	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ESTE	0.0004	0.0000	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0078	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ESTE	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0521	0.0011	0.0537
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0076	0.3781
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0073	0.3658
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0080	0.4006
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0085	0.4226
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0079	0.3961
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0073	0.3658
ESTE	0.0152	0.0002	0.0256	0.0004	0.0002	0.0460	0.0072	0.3605
ESTE	0.0001	0.0000	0.0001	0.0000	0.0001	0.0291	0.0003	0.0141
ESTE	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0091	0.0000	0.0006
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0143	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0009	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0155	0.0002	0.0000	0.0000	0.0044	0.2206
MENDOZA	0.0050	0.0001	0.0113	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0103	0.0002	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0028	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Continuación c.v. Sauvignon blanc.

ORIGEN	Mentol	OAV	Eugenol	OAV	(E)-3-Hexenol	OAV	Guayacol	OAV
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.4720	102.618
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0094	0.2045
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0026	0.0559
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0093	18.505	0.0076	0.0013	0.0246	0.5356
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0032	0.0695
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0010	0.1904	0.0000	0.0000	0.0062	0.1351
ESTE	0.0000	0.0000	0.0108	21.686	0.0069	0.0011	0.0116	0.2520
ESTE	0.0001	0.0002	0.0009	0.1882	0.0008	0.0001	0.0008	0.0185
ESTE	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0117	0.2547
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0075	0.1637
MENDOZA	0.0106	0.0132	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0245	0.5327
ESTE	0.0000	0.0000	0.0010	0.1906	0.0000	0.0000	0.0018	0.0384
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0096	0.2092
ESTE	0.0000	0.0000	0.0004	0.0807	0.0000	0.0000	0.0025	0.0542
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0002	0.0413	0.0000	0.0000	0.0015	0.0323
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0003	0.0604	0.0000	0.0000	0.0015	0.0323
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0002	0.0428	0.0000	0.0000	0.0020	0.0441
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0002	0.0387	0.0000	0.0000	0.0016	0.0344
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0002	0.0413	0.0000	0.0000	0.0015	0.0323
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0002	0.0306	0.0000	0.0000	0.0164	0.3565
ESTE	0.0001	0.0002	0.0098	19.560	0.0078	0.0013	0.0127	0.2750
ESTE	0.0001	0.0002	0.0001	0.0246	0.0009	0.0002	0.0001	0.0027
ESTE	0.0000	0.0000	0.0000	0.0032	0.0000	0.0000	0.0000	0.0004
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.5124	111.391
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0123	0.2683
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0032	0.0698
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0093	18.505	0.0076	0.0013	0.0199	0.4320
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0004	0.0080
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0026
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0010	0.1904	0.0000	0.0000	0.0072	0.1575

Continuación c.v.Sauvignon blanc.

ORIGEN	Carvacrol	OAV	Timol	OAV	4-Terpineol	OAV	2-Isopropil-3-metoxipirazina	OAV
MENDOZA	0.0468	0.0688	0.0000	0.0000	0.0094	0.0001	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.3400	0.5000	0.0077	0.1533	0.7549	0.0075	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.5852	0.8606	0.0241	0.4817	0.2312	0.0023	0.0959	95.868
MENDOZA	0.0225	0.0331	0.0039	0.0782	0.0737	0.0007	0.0476	47.567
MENDOZA	0.0358	0.0526	0.0159	0.3189	0.6296	0.0063	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0257	0.0003	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0254	0.0003	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0208	0.0002	0.0000	0.0000
ESTE	0.0473	0.0696	0.0075	0.1497	0.2631	0.0026	0.0024	0.2435
ESTE	0.0004	0.0005	0.0008	0.0168	0.0073	0.0001	0.0000	0.0000
ESTE	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0247	0.0363	0.0021	0.0429	0.0037	0.0000	0.0038	0.3818
VALLE DE UCO	0.0058	0.0085	0.0035	0.0694	0.1845	0.0018	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0138	0.2764	0.2858	0.0029	0.0000	0.0000
ESTE	0.0000	0.0000	0.0010	0.0193	0.0009	0.0000	0.0019	0.1913
MENDOZA	0.0134	0.0197	0.0093	0.1851	0.1972	0.0020	0.0221	22.096
ESTE	0.0005	0.0007	0.0000	0.0000	0.0081	0.0001	0.0000	0.0000
VALLE DE UCO	0.0066	0.0096	0.0000	0.0000	0.0443	0.0004	0.0000	0.0000
VALLE DE UCO	0.0066	0.0096	0.0000	0.0000	0.0443	0.0004	0.0000	0.0000
VALLE DE UCO	0.0072	0.0106	0.0000	0.0000	0.0632	0.0006	0.0000	0.0000
VALLE DE UCO	0.0082	0.0121	0.0000	0.0000	0.0456	0.0005	0.0015	0.1500
VALLE DE UCO	0.0066	0.0096	0.0000	0.0000	0.0443	0.0004	0.0000	0.0000
VALLE DE UCO	0.0094	0.0139	0.0000	0.0000	0.0512	0.0005	0.0000	0.0000
ESTE	0.0521	0.0766	0.0090	0.1794	0.3210	0.0032	0.0025	0.2500
ESTE	0.0021	0.0031	0.0009	0.0184	0.0076	0.0001	0.0000	0.0012
ESTE	0.0000	0.0000	0.0001	0.0025	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002
MENDOZA	0.0561	0.0825	0.0000	0.0000	0.0103	0.0001	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.3421	0.5031	0.0090	0.1790	0.7689	0.0077	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.6010	0.8838	0.0254	0.5080	0.2764	0.0028	0.1002	100.236
MENDOZA	0.0320	0.0471	0.0046	0.0912	0.0981	0.0010	0.0488	48.750
MENDOZA	0.0346	0.0508	0.0175	0.3500	0.6421	0.0064	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0214	0.0315	0.0000	0.0002	0.0302	0.0003	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0120	0.0176	0.0002	0.0049	0.0299	0.0003	0.0001	0.0125
MENDOZA	0.3560	0.5235	0.0000	0.0002	0.0256	0.0003	0.0000	0.0000

Continuación c.v. Sauvignon blanc.

ORIGEN	2-Isobutil-3-metoxipirazina	OAV	α -Terpineol	OAV	Nerol	OAV
MENDOZA	0.0195	97.584.600	0.0480	0.0013	0.0016	0.0055
MENDOZA	0.1085	542.402.270	0.1527	0.0040	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.1515	757.692.760	0.0053	0.0001	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0080	40.152.000	0.0000	0.0000	0.0034	0.0112
MENDOZA	0.0614	306.762.030	0.0074	0.0002	0.0069	0.0230
MENDOZA	0.0166	83.096.835	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0169	84.250.905	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0139	69.545.070	0.0000	0.0000	0.0044	0.0147
ESTE	0.0323	161.536.660	0.0062	0.0002	0.0024	0.0080
ESTE	0.0035	17.480.000	0.0004	0.0000	0.0001	0.0003
ESTE	0.0000	15.750	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0324	161.833.660	0.0050	0.0001	0.0024	0.0079
VALLE DE UCO	0.0194	96.916.560	0.0338	0.0009	0.0074	0.0248
MENDOZA	0.0784	392.107.570	0.0000	0.0000	0.0311	0.1037
ESTE	0.0054	26.923.750	0.0013	0.0000	0.0041	0.0137
MENDOZA	0.0066	32.935.315	0.0000	0.0000	0.0116	0.0387
ESTE	0.0087	43.674.000	0.0022	0.0001	0.0012	0.0041
VALLE DE UCO	0.0075	37.725.000	0.0047	0.0001	0.0027	0.0091
VALLE DE UCO	0.0075	37.725.000	0.0038	0.0001	0.0027	0.0091
VALLE DE UCO	0.0094	47.100.000	0.0042	0.0001	0.0032	0.0108
VALLE DE UCO	0.0090	44.800.000	0.0046	0.0001	0.0027	0.0091
VALLE DE UCO	0.0075	37.725.000	0.0046	0.0001	0.0027	0.0091
VALLE DE UCO	0.0081	40.600.000	0.0051	0.0001	0.0027	0.0091
ESTE	0.0323	161.536.660	0.0072	0.0002	0.0004	0.0012
ESTE	0.0035	17.480.000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0004
ESTE	0.0000	15.750	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0195	97.584.600	0.0562	0.0015	0.0017	0.0057
MENDOZA	0.1073	536.250.000	0.1426	0.0038	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.1642	821.000.000	0.0065	0.0002	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0099	49.375.000	0.0000	0.0000	0.0033	0.0109
MENDOZA	0.0712	356.000.000	0.0080	0.0002	0.0078	0.0260
MENDOZA	0.0254	127.050.000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0256	128.050.000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0004
MENDOZA	0.0149	74.450.000	0.0000	0.0000	0.0056	0.0187

Continuación c.v.Sauvignon blanc.

ORIGEN	Hexanol	OAV	p-Anisaldeido	OAV	trans Anetol	OAV	(R)-Mirtenol	OAV
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0062	0.1236	0.1167	23.333	0.0000	Sin registro
MENDOZA	211.664	84.666	0.0166	0.3320	0.0750	14.992	0.0000	
MENDOZA	0.0058	0.0023	0.0048	0.0958	0.1652	33.044	0.0000	
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0061	0.1213	0.0406	0.8130	0.0000	
MENDOZA	12.286	0.4914	0.0168	0.3354	0.1109	22.174	0.0000	
MENDOZA	0.0183	0.0073	0.0050	0.0996	0.0067	0.1341	0.0227	
MENDOZA	0.0092	0.0037	0.0025	0.0506	0.0072	0.1444	0.0035	
MENDOZA	0.0133	0.0053	0.0075	0.1502	0.0062	0.1240	0.0271	
ESTE	0.0000	0.0000	0.0089	0.1786	0.0000	0.0000	0.0000	
ESTE	0.0000	0.0000	0.0003	0.0064	0.0000	0.0000	0.0000	
ESTE	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0139	0.2772	0.0906	18.122	0.0000	
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0098	0.1950	0.0000	0.0000	0.0004	
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0131	0.2626	0.0797	15.939	0.0000	
ESTE	0.0000	0.0000	0.0057	0.1150	0.0135	0.2710	0.0000	
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0133	0.2670	0.0720	14.409	0.0000	
ESTE	0.0000	0.0000	0.0005	0.0105	0.0086	0.1727	0.0000	
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0032	0.0643	0.0000	0.0000	0.0000	
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0041	0.0824	0.0000	0.0000	0.0000	
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0035	0.0708	0.0000	0.0000	0.0000	
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0031	0.0625	0.0000	0.0000	0.0000	
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0040	0.0804	0.0000	0.0000	0.0000	
ESTE	0.0000	0.0000	0.0010	0.0191	0.0000	0.0000	0.0000	
ESTE	0.0000	0.0000	0.0005	0.0104	0.0000	0.0000	0.0000	
ESTE	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0068	0.1356	0.1567	31.333	0.0000	
MENDOZA	23.560	0.9424	0.0154	0.3080	0.0874	17.484	0.0000	
MENDOZA	0.0045	0.0018	0.0055	0.1092	0.1897	37.940	0.0000	
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0070	0.1402	0.0561	11.228	0.0001	
MENDOZA	14.235	0.5694	0.0235	0.4708	0.1365	27.300	0.0000	
MENDOZA	0.0258	0.0103	0.0062	0.1231	0.0079	0.1579	0.0253	
MENDOZA	0.0121	0.0048	0.0020	0.0397	0.0090	0.1794	0.0035	
MENDOZA	0.0130	0.0052	0.0098	0.1968	0.0066	0.1324	0.0321	

Continuación c.v. Sauvignon blanc.

ORIGEN	(R)-Nerolidol	OAV	(S)-Nerolidol	OAV	Isoeugenol	OAV	Cineol	OAV
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0152	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0009	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0167	0.0003	0.0000	0.0000	0.0044	0.2206
MENDOZA	0.0050	0.0001	0.0136	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0103	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0028	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ESTE	0.0126	0.0002	0.0182	0.0003	0.0000	0.0000	0.0061	0.3074
ESTE	0.0006	0.0000	0.0009	0.0000	0.0001	0.0266	0.0003	0.0156
ESTE	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0082	0.0001	0.0174	0.0003	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
VALLE DE UCO	0.0090	0.0001	0.0142	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ESTE	0.0004	0.0000	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0078	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ESTE	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0521	0.0011	0.0537
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0076	0.3781
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0073	0.3658
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0080	0.4006
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0085	0.4226
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0079	0.3961
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0073	0.3658
ESTE	0.0152	0.0002	0.0256	0.0004	0.0002	0.0460	0.0072	0.3605
ESTE	0.0001	0.0000	0.0001	0.0000	0.0001	0.0291	0.0003	0.0141
ESTE	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0091	0.0000	0.0006
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0143	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0009	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0155	0.0002	0.0000	0.0000	0.0044	0.2206
MENDOZA	0.0050	0.0001	0.0113	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0103	0.0002	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0028	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Continuación c.v. Sauvignon blanc.

ORIGEN	Mentol	OAV	Eugenol	OAV	(E)-3-Hexenol	OAV	Guayacol	OAV
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.4720	102.618
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0094	0.2045
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0026	0.0559
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0093	18.505	0.0076	0.0013	0.0246	0.5356
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0032	0.0695
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0010	0.1904	0.0000	0.0000	0.0062	0.1351
ESTE	0.0000	0.0000	0.0108	21.686	0.0069	0.0011	0.0116	0.2520
ESTE	0.0001	0.0002	0.0009	0.1882	0.0008	0.0001	0.0008	0.0185
ESTE	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0117	0.2547
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0075	0.1637
MENDOZA	0.0106	0.0132	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0245	0.5327
ESTE	0.0000	0.0000	0.0010	0.1906	0.0000	0.0000	0.0018	0.0384
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0096	0.2092
ESTE	0.0000	0.0000	0.0004	0.0807	0.0000	0.0000	0.0025	0.0542
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0002	0.0413	0.0000	0.0000	0.0015	0.0323
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0003	0.0604	0.0000	0.0000	0.0015	0.0323
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0002	0.0428	0.0000	0.0000	0.0020	0.0441
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0002	0.0387	0.0000	0.0000	0.0016	0.0344
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0002	0.0413	0.0000	0.0000	0.0015	0.0323
VALLE DE UCO	0.0000	0.0000	0.0002	0.0306	0.0000	0.0000	0.0164	0.3565
ESTE	0.0001	0.0002	0.0098	19.560	0.0078	0.0013	0.0127	0.2750
ESTE	0.0001	0.0002	0.0001	0.0246	0.0009	0.0002	0.0001	0.0027
ESTE	0.0000	0.0000	0.0000	0.0032	0.0000	0.0000	0.0000	0.0004
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.5124	111.391
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0123	0.2683
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0032	0.0698
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0093	18.505	0.0076	0.0013	0.0199	0.4320
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0004	0.0080
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0026
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0010	0.1904	0.0000	0.0000	0.0072	0.1575

Continuación c.v. Sauvignon blanc.

ORIGEN	Carvacrol	OAV	Timol	OAV	4-Terpineol	OAV	2-Isopropil-3-metoxipirazina	OAV
MENDOZA	0.0468	0.0688	0.0000	0.0000	0.0094	0.0001	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.3400	0.5000	0.0077	0.1533	0.7549	0.0075	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.5852	0.8606	0.0241	0.4817	0.2312	0.0023	0.0959	95.868
MENDOZA	0.0225	0.0331	0.0039	0.0782	0.0737	0.0007	0.0476	47.567
MENDOZA	0.0358	0.0526	0.0159	0.3189	0.6296	0.0063	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0257	0.0003	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0254	0.0003	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0208	0.0002	0.0000	0.0000
ESTE	0.0473	0.0696	0.0075	0.1497	0.2631	0.0026	0.0024	0.2435
ESTE	0.0004	0.0005	0.0008	0.0168	0.0073	0.0001	0.0000	0.0000
ESTE	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0247	0.0363	0.0021	0.0429	0.0037	0.0000	0.0038	0.3818
VALLE DE UCO	0.0058	0.0085	0.0035	0.0694	0.1845	0.0018	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0000	0.0000	0.0138	0.2764	0.2858	0.0029	0.0000	0.0000
ESTE	0.0000	0.0000	0.0010	0.0193	0.0009	0.0000	0.0019	0.1913
MENDOZA	0.0134	0.0197	0.0093	0.1851	0.1972	0.0020	0.0221	22.096
ESTE	0.0005	0.0007	0.0000	0.0000	0.0081	0.0001	0.0000	0.0000
VALLE DE UCO	0.0066	0.0096	0.0000	0.0000	0.0443	0.0004	0.0000	0.0000
VALLE DE UCO	0.0066	0.0096	0.0000	0.0000	0.0443	0.0004	0.0000	0.0000
VALLE DE UCO	0.0072	0.0106	0.0000	0.0000	0.0632	0.0006	0.0000	0.0000
VALLE DE UCO	0.0082	0.0121	0.0000	0.0000	0.0456	0.0005	0.0015	0.1500
VALLE DE UCO	0.0066	0.0096	0.0000	0.0000	0.0443	0.0004	0.0000	0.0000
VALLE DE UCO	0.0094	0.0139	0.0000	0.0000	0.0512	0.0005	0.0000	0.0000
ESTE	0.0521	0.0766	0.0090	0.1794	0.3210	0.0032	0.0025	0.2500
ESTE	0.0021	0.0031	0.0009	0.0184	0.0076	0.0001	0.0000	0.0012
ESTE	0.0000	0.0000	0.0001	0.0025	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002
MENDOZA	0.0561	0.0825	0.0000	0.0000	0.0103	0.0001	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.3421	0.5031	0.0090	0.1790	0.7689	0.0077	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.6010	0.8838	0.0254	0.5080	0.2764	0.0028	0.1002	100.236
MENDOZA	0.0320	0.0471	0.0046	0.0912	0.0981	0.0010	0.0488	48.750
MENDOZA	0.0346	0.0508	0.0175	0.3500	0.6421	0.0064	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0214	0.0315	0.0000	0.0002	0.0302	0.0003	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0120	0.0176	0.0002	0.0049	0.0299	0.0003	0.0001	0.0125
MENDOZA	0.3560	0.5235	0.0000	0.0002	0.0256	0.0003	0.0000	0.0000

Continuación c.v. Sauvignon blanc.

ORIGEN	2-Isobutil-3-metoxipirazina	OAV	α -Terpineol	OAV	Nerol	OAV
MENDOZA	0.0195	97.584	0.0480	0.0013	0.0016	0.0055
MENDOZA	0.1085	542.402	0.1527	0.0040	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.1515	757.692	0.0053	0.0001	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0080	40.152	0.0000	0.0000	0.0034	0.0112
MENDOZA	0.0614	306.762	0.0074	0.0002	0.0069	0.0230
MENDOZA	0.0166	83.096	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0169	84.250	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0139	69.545	0.0000	0.0000	0.0044	0.0147
ESTE	0.0323	161.536	0.0062	0.0002	0.0024	0.0080
ESTE	0.0035	17.480	0.0004	0.0000	0.0001	0.0003
ESTE	0.0000	15.750	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0324	161.833	0.0050	0.0001	0.0024	0.0079
VALLE DE UCO	0.0194	96.916	0.0338	0.0009	0.0074	0.0248
MENDOZA	0.0784	392.107	0.0000	0.0000	0.0311	0.1037
ESTE	0.0054	26.923	0.0013	0.0000	0.0041	0.0137
MENDOZA	0.0066	32.935	0.0000	0.0000	0.0116	0.0387
ESTE	0.0087	43.674	0.0022	0.0001	0.0012	0.0041
VALLE DE UCO	0.0075	37.725	0.0047	0.0001	0.0027	0.0091
VALLE DE UCO	0.0075	37.725	0.0038	0.0001	0.0027	0.0091
VALLE DE UCO	0.0094	47.100	0.0042	0.0001	0.0032	0.0108
VALLE DE UCO	0.0090	44.800	0.0046	0.0001	0.0027	0.0091
VALLE DE UCO	0.0075	37.725	0.0046	0.0001	0.0027	0.0091
VALLE DE UCO	0.0081	40.600	0.0051	0.0001	0.0027	0.0091
ESTE	0.0323	161.536	0.0072	0.0002	0.0004	0.0012
ESTE	0.0035	17.480	0.0000	0.0000	0.0001	0.0004
ESTE	0.0000	15.750	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0195	97.584	0.0562	0.0015	0.0017	0.0057
MENDOZA	0.1073	536.25	0.1426	0.0038	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.1642	821.0	0.0065	0.0002	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0099	49.375	0.0000	0.0000	0.0033	0.0109
MENDOZA	0.0712	356.0	0.0080	0.0002	0.0078	0.0260
MENDOZA	0.0254	127.050	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MENDOZA	0.0256	128.050	0.0000	0.0000	0.0001	0.0004
MENDOZA	0.0149	74.450	0.0000	0.0000	0.0056	0.0187

ANEXO V

JARILLAS Y OAV

1. Raíces de jarillas

AROMAS	Raíces mg.Kg ⁻¹ .	Umbral de percepción en mg.L ⁻¹	OAV
Alcohol crotilico (3-Buten-1-ol)	0.000	0.000	0
Butanol	0.000	0.82	0
2-Pentanol	0.5921	676	0
Propanoato de etilo	0.1089	5	0.02
2-Metilbutanol	0.3836	65	0.01
3-Metilbutanol	0.000	75	0
4-Metil-2-pentanol	2.8275	50	0.06
1-Pentanol	0.3715	676	0
Acetato de isobutilo	0.000	1.6	0
Hexanal	0.000	0.005	0
Acetato de butilo	0.000	0.066	0
Lactato de etilo	0.2104	4.6	0.05
(E) -3-Hexenol	0.000	6	0
(Z) -3-Hexenol	0.000	0.025	0
Alcohol furfurílico	0.000	100	0
cis-2-Hexenol	0.000	3.5	0
(E) -2-Hexenol	0.000	0.0004	0
Hexanol	0.000	2.5	0
γ- Butirolactona	0.3866	100	0
α-Pineno	0.52	0.006	86.67
Dipenteno	0.52	0.01	52
2-Feniletanol	0.000	0.01	0
Acetato de hexilo	1.0521	10	0.11
(R)-(+)-Limoneno	0.000	2.4	0
Cineol o Eucaliptol	0.000	0.01	0
Alcohol bencílico	0.0945	0.02	4.73
1-Feniletanol	0.1028	900	0
γ- Terpineno	0.000	125	0
Guayacol	0.6395	0.2	3.2
2-Isopropil-3-metoxipirazina	0.2808	0.046	6.1
Linalol	0.9057	0.01	90.57
Alcohol crotilico (3-Buten-1-ol)	0.000	0.025	0
Heptanoato de etilo	0.000	2.2	0

Continuación raíces de jarillas.

AROMAS	Raíces mg.Kg ⁻¹	Umbrales de percepción en mg.L ⁻¹	OAV
Nonanal	0.000	0.001	0.000
α-Terpineno	2.1208	0.2	10.6
(E) -Oxido limoneno	0.0654	0.000	0.000
1-Fenil-2-propanol	0.0654	0.01	6.54
(Z)-Oxido limoneno	0.000	0.01	0.000
(S) y (R) Citronelal	0.4407	4	0.11
Mentol	6.74	0.8	8.42
4-Terpineol	0.000	100	0.000
α- Terpineol	0.1598	38	0.000
3-Isobutyl-2-methoxypyrazina	0.000	0.000002	0.000
Maleato de dietilo	0.5778	760	0.000
(R) -Mirtenol	0.2574	0.000	0.000
3,4-Dimetilfenol	0.000	0.000	0.000
Octanoato de etilo	0.1851	0.002	92.55
Citronelol	0.1814	0.1	1.81
Nerol	0.1799	0.3	0.6
Citral	0.6941	0.03	23.14
(S) -Mirtanol	0.2005	0.000	0.000
p-Anisaldheido	2.2835	0.05	45.6
Geraniol	0.000	0.04	0.000
Acetato de linalilo	0.000	0.03	0.000
(Z) -Cinamaldehído	1.6298	0.000	0.000
Citral, Geraniol o Neral	0.7321	0.03	24.4
trans-Anetol	0.000	0.05	0.000
cis- Wiskeylactona	0.5015	0.046	10.9
Timol	0.0956	0.05	1.91
Carvacrol	0.7868	0.68	1.16
trans -Wiskeylactona	6.733	0.46	14.64
Eugenol	0.1219	0.005	24.38
Acetato de nerilo	0.7368	0.009	81.87
Damascenona	0.031	0.000009	3444.44
Acetato de Genarilo	0.17	0.009	18.89
Caprato de etilo	0.5878	1.5	0.39
Antranilato de etilo	0.491	0.3	1.64
α-Ionona	0.809	0.0026	311.15
Isoeugenol	1.486	0.82	1.81

Continuación de raíces de jarillas.

AROMAS	Raíces mg.Kg ⁻¹	Umbrales de percepción en mg.L ⁻¹	OAV
γ- Decanolactona	0.6652	1	0.67
Dodecanol	0.4473	0.000	0.000
β-Ionona	0.2398	0.005	47.96
(R) -Nerolidol	0.576	64	0.01
(S) -Nerolidol	0.22	64	0.000
δ- Undecanolactona	1.1749	0.95	1.24
Laureato de etilo	0.602	100	0.01
δ- Undecanolactona	0.9395	0.007	134.21
δ- Dodecanolactona	1.11	0.007	158.57
δ- Dodecanolactona	0.2027	0.007	28.96
Miristato de etilo	0.000	494	0.000

2. Hojas de jarillas

AROMAS	hojas mg.Kg ⁻¹	Umbral de percepción en mg.L ⁻¹	OAV
Alcohol crofílico (3-Buten-1-ol)	0.000	0.000	0.000
Butanol	0.026	0.82	0.032
2-Pentanol	0.000	676	0.000
Propanoato de etilo	0.000	5	0.000
2-Metilbutanol	0.394	65	0.006
3-Metilbutanol	0.000	75	0.000
4-Metil-2-pentanol	0.000	50	0.000
1-Pentanol	0.061	676	0.000
Acetato de isobutilo	0.164	1.6	0.102
Hexanal	0.049	0.005	9.86
Acetato de butilo	0.000	0.066	0.000
Lactato de etilo	0.000	4.6	0.000
(E) -3-Hexenol	0.389	6	0.065
(Z) -3-Hexenol	0.000	0.025	0.000
Alcohol furfúrico	0.000	100	0.000
cis-2-Hexenol	0.000	3.5	0.000
(E) -2-Hexenol	0.617	0.0004	1541.25
Hexanol	1.692	2.5	0.677
γ- Butirolactona	0.115	100	0.001
α-Pineno	0.000	0.006	0.000
Dipenteno	0.000	0.01	0.000
2-Feniletanol	0.094	0.01	9.41
Acetato de hexilo	0.000	10	0.000
(R)-(+)-Limoneno	0.000	2.4	0.000
Cineol o Eucaliptol	0.000	0.01	0.000
Alcohol bencílico	0.046	0.02	2.305
1-Feniletanol	0.992	900	0.001
γ- Terpineno	0.06	125	0.000
Guayacol	0.03	0.2	0.149
2-Isopropil-3-metoxipirazina	0.271	0.046	5.88
Linalol	0.531	0.01	53.06
Alcohol crofílico (3-Buten-1-ol)	0.075	0.025	3
Heptanoato de etilo	0.075	2.2	0.034
Nonanal	0.078	0.001	77.8
α-Terpineno	0.148	0.2	0.742
(E) -Oxido limoneno	0.009	0.000	0.000

Continuación de hojas de jarillas.

AROMAS	hojas mg.Kg ⁻¹	Umbrales de percepción en mg.L ⁻¹	OAV
1-Fenil-2-propanol	0.009	0.01	0.88
(Z)-Oxido limoneno	0.000	0.01	0.000
(S) y (R) Citronelal	0.000	4	0.000
Mentol	0.008	0.8	0.01
4-Terpineol	0.076	100	0.001
α-Terpineol	0.000	38	0.000
3-Isobutyl-2-methoxypyrazina	0.000	0.000002	0.000
Maleato de dietilo	1.205	760	0.002
(R)-Mirtenol	0.000	0.000	0.000
3,4-Dimetilfenol	0.264	0.000	0.000
Octanoato de etilo	0.000	0.002	0.000
Citronelol	3.95	0.1	39.5
Nerol	0.000	0.3	0.000
Citral	0.000	0.03	0.000
(S)-Mirtanol	0.035	0.000	0.000
p-Anisaldehído	0.03	0.05	0.6
Geraniol	0.049	0.04	1.213
Acetato de linalilo	0.049	0.03	1.617
(Z)-Cinamaldehído	0.000	0.000	0.000
Citral, Geraniol o Neral	0.219	0.03	7.29
trans-Anetol	0.13	0.05	2.608
cis-Wiskeylactona	0.000	0.046	0.000
Timol	0.2	0.05	3.996
Carvacrol	0.073	0.68	0.108
trans-Wiskeylactona	0.401	0.46	0.872
Eugenol	1.254	0.005	250.74
Acetato de nerilo	0.000	0.009	0.000
Damascenona	0.04	0.000009	4400
Acetato de Genarilo	0.075	0.009	8.289
Caprato de etilo	0.12	1.5	0.08
Antranilato de etilo	0.058	0.3	0.192
α-Ionona	0.044	0.0026	16.846
Isoeugenol	0.081	0.82	0.099
γ-Decanolactona	0.045	1	0.045

Continuación hojas de jarillas.

AROMAS	hojas mg.Kg ⁻¹	Umbrales de percepción en mg.L ⁻¹	OAV
Dodecanol	0.000	0.000	0.000
β-Ionona	0.165	0.005	33.04
(R) -Nerolidol	0.084	64	0.001
(S) -nerolidol	4	64	0.063
δ- Undecanolactona	0.772	0.95	0.812
Laureato de etilo	1.004	100	0.01
δ- Undecanolactona	1.004	0.007	143.429
δ- Dodecanolactona	1.042	0.007	148.857
δ- Dodecanolactona	0.221	0.007	31.5
Miristato de etilo	0.057	494	0.000

3- Polen y frutos

AROMAS	Polen y frutos mg.Kg ⁻¹	Umbral de percepción en mg.L ⁻¹	OAV
Alcohol crotilico (3-Buten-1-ol)	0.3342	0.000	0.000
Butanol	0.000	0.82	0.000
2-Pentanol	0.000	676	0.000
Propanoato de etilo	0.262	5	0.05
2-Metilbutanol	0.1465	65	0.000
3-Metilbutanol	0.336	75	0.000
4-Metil-2-pentanol	0.0598	50	0.000
1-Pentanol	0.011	676	0.000
Acetato de isobutilo	0.15	1.6	0.09
Hexanal	0.94	0.005	188
Acetato de butilo	0.0689	0.066	1.04
Lactato de etilo	0.0689	4.6	0.01
(E) -3-Hexenol	0.000	6	0.000
(Z) -3-Hexenol	0.1173	0.025	4.69
Alcohol furfurilico	0.1173	100	0.000
cis-2-Hexenol	0.000	3.5	0.000
(E) -2-Hexenol	0.0661	0.0004	165.25
Hexanol	0.000	2.5	0.000
γ- Butirolactona	0.000	100	0.000
α-Pineno	0.000	0.006	0.000
Dipenteno	0.000	0.01	0.000
2-Feniletanol	0.000	0.01	0.000
Acetato de hexilo	0.000	10	0.000
(R)-(+)-Limoneno	0.000	2.4	0.000
Cineol o Eucaliptol	0.000	0.01	0.000
Alcohol bencílico	0.000	0.02	0.000
1-Feniletanol	1.6719	900	0.000
γ- Terpineno	0.214	125	0.000
Guayacol	0.000	0.2	0.000
2-Isopropil-3-metoxipirazina	0.1234	0.046	2.68
Linalol	0.7436	0.01	74.36
Alcohol crotilico (3-Buten-1-ol)	0.1799	0.025	7.2
Heptanoato de etilo	0.179	2.2	0.08
Nonanal	0.327	0.001	327
α-Terpineno	0.4107	0.2	2.05
(E) -Oxido limoneno	0.000	1	0.000
1-Fenil-2-propanol	0.000	0.01	0.000

Continuación polen y frutos.

AROMAS	Polen y frutos mg.Kg ⁻¹	Umbrales de percepción en mg.L ⁻¹	OAV
(Z)-Oxido limoneno	0.000	0.01	0.000
(S) y (R) Citronelal	0.000	4	0.000
Mentol	0.1822	0.8	0.23
4-Terpineol	0.123	100	0.001
α- Terpineol	0.000	38	0.000
3-Isobutyl-2-methoxypyrazina	0.000	0.000002	0.000
Maleato de dietilo	0.4095	760	0.000
(R) -Mirtenol	0.000	1	0.000
3,4-Dimetilfenol	0.92435	1	0.92
Octanoato de etilo	2.098	0.002	1049
Citronelol	0.000	0.1	0.000
Nerol	3.63	0.3	12.1
Citral	0.000	0.03	0.000
(S) -Mirtanol	0.1128	1	0.11
p-Anisaldheido	0.000	0.05	0.000
Geraniol	0.000	0.04	0.000
Acetato de linalilo	0.000	0.03	0.000
(Z) -Cinamaldehído	0.2332	0.000	0.000
Citral, Geraniol o Neral	0.596	0.03	19.87
trans-Anetol	0.362	0.05	7.24
cis- Wiskeylactona	0.318	0.046	6.91
Timol	0.5388	0.05	10.78
Carvacrol	0.165	0.68	0.24
trans -Wiskeylactona	0.3213	0.46	0.7
Eugenol	11.7942	0.005	2358.84
Acetato de nerilo	0.4524	0.009	50.27
Damascenona	0.000	0.000009	0.000
Acetato de Genarilo	0.5684	0.009	63.16
Caprato de etilo	0.1938	1.5	0.13
Antranilato de etilo	0.000	0.3	0.000
α-Ionona	0.000	0.0026	0.000
Isoeugenol	2.6689	0.82	3.25
γ- Decanolactona	1.677	1	1.68
Dodecanol	1.1516	1	1.15
β-Ionona	1.4758	0.005	295.16

Continuación polen y frutos.

AROMAS	Polen y frutos mg.Kg ⁻¹	Umbral de percepción en mg.L ⁻¹	OAV
(R) -Nerolidol	0.497	64	0.01
(S) -nerolidol	0.3032	64	0.000
δ- Undecanolactona	4.44	0.95	4.67
Laureato de etilo	0.5217	100	0.01
δ- Undecanolactona	0.5217	0.007	74.53
δ- Dodecanolactona	8.9022	0.007	1271.74
δ- Dodecanolactona	1.2266	0.007	175.23
Miristato de etilo	0.471	494	0.000

3. Flores de jarillas

AROMAS	Flores mg.Kg ⁻¹	Umbral de percepción en mg.L ⁻¹	OAV
Alcohol crofílico (3-Buten-1-ol)	6.6156	0.000	0.000
Butanol	0.000	0.82	0.000
2-Pentanol	0.000	676	0.000
Propanoato de etilo	0.000	5	0.000
2-Metilbutanol	0.769	65	0.01
3-Metilbutanol	0.2816	75	0.000
4-Metil-2-pentanol	0.000	50	0.000
1-Pentanol	0.000	676	0.000
Acetato de isobutilo	4.0693	1.6	2.54
Hexanal	3.0986	0.005	619.72
Acetato de butilo	0.000	0.066	0.000
Lactato de etilo	0.000	4.6	0.000
(E) -3-Hexenol	0.000	6	0.000
(Z) -3-Hexenol	5.355	0.025	214.2
Alcohol furfurílico	0.000	100	0.000
cis-2-Hexenol	8.2651	3.5	2.36
(E) -2-Hexenol	19.757	0.0004	49392.5
Hexanol	3.2983	2.5	1.32
γ- Butirolactona	2.491	100	0.02
α-Pineno	2.491	0.006	415.17
Dipenteno	2.491	0.01	249.1
2-Feniletanol	0.8287	0.01	82.87
Acetato de hexilo	0.2751	10	0.03
(R)-(+)-Limoneno	0.000	2.4	0.000
Cineol o Eucaliptol	2.3914	0.01	239.14
Alcohol bencílico	0.7095	0.02	35.48
1-Feniletanol	1.48	900	0.000
γ- Terpineno	0.8483	125	0.01
Guayacol	0.000	0.2	0.000
2-Isopropil-3-metoxipirazina	3.8084	0.046	82.79
Linalol	13.3651	0.01	1336.51
Alcohol crofílico (3-Buten-1-ol)	0.000	0.025	0.000
Heptanoato de etilo	0.000	2.2	0.000
Nonanal	1.5063	0.001	1506.3
α-Terpineno	4.5772	0.2	22.89
(E) -Oxido limoneno	0.000	0.000	0.000
1-Fenil-2-propanol	0.000	0.01	0.000

Continuación flores de jarillas.

AROMAS	Flores mg.Kg ⁻¹	Umbral de percepción en mg.L ⁻¹	OAV
(Z)-Oxido limoneno	0.000	0.01	0.000
(S) y (R) Citronelal	0.31	4	0.08
Mentol	0.608	0.8	0.76
4-Terpineol	0.000	100	0.000
α-Terpineol	5.4741	38	0.14
3-Isobutyl-2-methoxypyrazina	1.086	0.000002	543000
Maleato de dietilo	58.06	760	0.08
(R) -Mirtenol	3.04	0.000	0.000
3,4-Dimetilfenol	0.696	0.000	0.000
Octanoato de etilo	0.564	0.002	282
Citronelol	0.000	0.1	0.000
Nerol	0.000	0.3	0.000
Citral	10.5142	0.03	350.47
(S) -Mirtanol	1.61	0.000	0.000
p-Anisaldheido	8.69	0.05	173.8
Geraniol	2.075	0.04	51.88
Acetato de linalilo	2.075	0.03	69.17
(Z) -Cinamaldehído	0.000	0.000	0.000
Citral, Geraniol o Nerol	0.000	0.03	0.000
trans-Anetol	17.6436	0.05	352.87
cis- Wiskeylactona	4.5791	0.046	99.55
Timol	0.000	0.05	0.000
Carvacrol	3.5656	0.68	5.24
trans -Wiskeylactona	117.148	0.46	254.67
Eugenol	39.98	0.005	7996
Acetato de nerilo	1.5075	0.009	167.5
Damascenona	7.938	0.000009	882000
Acetato de Genarilo	0.000	0.009	0.00
Caprato de etilo	23.853	1.5	15.9
Antranilato de etilo	54.684	0.3	182.28
α-Ionona	51.5	0.0026	19807.69
Isoeugenol	3.6228	0.82	4.42
γ- Decanolactona	3.2182	1	3.22
Dodecanol	7.0929	0.000	0.000
β-Ionona	1.055	0.005	211

Continuación flores de jarillas.

AROMAS	Flores mg.Kg⁻¹	Umbrales de percepción en mg.L⁻¹	OAV
(R) -Nerolidol	1.529	64	0.02
(S) -nerolidol	0.4057	64	0.01
δ- Undecanolactona	5.912	0.95	6.22
Laureato de etilo	12.902	100	0.13
δ- Undecanolactona	12.902	0.007	1843.14
δ- Dodecanolactona	37.941	0.007	5420.14
δ- Dodecanolactona	9.402	0.007	1343.14
Miristato de etilo	1.6297	494	4.94

ANEXO VI

CROMATOGRAMAS

Las páginas 324 a 360 corresponden a los reportes de los cromatogramas que arroja el programa de manejo de datos. No están disponibles en formato electrónico. Se debe recurrir a la versión impresa.

