

L'EFECTE DEL CANVI CLIMÀTIC SOBRE ELS PRECURSOS DE LES AROMES MINORITÀRIES DEL RAÏM



Projecte final de carrera

Llicenciatura Ciències Ambientals

Autor: Cristina Marcobal Romeu

Tutor: Santiago Maspolch

Bellaterra, 30 de juny de 2014

ÍNDEX

Agraïments

1. Resum	Pàg. 1
2. Introducció	Pàg. 2
2.1 Objectius	Pàg. 2
2.2 El GDD	Pàg. 2
2.3 Antecedents	Pàg. 3
2.4 Metodologia	Pàg. 4
3. Situació de l'àrea d'estudi	Pàg. 4
3.1 Àrea de la Rioja	Pàg. 6
3.2 Climatologia	Pàg. 6
3.2.1 GDD	Pàg. 8
3.2.2 Evolució grau alcohòlic	Pàg. 9
3.2.3 Pluviometria	Pàg. 11
3.2.4 Conclusions	
4. Anàlisi precursors minoritaris	Pàg. 12
4.1 Anàlisi famílies	Pàg. 12
4.1.1 Estadística descriptiva	Pàg. 12
4.1.2 Coeficient de correlació	Pàg. 15
4.1.3 PCA	Pàg. 16
5. Anàlisi de les dades dels precursors individuals	Pàg. 20
5.1 Dades dels precursors individuals	Pàg. 20
5.2 L'efecte secà	Pàg. 21
5.3 L'efecte relació secà-reg	Pag. 27
6. Conclusions	Pàg. 31
7. Annexos	Pàg. 32

Agraïments:

En primer lloc ha estat un plaer i agraeixo plenament haver tingut com a tutor de projecte a Santiago Maspolch.

Gràcies per tota l'ajuda, esforç , temps i paciència que m'ha dedicat perquè aquest projecte hagi tirat endavant.

1. Abstract:

This project is part of a macro project that tries to focus on the study of the evolution of the minor compounds of aromas minority in La Rioja. Arises from a concern that attempts to find out which global effects of climate change on the chemical properties of the grapes. In order to develop this project previously, there is a series of historical data and analytics to analyze different parameters of the years considered years of study, which are 2009, 2010 and 2011. The main parameters that it studies are the GDD (Growing Degree Day) and the rainfall, analyzing them in three different crops by years of study, first separately and then together for to see their effect. After that, there will be a more careful study of the different chemical families there, what its evolution is and what are the chemical properties of individual compounds.

Resum:

Aquest treball forma part d'un macroprojecte que pretén centrar-se en l'estudi de l'evolució dels precursors de les aromes minoritàries a la zona de la Rioja. Neix d'una inquietud que intenta esbrinar quins efectes globals té el canvi climàtic sobre les propietats químiques del raïm. Per tal de que es desenvolupi aquest projecte, prèviament es disposa d'un seguit de dades històriques i analítiques que permetran analitzar diferents paràmetres dels anys considerats com a anys d'estudi, que són 2009, 2010 i 2011. Els principals paràmetres que s'estudiaran són el GDD (Growing Degree Day) i la pluviometria, analitzant-los en tres collites diferents pels tres anys d'estudi , primer per separat i després junts per veure el seu efecte. Posteriorment, es farà un estudi més acurat de les diferents famílies químiques que hi ha, quina és la seva evolució així com, quines són les propietats químiques dels seus precursors minoritaris.

2. Introducció

2.1 Objectius

Aquest treball s'emmarca en un macroprojecte dedicat a l'estudi exhaustiu de les propietats químiques del raïm de la zona de la Rioja. El treball es centre en l'estudi dels precursors de aromes minoritàries, analitzant-les en tres collites diferents pels anys 2009-2010-2011. Es veurà com aquestes propietats han anat variant al llarg dels anys i com s'espera que variïn als pròxims anys, enfocant-ho sobretot al període de maduresa. Donada la gran varietat de dades climàtiques que si troben, el projecte es centra en estudiar dues variables que són les que es consideren més importants. Per una banda, l'aportació hídrica, on es considerarà la pluviometria pels diferents anys, i per l'altra banda, el GDD (Growing Degree Day), que es el factor que es considera clau. Totes les dades que es tractaran al llarg del treball són de la varietat *tempranillo*.

2.2 El GDD

El GDD¹, també anomenat creixement d'unitats de grau, és un mètode heurístic d'eines en la fenologia per tal de predir l'acumulació de calor que hi ha en l'ambient i com aquesta influirà en la planta. Per cada dia, el GDD es calcula fent la mitjana de les temperatures màximes i mínimes diàries i restant una temperatura base, que normalment sol ser uns 10 °C, però pot variar segons el lloc o la persona que prengui les mesures, però com a màxim sol ser uns 15 °C. Aquest valors diaris es van sumant generant la típica corba de GDD que té una forma sigmoïdal.

S'utilitza tant en l'agricultura com en la jardineria i en altres àmbits més específics com la viticultura per tal de predir les taxes de desenvolupament de les plantes, com ara la data en què una flor es desenvoluparà o bé en quin moment un cultiu aconseguirà la maduresa òptima.

2.3 Antecedents

En el moment que vaig haver d'escollir el meu projecte de final de carrera, vaig cercar diferents projectes per veure quin podria està més enfocad al que jo buscava com a treball per concloure la meva etapa universitària. Cal a dir que en vaig trobar molts d'interessants, però quan se'm va proposar la idea d'enfocar el meu treball de final de carrera en fer un anàlisi acurat de l'efecte del canvi climàtic sobre les propietats químiques del raïm vaig veure de seguida que seria una gran oportunitat per conèixer i aprendre molt sobre aquesta temàtica, així com també aprendre a fer una bona síntesis englobant diferents aspectes científics i tècnics, a com sintetitzar i gestionar bé un treball d'aquestes característiques i com fer un bon anàlisi químic estudiant els

¹ Cornell University <http://www.gardening.cornell.edu/weather/gdd.html>

factors que determinen l'aroma del vi i analitzant el per què un canvi de pluviometria en un moment de l'any afectava en gran mesura a la collita d'aquell any. Tot això i també la inquietud per aprendre més sobre la viticultura i les aromes del vi, van acabar d'influenciar-me en decantar el meu treball cap aquest àmbit.

És per això que des d'un primer moment ho vaig trobar molt interessant donat que com a futura ambientòloga hauré de tenir en compte múltiples factors i fer un anàlisi pluridisciplinari de les situacions que se'm plantegin tant en la meva trajectòria professional com personal.

La informació climàtica extreta per realitzar aquest projecte forma part d'un arxiu històric de dades de l'àrea d'estudi de la Rioja i de dades analítiques dels anys 2009-2010-2011 que es troben dins del marc del projecte CENIT-Demeter². Amb aquestes dades s'analitzarà quina relació hi ha entre el canvi climàtic i les modificacions que pateixen les propietats químiques del raïm, per tal de fer això s'analitzaran les diferents aromes minoritàries, que al final són les que determinen la fenologia del vi i el tipus d'aroma que desenvoluparà aquell vi.

Un fet observat, és que a mesura que han anat passant els anys, la concentració de sucre al raïm ha anat augmentant d'una forma significativa, produint vins cada vegada amb un major grau alcohòlic i afectant al equilibri amb la resta de components (aromes, polifenols,...)

En referència a les aromes del vi, aquestes es divideixen en majoritaris i minoritaris en funció de la seva concentració, no obstant això, en aquest projecte només es consideren els precursors dels minoritaris.

2.4 Metodologia

En el disseny de la part experimental es va considerar sis parcel·les sense fer-hi cap canvi durant aquests anys, aquestes es van dividir en tres parcel·les de secà i tres de reg.

Tanmateix, en aquest estudi es fa èmfasi a les dades de secà ja que és on es podrà veure clarament l'efecte real de les variables climàtiques³, per tal de que després fer-ne la comparativa, donat que les parcel·les de secà són les que no es modifiquen i per tant, que no reflecteixen les variacions climàtiques. Per simplificar les gràfiques es representa la mitjana dels tres valors.

² Archivo Digital UPM <http://oa.upm.es/11983/>

³ S. Maspolch, J.Coello. J. Cacho, V.Ferreira, M^o Jesus Ibarza *Preliminary study of the effect of climate variables on the relationship between aminoacids in grape and aromas in red wine*. VIII Colloquium Chemometricum Mediterrane. Bevagna (Italy), June 30th-July 4th, 2013

Així doncs, en una part del treball es veurà quins efectes tenen las variables climàtiques en les propietats del raïm i com varia la concentració dels elements minoritaris entre els diferents anys i entre els dos tipus de parcel·les (secà i reg).

Un cop recollides les dades analítiques es començarà a desenvolupar la recerca, tot analitzant en primer lloc el GDD del mes d'octubre pels diferents anys per tal d'observar la seva tendència. Un cop observada la tendència del GDD del mes d'octubre, s'estudiarà també les dades del camp del GDD i les del poble on posteriorment es veuran els resultats i les conclusions extretes.

Posteriorment, s'analitzarà la pluviometria anual seguida de la pluviometria pels mesos juliol, agost i setembre donat que són els mesos que el raïm pateix més canvis morfològicament. En l'apartat de pluviometria s'aprofundirà més en el tema i s'extrauran un seguit de conclusions.

Un cop analitzada totes aquestes dades, mitjançant el programa d'anàlisi multivariant, l'Unscrambler v 10.3 (CAMO, Norway), es calcularà l' Anàlisi de Components Principals (PCA) per les diferents famílies i també se'n extrauran unes conclusions.

Per tal d'aprofundir més en la recerca, la segona part del projecte es focalitzarà en fer un anàlisi més detallat de les famílies centrant-se en les aromes minoritàries, tot sabent quines hi són present, en quina proporció està cadascuna respecte les altres, com varien d'un any a l'altre i quin comportament tenen en vers les diferents condicions climàtiques; ja que, com es veurà al llarg del treball, el fet que sigui un any molt sec o molt humit afectarà en el volum del raïm donat que aquest hi contindrà més o menys aigua i aquest fet determinarà el tipus d'aroma i gust que obtindrà el vi.

Situació de l'àrea d'estudi

3.1 Àrea de la Rioja

L'àrea d'estudi d'aquest projecte és la Rioja, concretament, en proximitat d'Haro, el motiu d'aquesta elecció va ser que la Rioja és la Comunitat Autònoma de referència del vi Espanyol, la zona que s'estudiarà correspon a la Rioja Alta, que és una regió on hi trobem gran varietat de vinyes i de grans extensions, caracteritzat pel que es denomina clima continental.

El clima és un dels factors que influencien clarament en que La Rioja sigui la regió d'Espanya on si dona més producció de vi. Tota la zona es beneficia de la confluència de dos climes tan oposats com el clima atlàntic i el mediterrani, que proporcionen temperatures suaus i precipitacions anuals una mica superiors als 400 l/m², unes condicions molt idònies pel desenvolupament de la vinya. Les precipitacions estan bastant distribuïdes al llarg de tot l'any, però s'incrementen durant els mesos de

primavera. La temperatura mitjana anual oscil·la entre els 12-14 °C, no obstant durant l'hivern les temperatures solen baixar fins a 5 graus sota zero. És una regió d'Espanya on hi trobem hiverns freds, en comparació al Sud de la Península i estius no gaire calorosos.

Si mirem una mica per sobre com afecta aquest clima tant peculiar sobre el tipus de vi que si produeix, veiem que tenim diferents factors naturals que han determinat la divisió de Rioja en tres subzones.

La Rioja Alta

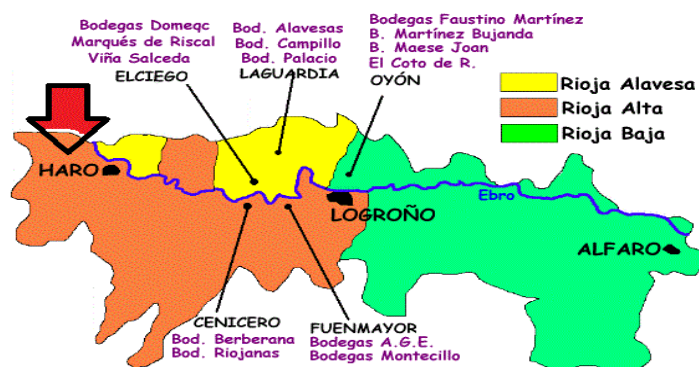
Amb un clima continental moderat, d'influència cantàbrica, la vinya s'estén sobre terrenys argilosos i calcaris seguint una suau orografia. Destaca en aquesta subzona el cultiu del cep conegut amb el nom de *Tempranillo*, que proporciona vins negres equilibrats, d'atractiu color robí, elegant aroma, estables i especialment indicats per la criaça.

La Rioja Baixa

En aquesta subzona de la denominació, el clima i la fertilitat del terreny proporcionen molt bones collites, amb uns raïms perfectament madurs. El clima és més sec que a la Rioja Alta, d'influència més mediterrània. El sòl argilós i ferrós afavoreix l'elaboració de negres de Garnatxa, que dóna lloc a vins francs, aromàtics i poc àcids.

La Rioja Alavesa

La Rioja Alavesa compta amb un terreny accidentat, calcari, molt adequat pel cultiu de la vinya. Els estius són curts i els hiverns temperats, amb alguna gelada però escasses precipitacions en forma de neu. La vinya s'orienta al sud, protegit per la Serra de Cantàbria. En aquesta zona s'elaboren vins negres amb la varietat *Tempranillo* que tant els joves (anomenats "de colliter" a la regió) com els sotmesos a criaça assoleixen elevats nivells de qualitat.



Mapa 1: Zones de la Rioja. Font: <http://www.winesfromspain.com>

3.2 Climatologia

3.2.1 GDD

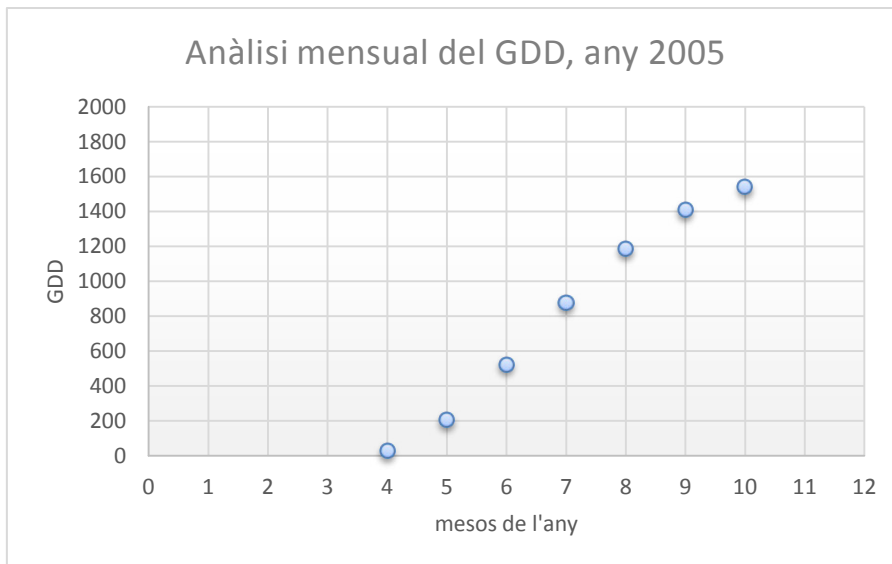
Com ja s'ha esmentat a la introducció, el GDD és el que ens determina com i quan creixerà una determinada planta, depenent de la zona on estigui i dels factors ambientals que s'hi donin. Afortunadament, es disposa de dades del GDD d'anys molt anteriors als anys del període en que es centre aquest estudi. Per tal d'analitzar bé aquest paràmetre cal tenir en compte, que el GDD en la planta del raïm, només està present uns mesos concrets de l'any, concretament des d'abril fins a octubre, però el darrer mes és el mes clau per a la maduració del raïm.

En primer lloc, s'ha fet un anàlisi general per veure com es comporta el GDD al llarg dels diferents mesos del any. Les dades de les quals es disposa són dades del poble que es troba a prop de la vinya, però no són dades pròpiament de la vinya.

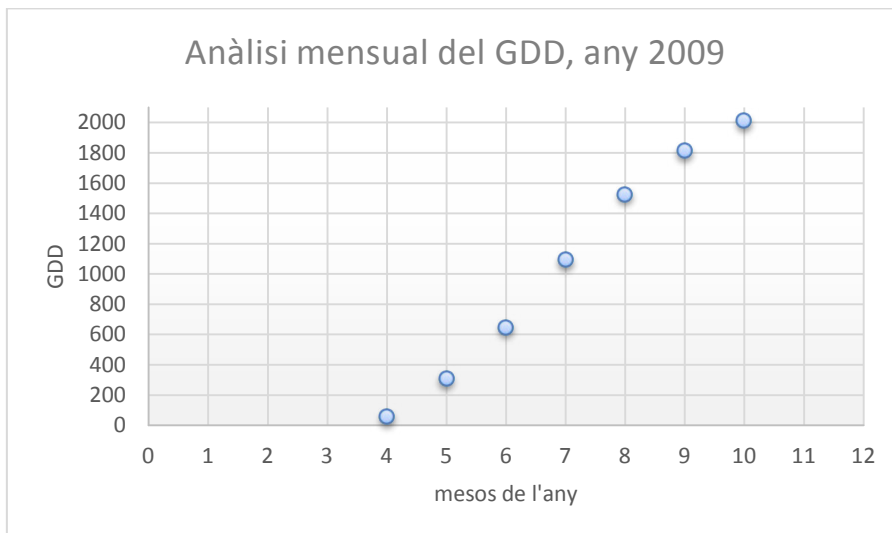
Si ens fixem en les dades obtingudes del GDD anual, es veu que la tendència és molt regular formant una corba sigmoïdal creixent que arriba fins el mes d'octubre amb un pendent que tendeix a créixer. Ara bé hi ha anys en que el valor màxim del GDD és major i d'altres que és menor, diferenciant els anys calorosos dels anys temperats.

En segon lloc, es prenen tots els valors del mes d'octubre (mes de màxima maduració) dels diferents anys per veure quina relació hi ha entre ells. Es prenen valors del mateix període de temps que l'anterior, 1985-2011, per veure quina tendència havien pres. Posteriorment de l'anàlisi mensual del GDD, es mostra el gràfic del GDD del mes d'octubre.

Per tal de que quedi clar, a continuació es mostra dos gràfics de dos anys diferents, el 2005 i el 2009 on es veu a simple vista la tendència creixent, amb una forma de corba més o menys pronunciada. Aquests dos gràfics són un exemple de dos anys diferents (2005 i 2009) feta amb l'objectiu d'observar-hi la tendència que segueix el GDD pels diferents mesos de l'any. Com aquests dos, se n'han elaborat per cadascun dels anys, i es podran consultar a l'annex.



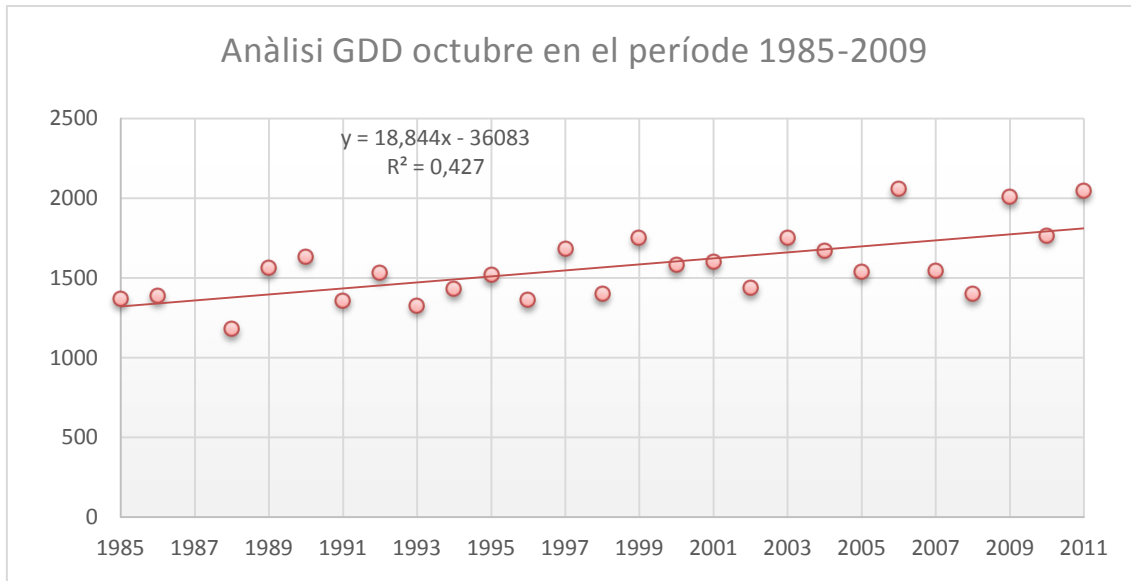
Gràfica 1: Anàlisi mensual del GDD per l'any 2005. Font pròpia



Gràfica 2: Anàlisi mensual del GDD per l'any 2009. Font pròpia

L'any 2005 el creixement és més constant, fins arribar al màxim de 1550; en canvi, l'any 2009 s'observa que els salts d'un valor a l'altre són més pronunciats, com és el cas dels mesos juny, juliol i agost, aquest fet es preveu que ve donat per la variant del factor pluja, ja que com s'ha dit, és la que determina el GDD. Com a punt també a destacar s'observa que el mes d'octubre el GDD arriba a un valor màxim de 2000.

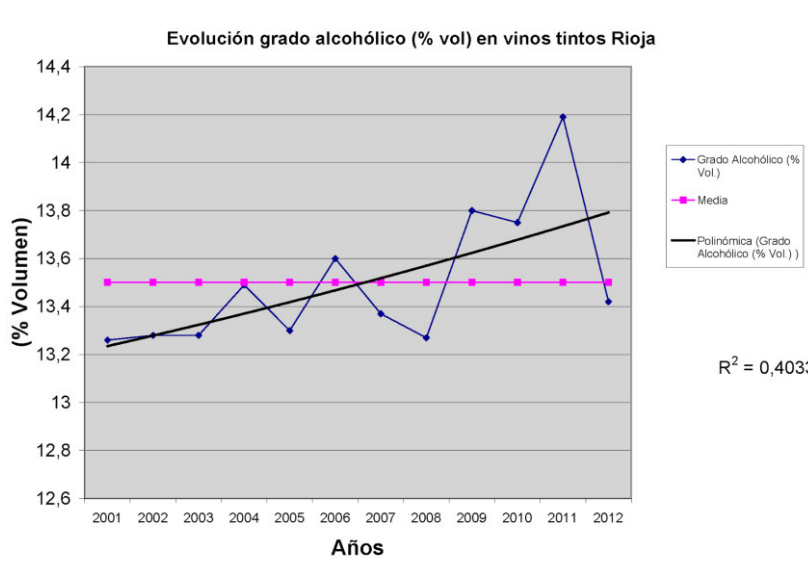
A continuació es mostra un gràfic amb l'evolució del GDD del mes d'octubre des de l'any 1985 fins el 2011. S'observa que hi ha una tendència clara de l'augment del GDD.



Gràfica 3: Anàlisi GDD del mes d'octubre 1985-2009. Font pròpia

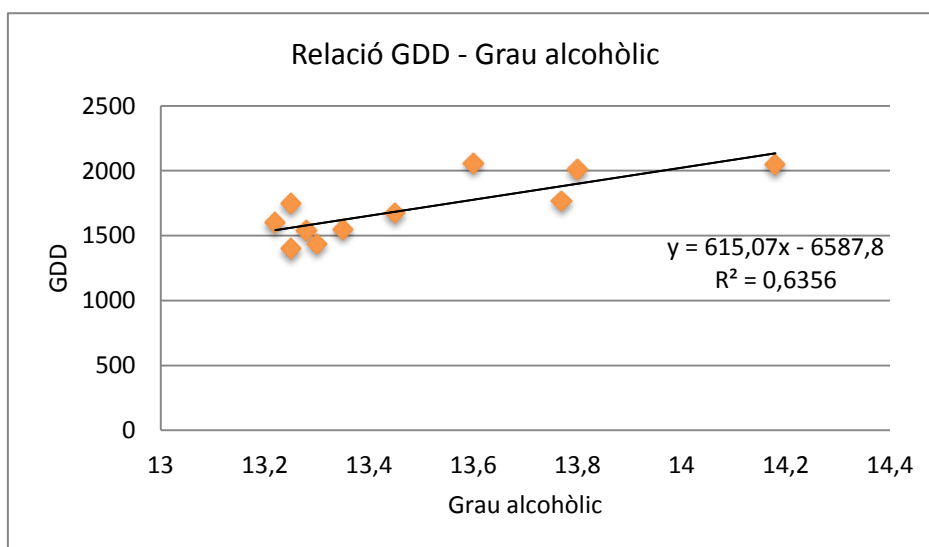
En primer lloc, s'observa una tendència creixent i clara del GDD al període d'anys entre 1985-2011. Aquest gràfic ens mostra que a mesura que van passant els anys, les temperatures mitjanes anuals van sent cada vegada més elevades, amb fortes variacions d'un any a l'altre en els darrers anys, com per exemple, el 2006 que va ser un any especialment calorós, en canvi l'any següent va ser bastant fred, seguit de l'any 2008, amb un valor de GDD molt baix, el 2009 en canvi el GDD va arribar en un valor molt elevat, com no s'havia donat en cap moment anterior, però el que va prendre el valor màxim va ser l'any 2011, sent un any especialment calorós. La tendència diu que cada vegada més els anys seran més calorosos i per tant, el GDD serà més elevat.

3.2.2 Evolució grau alcohòlic



Gràfica 4: Evolució grau alcohòlic en vins de la Rioja. Font: <http://b-logia.blogspot.com.es/2013/06/evolucion-de-los-resultados-analiticos.html>

Aquest gràfic representa l'evolució del grau alcohòlic al llarg dels anys. Com més alta sigui la temperatura, més GDD hi haurà al raïm, cosa que comportarà que hi hagi més sucre i per tant, que augmenti el % del grau alcohòlic. Així doncs, tal i com es mostra al gràfic el % de grau alcohòlic ha anat variant durant els últims 10 anys, però en el nostre període d'estudi, ha fet un increment molt gran, això suposa, que quan abans els vins en general, no només a l'àrea de la Rioja, tenien un 13% de grau en alcohol, actualment tenen un 14%, això és un increment molt fort i molt important, el qual ja hi ha viticultors i empreses grans del sector del vi que estan buscant un nou sistema de producció que els hi solucioni aquest problema de desequilibri entre temperatura, GDD i grau alcohòlic, per fer això les grans empreses estan començant a produir en finques a la zona del pre-Pirineu, perquè són zones amb una temperatura més baixa. Aquestes empreses el que volen aconseguir és que el raïm no tingui tant sucre i per tant, tant grau alcohòlic i fer que les aromes no es desestabilitzin tant.



Taula 1: Relació GDD- Grau alcohòlic. Font: elaboració pròpia

En aquest gràfic només comentar que hi ha una tendència clara d'augment de la relació entre el GDD i el grau alcohòlic a mesura que han anat passant els anys, és per això que tal i com s'ha comentat anteriorment són dos paràmetres que estan molt relacionats. Com més alt sigui el GDD més grau alcohòlic tindrà el vi. Si s'observa, l'últim punt representat a la gràfica, el GDD pren un valor de 2000 i el grau alcohòlic arribar a ser un 14.2%.

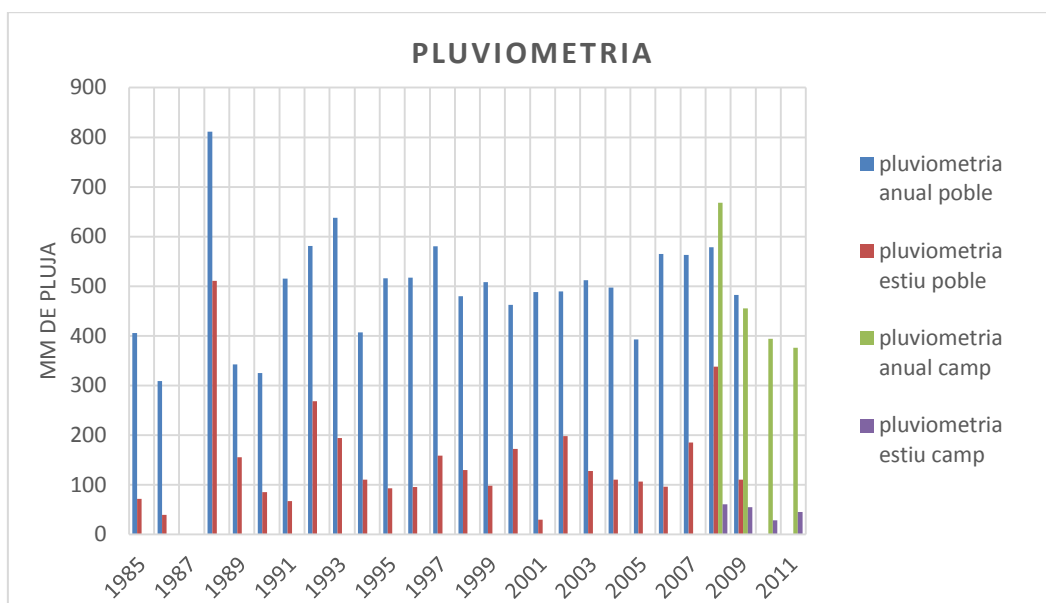
3.2.3 Pluviometria

Gran part de l'àrea de la Rioja, en concret la zona on es realitza l'estudi es troba en un ambient humit, amb uns nivells de pluviometria anuals elevats i amb una transició climàtica gradual.

En aquest apartat es tractarà les dades de pluviometria en diferents períodes de l'any i es distingiran les dades de ciutat amb les dades del camp. Per tal de poder-ho dur a terme, es disposa de diferents tipus de dades, per una banda, es tenen dades de la pluviometria anual del poble del costat de l'àrea d'estudi i unes altres dades més concretes de les parcel·les de la regió on s'ha fet l'estudi entre els anys 1985-2009, cal remarcar que no varien molt unes amb les altres. No obstant, també es disposa de dades de la pluviometria dels mesos de juliol a setembre d'aquesta mateixa regió. Per una altra banda i ja més recentment, es té dades de la pluviometria anual i de l'estiu de l'àrea del camp on es troben les vinyes. Fins el 2009 la pluja anual ha sigut força regular però els anys 2009-2010-2011 no es té tant clara la tendència.

No obstant això, les dades de la pluviometria de l'estiu són les que tenen més importància ja que es el moment de l'any en que el raïm està madurant i per tant es determinen les propietats químiques i fenològiques del raïm.

A continuació es mostra una gràfica amb totes aquestes dades exposades.



Gràfica 5: Pluviometria 1985-2011. Font pròpia

Observem que l'any 1988 va tenir un valor màxim en tot el gràfic de 800 mm de pluviometria anual, i en comparació els dos anys consecutius, la pluviometria va ser bastant baixa. A partir del 1991 comença a haver-hi una tendència força regular i lineal, sobretot al període d'anys des de 1995 fins 2009. Si es compara amb la pluviometria anual del camp s'observa que els paràmetres estan també dins de la franja, això és així perquè la distància entre poble i camp no és molt elevada, per tant, no s'esperarà gaires variacions en les dades.

La pluviometria de l'estiu tant del poble com del camp, tal i com era d'esperar, és més baixa que l'anual. L'estiu que té el pic més elevat coincideix amb l'any en que la

pluviometria anual va ser la més alta de totes. S'observa per exemple, la diferència clara que es veu dels anys 2000-2001-2002, sent el 2000 un estiu plujós i en canvi, el 2001 un dels estius més secs, i altre vegada el 2002 un estiu plujós.

Ara bé, si ens fixem amb la pluviometria de l'estiu del poble, observem que és força irregular, hi ha estius força plujosos i estius força secs, el que suposarà un afectació al raïm d'aquell any, així que els estius més plujosos seran els que tindran una major influència al raïm. La pluviometria de l'estiu a la zona del camp, s'observa que és bastant baixa i que amb els 4 anys que en disposem dades, no es va donar cap estiu excessivament plujós.

Aquest fet determina i influencia molt en la collita del raïm de cada any, ja que si aquell estiu ha sigut molt plujós el raïm serà més gran i contindrà més volum d'aigua. Aquest fet afectarà a l'aroma del vi. I per contra, si ha estat un estiu sec, el raïm d'aquell any contindrà menys volum d'aigua i donarà una aroma diferent.

3.2.4 Conclusions

Com a conclusions d'aquest apartat, en primer lloc i fent referència al GDD al mes d'octubre, s'observa una clara tendència a créixer a mesura que han anat passant els anys, com s'ha pogut observar, la recta de regressió té un pendent positiu i creixent tota l'estona, això mostra una clara tendència a l'augment del GDD. En canvi, en la pluviometria no es veu una tendència tant clara, sinó que hi ha diferents períodes d'oscil·lació, que fan que la variació de la pluviometria sigui irregular, mostrant anys amb pics pronunciats de pluja i anys amb valors força baixos, aquest fet és el que influencia en el volum d'aigua que contindrà el raïm aquell any, segons si l'estiu és molt o poc plujós el raïm contindrà més o menys aigua.

En referència al clima, l'any 2009 va ser un any que va estar fins la mitjana dels anys anteriors, va ser càlid i plujós, en canvi el 2010 es va donar un clima temperat i més aviat sec, finalment l'any 2011 va ser un any calorós i sec.

L'any 2009 el GDD va ser el que va tenir un valor intermedi entre els dos anys, ja que no va ser especialment calorós però tampoc va ser sec, el 2010 va ser el que el va tenir el valor del GDD més baix, i finalment l'any 2011 va ser el que va tenir el GDD més elevat de tots tres anys, donat que va ser un any molt calorós com ja s'ha dit. La tendència és que cada vegada els anys siguin més càlids, i en conseqüència el volum d'aigua del raïm disminueixi, per tant, cada any s'espera que el GDD tingui un valor més elevat.

4. Anàlisi dels precursors minoritaris

Es disposa de 43 precursors minoritaris⁴, que es poden agrupar en 6 famílies químiques: Terpens, Norisoprenoides, Fenols volàtils, Vainilles, Benzens i Miscel·lanis. Les unitats de concentració són micrograms/quilogram.

A continuació es farà un petit anàlisi de les famílies i després, s'entrarà més en detall amb els precursors individuals.

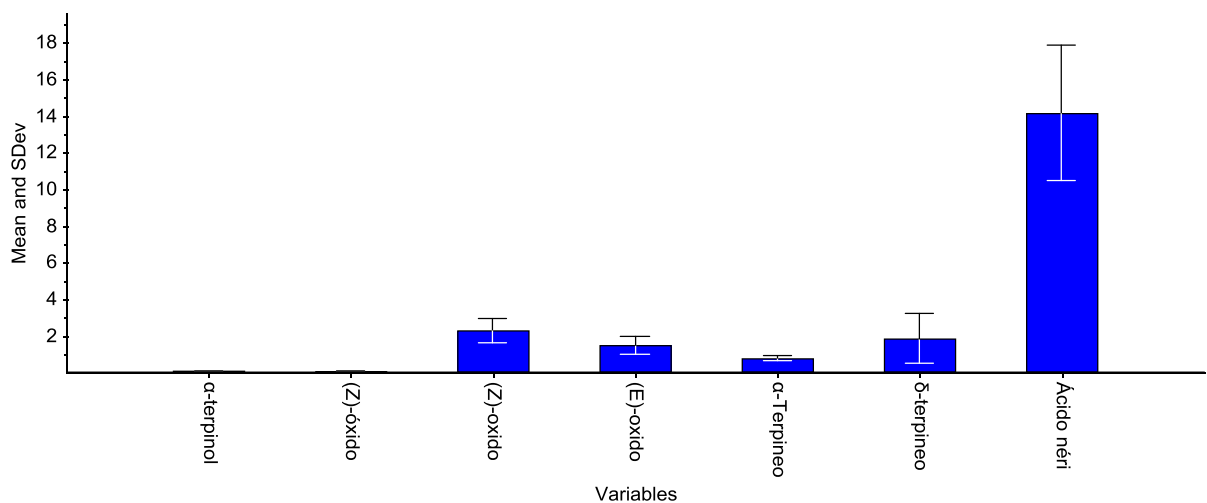
4.1 Anàlisi famílies

Les mostres es codifiquen per any (09,10,11); graus Brix (22, 24, 26) i secà-reg (0,1); així un codi de 09240, vol dir, any 2009, 24^oB i parcel·les de secà.

4.1.1 Estadística descriptiva

L'estadística descriptiva fa referència a les característiques principals de la recollida de dades quantitativament. S'analitzarà els precursors individuals per cadascuna de les famílies amb les dades de secà.

○ Família dels Terpens

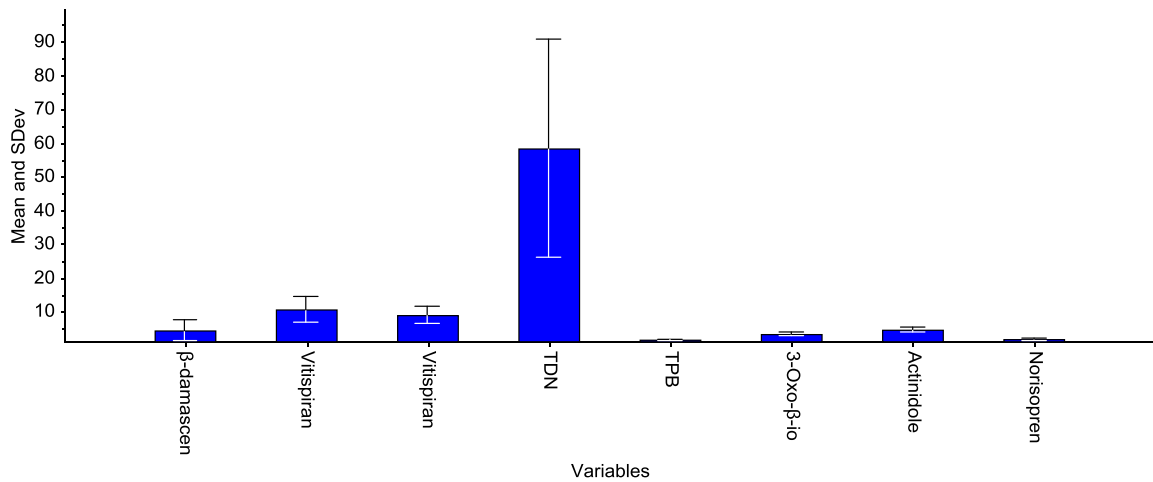


Gràfica 6: Família Terpenoides

En aquest gràfic s'observa que l'àcid nèric està en molt alta concentració, seguit del δ-terpineol. La resta de precursors estan en baixa concentració.

⁴ J.Coello, S. Maspocho, J. Cacho, V. Ferreira. *Effect of climate change on wine aroma precursors composition of Vitis Vinifera L. Cv. VIII Colloquium Chemometricum Mediterraneum.*

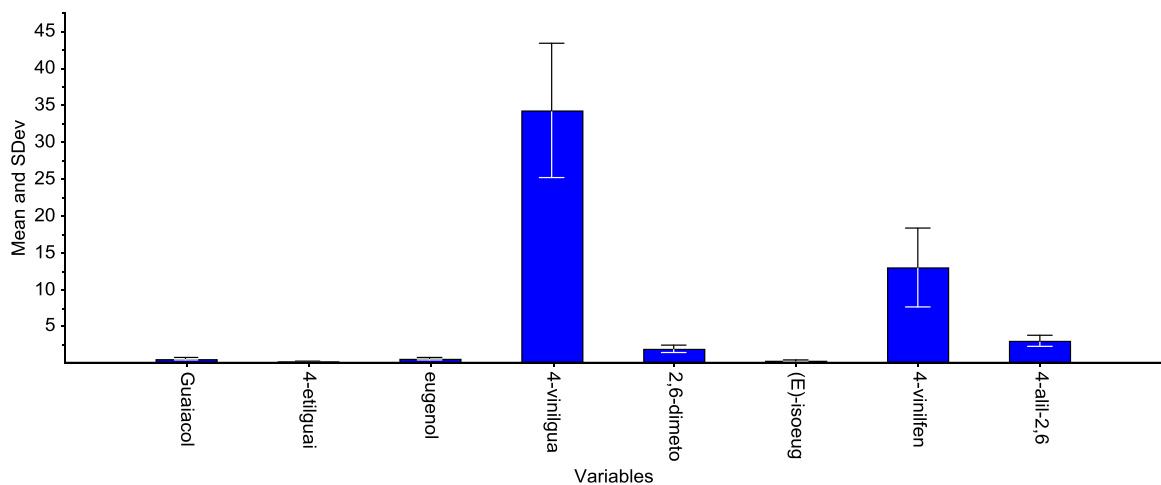
○ Família dels Norisoprenoides



Gràfica 7: Família Norisoprenoides

En aquest gràfic s'observa que el TDN està en molt alta concentració, seguit del Vitispiran A i Vitispiran B.

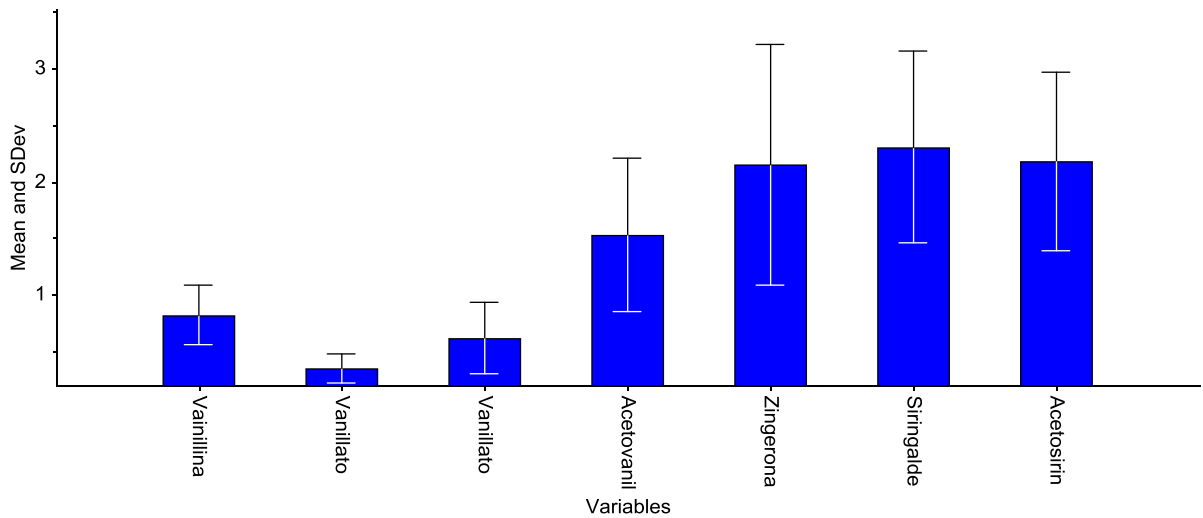
○ Família dels Fenols volàtils



Gràfica 8: Família Fenols volàtils

En aquest gràfic s'observa que el 4-vinilgua està en molt alta concentració, seguit del 4- vinifenol. La resta estan en baixa concentració

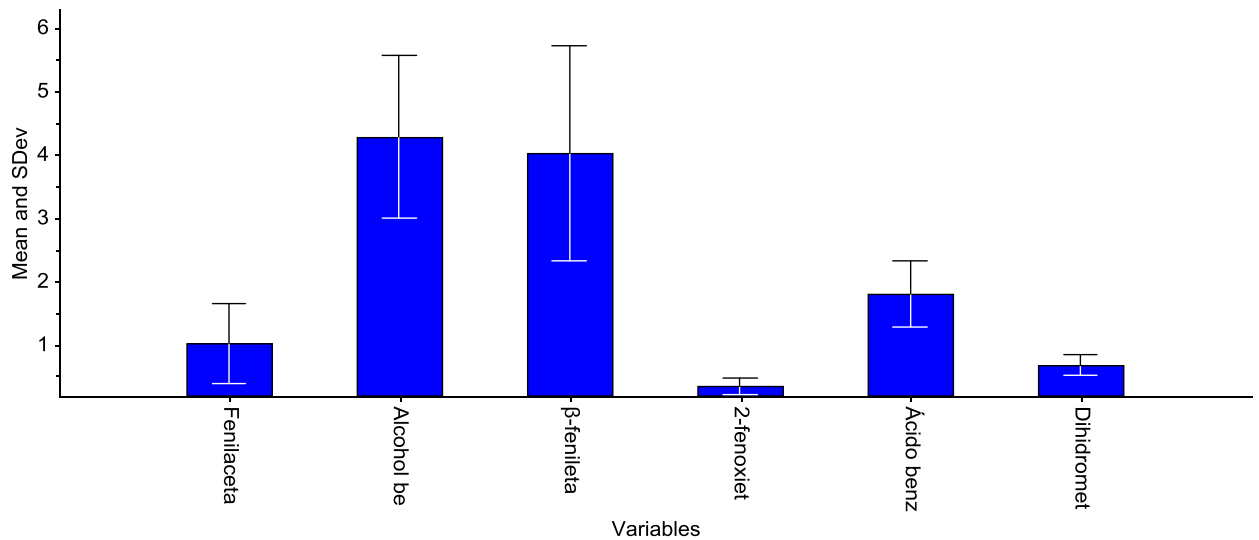
○ Família de les Vainilles



Gràfica 9: Família Vainilles

En aquest cas, tots els precursors es troben en altes concentracions. N'hi ha tres precursors que es troben en més altes concentracions que la resta, situats a la dreta del gràfic.

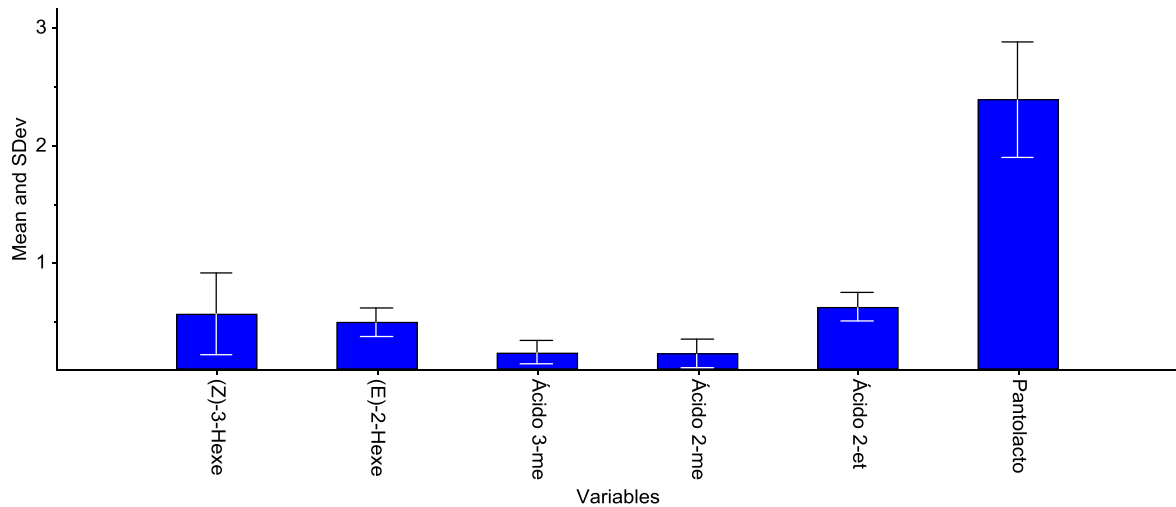
○ Família dels Benzens



Gràfica 10: Família Benzenoides

En aquest gràfic hi ha dos precursors, el alcohol i la β -feniletat, que són els que estan en major concentració.

○ Família dels Miscel·lanis



Gràfica 11: Família Miscel·lanis

En aquest cas es veu clarament que hi ha un compost que està en major concentració, que és el Pantolactó, la resta es troben en concentracions similars.

4.1.2 Coeficients de Correlació

En estudis previs, s'ha estudiat el total de precursors per família, assumint que tots els compostos de una mateixa família tenen un comportament similar i per tant analitzant l'evolució del total de la família. Tanmateix, l'anàlisi de les correlacions mostra que en cada família hi ha compostos de comportament similar, però també compostos de evolució molt diferent. És per això, que és important tenir en compte que encara que un component concret estigui en molt baixa concentració, el seu efecte sobre l'aroma del vi pot ser força important. És a dir, s'ha d'estudiar l'efecte i l'evolució de tots els precursors, no només dels que estiguin en concentracions altes.

A continuació es veurà un exemple de una taula de coeficient de correlació de la família dels Terpens

	α -terpinoleno	(Z)-òxid rosa	(Z)-òxid de linalol	(E)-òxid de linalol	α -Terpinol	δ -terpinol	Àcid nèric
α -terpinoleno	1,00	0,72	0,81	0,92	0,08	-0,02	0,69
(Z)-òxid rosa	0,72	1,00	0,49	0,78	0,23	-0,58	0,17
(Z)-oxido de linalol	0,81	0,49	1,00	0,90	0,02	-0,06	0,88
(E)-òxid de linalol	0,92	0,78	0,90	1,00	0,12	-0,26	0,68
α -Terpinol	0,08	0,23	0,02	0,12	1,00	-0,23	0,17
δ -terpinol	-0,02	-0,58	-0,06	-0,26	-0,23	1,00	0,32
Àcid nèric	0,69	0,17	0,88	0,68	0,17	0,32	1,00

Taula 1: Coeficient de correlació família Terpens

Els quadrats que estan de color vermell són els que es comporten de forma similar, solen ser els valors més pròxims a 1, això significa que tenen evolucions comparables. Els valors propers a 0 o negatius són valors que no tenen cap relació entre ells.

Com més quadrants vermells tingui una família, més igual funciona. En el cas dels Terpens s'observa a la taula que l'àcid nèric té una correlació molt diferenciada a la resta de components, només es correlaciona amb un component, el Z-òxid de linalol. El segon més correlacionat és δ -terpinol, però aquest no es correlaciona amb cap altre component. No obstant, també es pot trobar que formin grups de 3 per exemple, que 3 funcionin molt similar entre ells, i un altre grup de 3 funcionin que també funcioni similar entre ells, però els dos grups funcionin molt diferents entre ambdós.

Aquí es pot veure un altre exemple, en el cas dels Norisoprenoides.

	β -damascenona	Vitispirano A	Vitispirano B	TDN	TPB	3-Oxo- β -ionona	Actinidoles	Norisoprenoide 1
β -damascenona	1,00	0,53	0,47	0,32	0,07	0,40	0,46	0,66
Vitispirano A	0,53	1,00	0,99	0,97	0,21	0,03	0,09	0,84
Vitispirano B	0,47	0,99	1,00	0,98	0,28	0,06	0,11	0,86
TDN	0,32	0,97	0,98	1,00	0,27	-0,01	0,03	0,78
TPB	0,07	0,21	0,28	0,27	1,00	0,72	0,71	0,46
3-Oxo- β -ionona	0,40	0,03	0,06	-0,01	0,72	1,00	0,99	0,48
Actinidoles	0,46	0,09	0,11	0,03	0,71	0,99	1,00	0,51
Norisoprenoide 1	0,66	0,84	0,86	0,78	0,46	0,48	0,51	1,00

Taula 2: Coeficient de correlació família Norisoprenoides

Tal com s'ha dit en la taula anterior, els quadrats que estan de color vermell són els que es comporten de forma similar, per tant, en el cas dels Norisoprenoides, el Vitispirano A, el Vitispirano B, el TDN i el 3-oxo- β -ionona es comporten de forma molt semblant entre sí, mentre que el Norisoprenoide 1 es comporta totalment diferent.

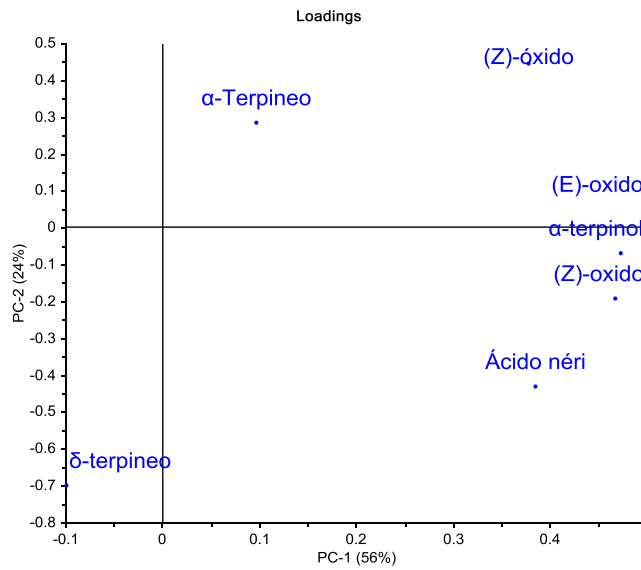
4.1.3 PCA

El PCA és l'anàlisi dels components principals, és una tècnica utilitzada per reduir les dimensions d'un conjunt de dades. Intuïtivament la tècnica serveix per trobar les causes de la variabilitat d'un conjunt de dades amb tal de ordenar-les segons el règim d'importància. Tècnicament el PCA busca la projecció sobre la qual les dades queden millor representades en termes de mínims quadrats.

El motiu pel qual s'ha optat per usar PCA és perquè és un bon mètode per construir models predictius.

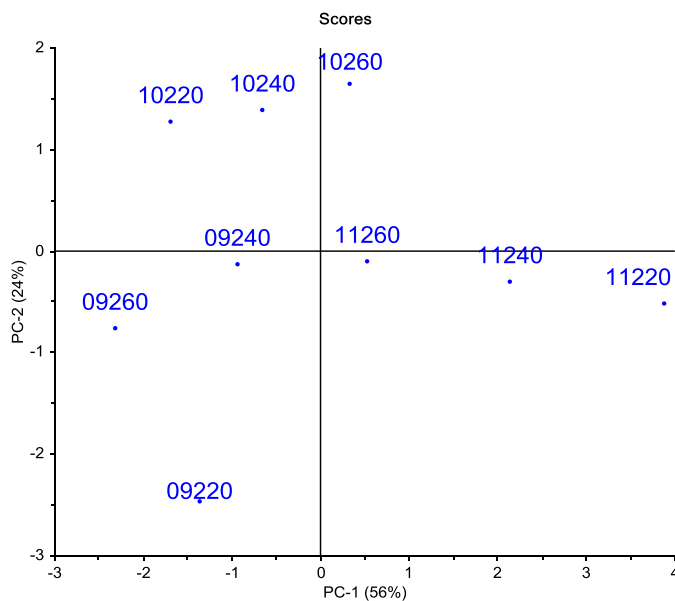
S'estableix una relació entre anys i variables. Seguidament, es mostra els gràfics de PCA per cadascuna de les famílies i per cadascun dels anys.

○ Família dels Terpens



Gràfic de loadings. PCA. Terpens

En aquest gràfic s'observa que dins la família dels Terpens, hi ha tres compostos que pels anys 2009 i 2011 es comporten molt semblants, que són l' (E)-òxid, el terpinol i el (Z)-òxid, després hi ha dos que es comporten molt diferents als altres, que són el α-terpineol i el δ-terpineol, i finalment els altres dos que es comporten lleugerament diferent.

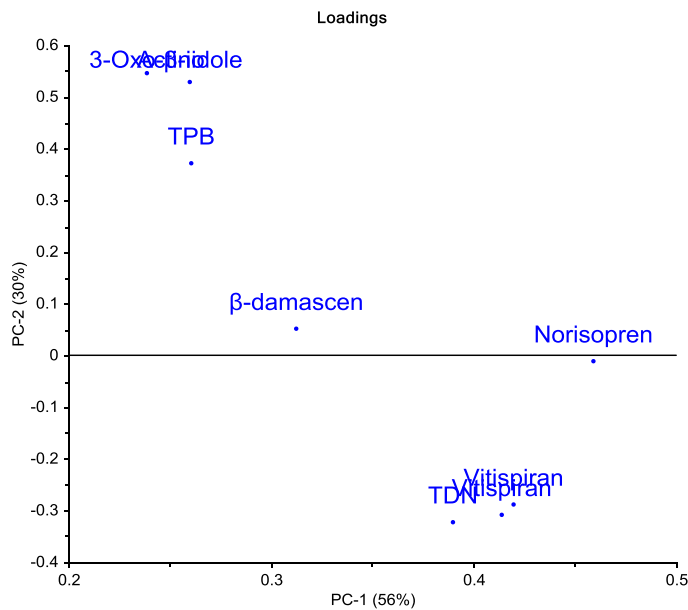


Gràfic de scores. PCA. Terpens

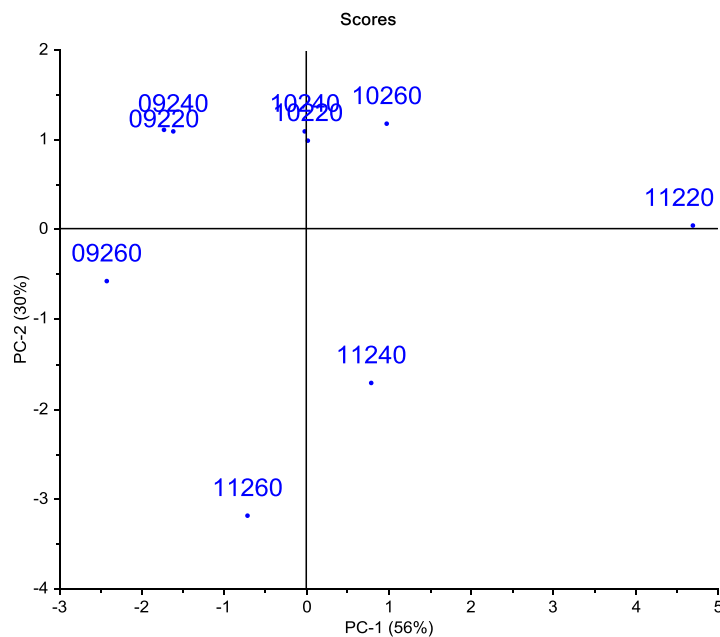
En referent als anys, el 2009 va ser molt important, el δ-terpineol, això pot ser perquè o bé va haver-hi molt d'aquest compost, o bé n'hi va haver molt poc dels altres. L'any 2010 va destacar el α-terpineol amb un lleuger augment en el període de maduració

del raïm. Al 2011 va haver-hi molt de (E)-òxid, el (Z)-òxid i α -terpineol. Per tant, els tres anys són molt diferents, l'any 2011 el procés de maduració ve marcat per un desplaçament cap el centre i en canvi el 2010 es desplaça en sentit contrari, això significa que l'estructura dels Terpens efecte any rere anys i que el procés de maduració és diferents per a cada any.

○ Família dels Norisoprenoides



Grafic de loadings. PCA. Norisoprenoides



Gràfic de scores. PCA. Norisoprenoides

En la família del Norisoprenoides es veuen clarament dos grups que es comporten de la mateixa manera, un grup situat a l'extrem inferior dret i l'altre a l'extrem superior esquerra, els altres tres es comporten cadascun de forma diferent. L'evolució anual es comporta diferent cada any, en el cas de l'any 2011 hi ha un efecte molt acusat amb la maduresa, mentre que el 2009 i el 2010 només es diferencien a l'últim moment de la maduresa.

○ Fenols volàtils

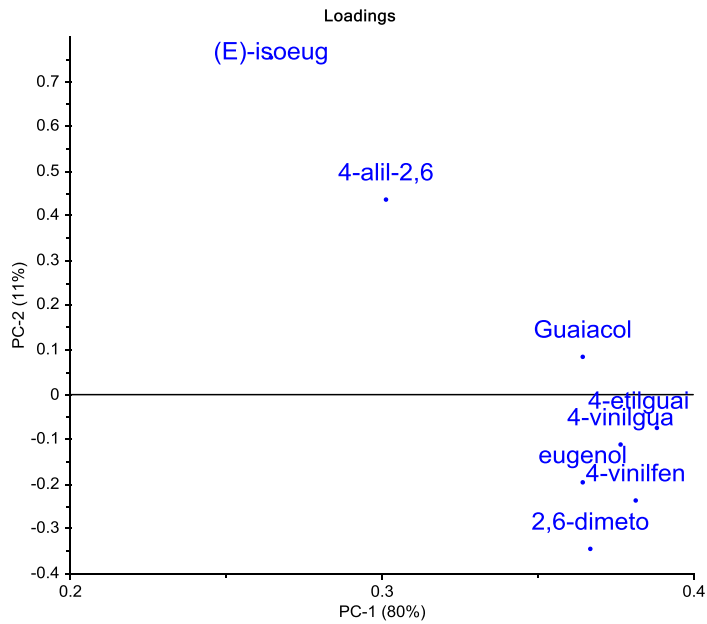
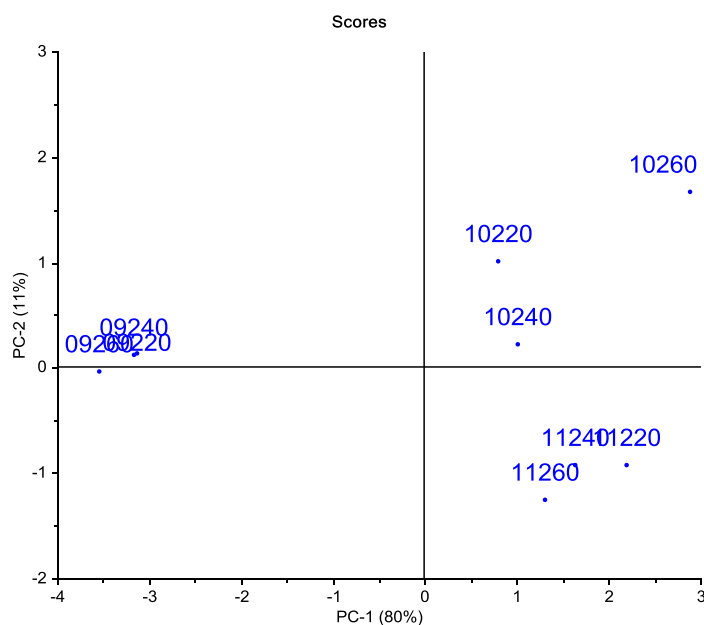


Grafico de loadings. PCA. Fenols volàtils



Gràfic de scores. PCA. Fenols volàtils

En referència als Fenols volàtils, el grup de compostos situats a l'extrem dret, és molt homogeni, en canvi els altres dos es comporten d'una forma més diferenciada. Referent als anys, els anys 2010 i 2011 són molt semblants, en canvi, es diferencien clarament amb l'any 2009.

5. Anàlisi de les dades dels precursors individuals

La darrera part d'aquest projecte, va enfocat a analitzar els precursors individuals, tenint el compte els factors fixats al principi d'aquest treball, com el GDD i la pluviometria.

5.1 Dades dels precursors individuals

En primer lloc, per tal de fer un anàlisi dels precursors individuals, es va elaborar una taula per així tenir totes les famílies amb els seus precursors minoritaris, a continuació es va calcular el tant per cent del RSD (Desviació estàndard relativa) tant per les parcel·les de secà com per les parcel·les de reg.

Els quadrats marcats de color violeta, són aquells valors que es consideren més rellevants ja que són els que tenen una variabilitat major i per tant s'analitzaran amb més detall.

Terpenos	α-terpinoleno	(Z)-òxido rosa	(Z)-oxido de linalol	(E)-oxido de linalol	α-Terpineol	δ-terpineol	Ácido nérico	
RSD%secano	23	39	30	32	15	75	26	
RSD%riego	15	41	22	25	31	70	29	
Norisoprenoides	β-damascenona	Vitispirano A	Vitispirano B	TDN	TPB	3-Oxo-β-ionona	Actinidoles	Norisoprenoides 1
RSD%secano	72	37	30	55	12	16	17	18
RSD%riego	79	24	23	26	24	33	33	25
Fenoles volàtils	Guaiacol	4-etilguaiacol	eugenol	4-vinilguaiacol	2,6-dimetoxifen	(E)-isoeugenol	4-vinilfenol	4-alil-2,6-dimetoxifenol
RSD%secano	41	22	37	27	30	61	42	26
RSD%riego	39	27	30	29	25	77	50	26
Vainillas	Vainillina	Vanillato de metilo	Vanillato de etil	Acetovanillona	Zingerona	Siringaldehido	Acetosiringona	
RSD%secano	32	37	52	44	49	37	36	
RSD%riego	22	47	45	13	36	25	33	
Bencenos	Fenilacetaldehid	Alcohol benclico	β-feniletanol	2-fenoxietanol	Ácido benzoico	Dihidrometil-eugenol		
RSD%secano	63	30	42	39	29	26		
RSD%riego	51	28	36	37	27	35		
Miscelaneos	(Z)-3-Hexen-1-ol	(E)-2-Hexen-1-ol	Ácido 3-metilb	Ácido 2-metilbut	Ácido 2-etilhexa	Pantolactona		
RSD%secano	63	25	44	53	20	21		
RSD%riego	54	18	44	54	21	27		

Taula 3: %RSD Famílies precursors minoritaris

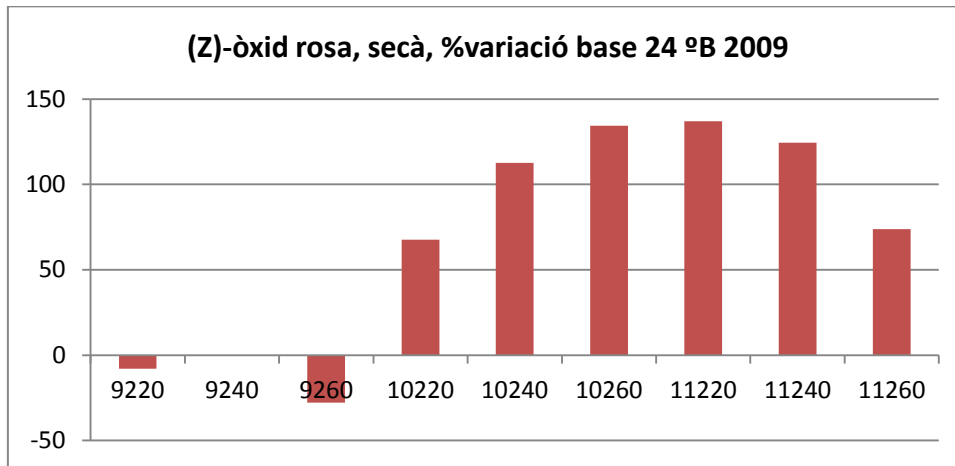
5.2 L'efecte secà

En aquest apartat es tracta per cada família quins compostos han patit més canvis i per tant, estan més afectats. Es realitza per cadascun dels anys i en comparativa en base 0924. La selecció del 2009 es totalment arbitrària (simplement perquè és el primer any de l'estudi); l'elecció de la mostra de 24^ºB com a referència, ve determinada pel fet que aquest valor és el que es considera com òptim per la verema.

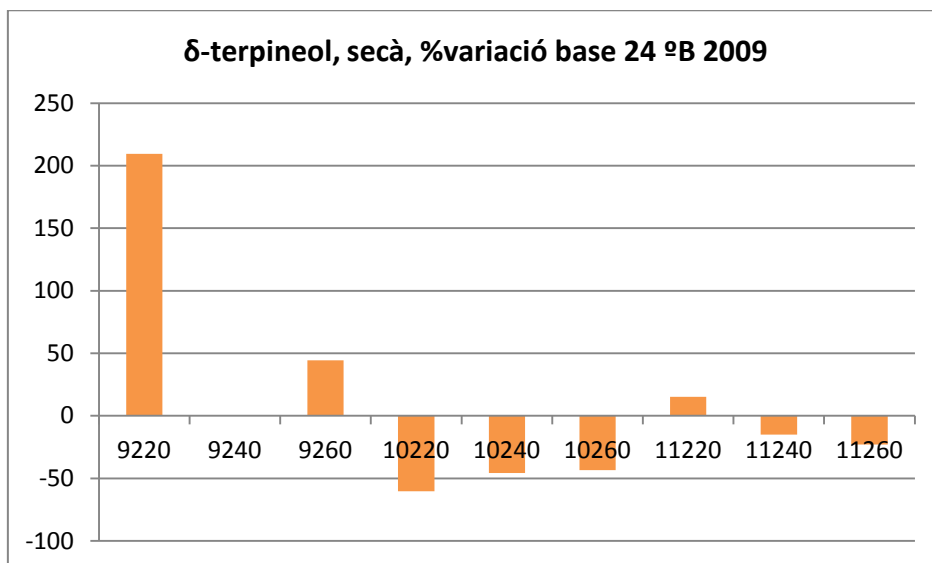
Començant en la família dels Terpens, els precursors que varien més són el TDN, la β -damascenona, el Vitispirano A i el Vitispirano B. S'il·lustra el cas de secà ja que és el més significatiu.

Igual com es va fer amb el PCA, les mostres es codifiquen per any(09,10,11) i grau Brix (22, 24, 26).

- Família dels Terpens



Gràfica 12: (Z)-òxid rosa secà 2009



Gràfica 13: δ-Terpeneol secà 2009

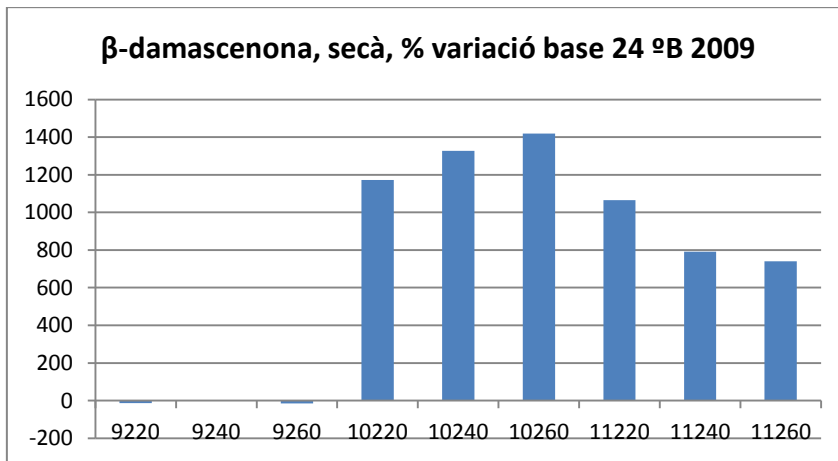
El precursor Z-òxid destaca un increment molt important els anys 2010 i 2011 en respecte l'any 2009. Tenint en compte que la diferència bàsica del 2009 és la pluja, es pot concloure que la sequera afavoreix la seva formació.

Entre l'any 2010 i 2011 es destaca un canvi de tendència en la maduració, les temperatures altes afavoreixen la formació a nivells baixos de maduració sacarimètrica i en conseqüència es disminueix el seu contingut amb la maduració, mentre que l'any 2010 el seu contingut creix amb el grau Brix.

El precursor δ -terpineol la pluja i la calor afavoreixen la formació temprana, (la concentració relativa és molt elevada a 22^oB l'any 2009) que disminueix al madurar (anys 2009 i 2011). L'any 2010 la concentració relativa és menor, amb canvis no molt importants amb la maduració.

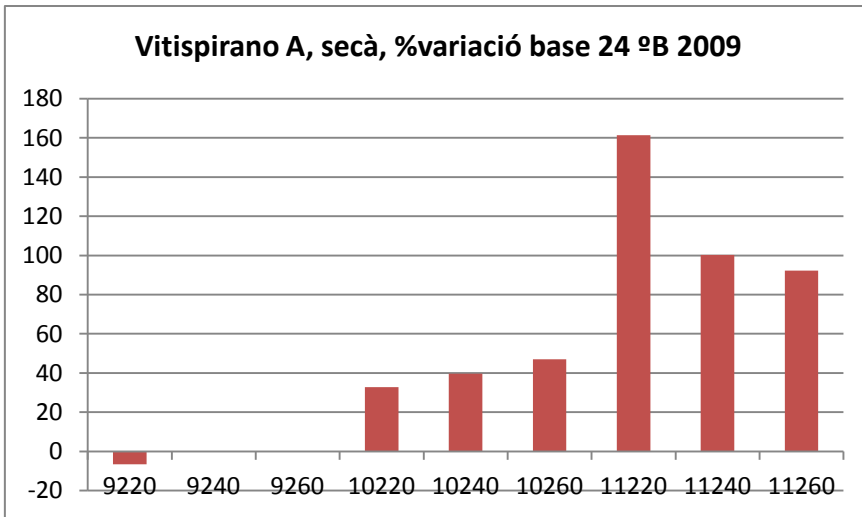
○ Família dels Norisoprenoides

S'exposa el cas de el precursor minoritari del β -damascenona basant-se en la variació en base 24^oB i es compara amb els anys 2009-2010-2011 per tal d'observar quina relació s'estableix entre els tres anys.

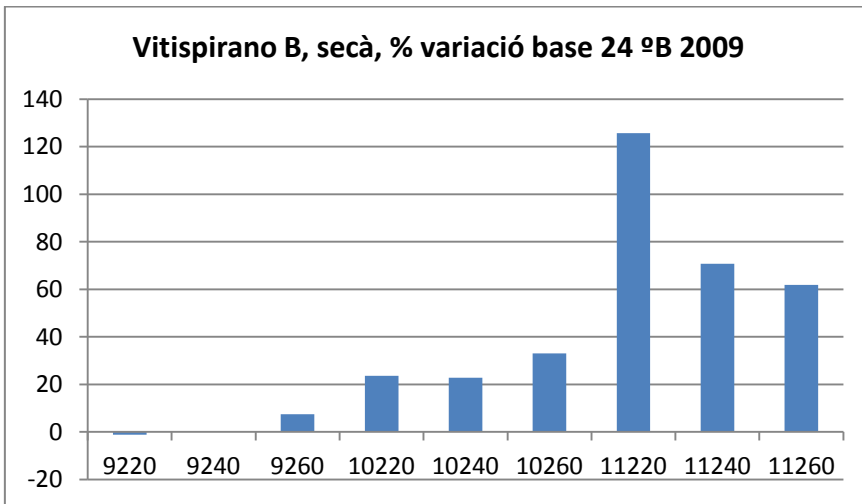


Gràfica 14: β -damascenona secà 2009

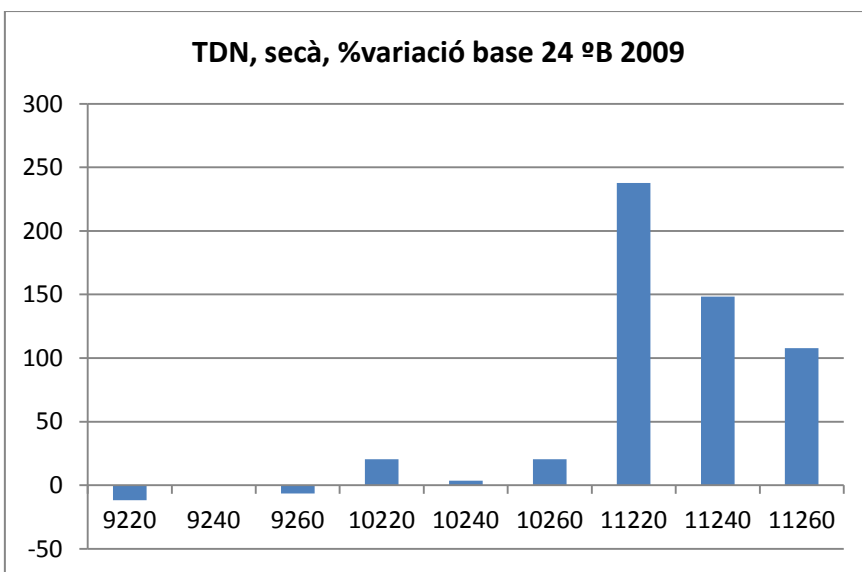
L'any 2009 la variació és escassa, mentre que la pluja i la calor al 2010 afavoreixen el seu increment. En canvi el 2011 la variació decreix.



Gràfica 15: Vitispirano A secà 2009



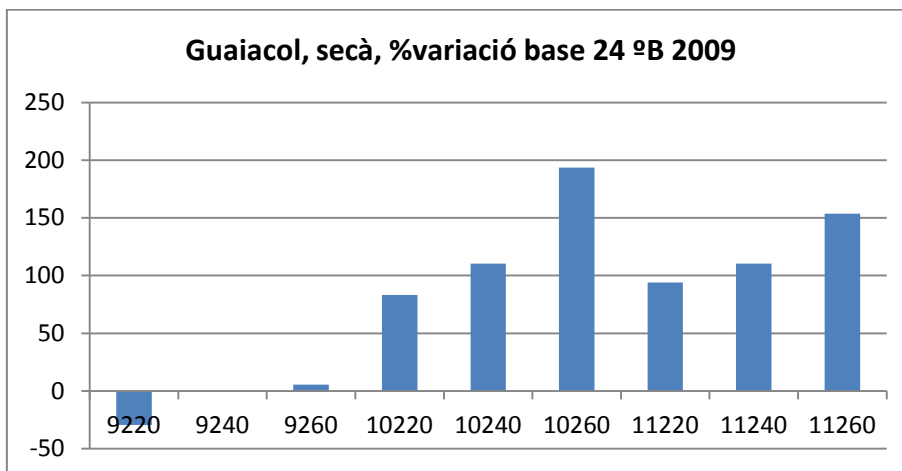
Gràfica 16: Vitispirano B secà 2009



Gràfica 17: TDN secà 2009

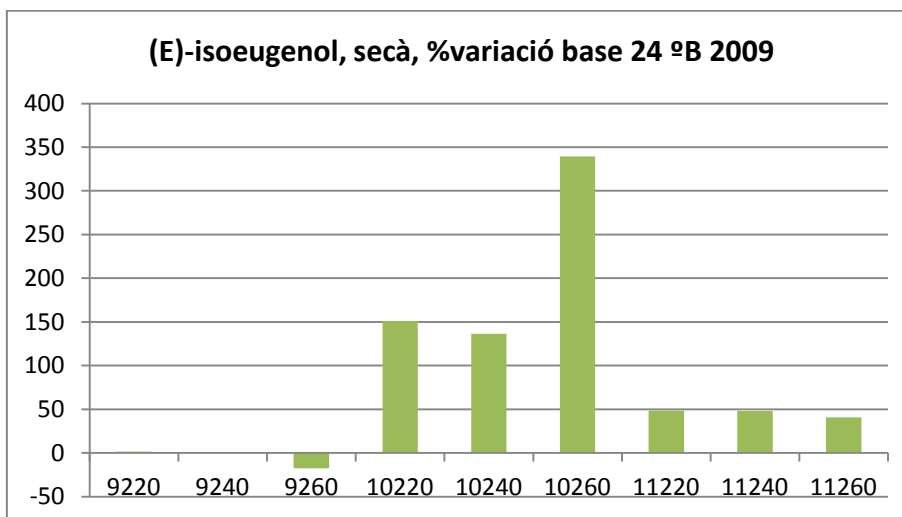
Els tres precursors presenten comportaments comparables. L'any 2009 hi ha un nivell baix de calor i pluja, que creix l'any 2010 i creix encara més l'any 2011. La conclusió seria que la calor i la sequedat afavoreixen la formació temprana, fent que la seva concentració disminueixi en el procés de maduració, hi ha un efecte molt visible l'any 2011.

- Família Fenols volàtils



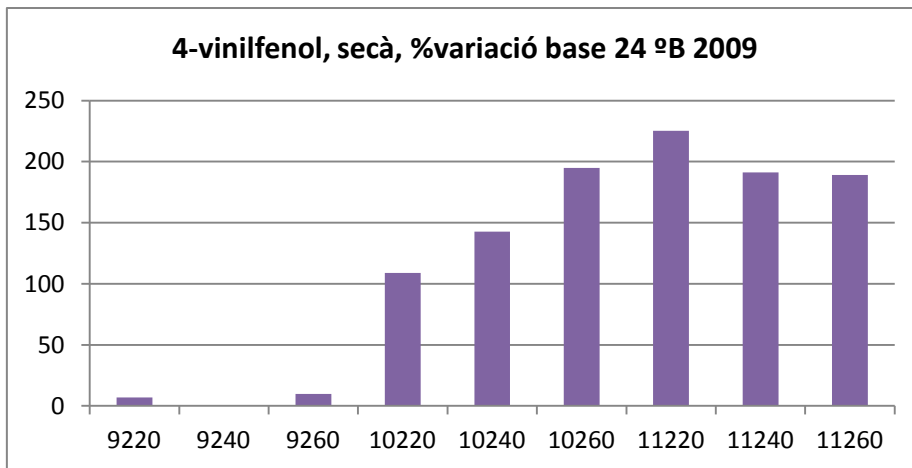
Gràfica 18: Guaiacol secà 2009

En els tres anys s'observa clarament l'augment a mesura que va transcorrent el procés de maduresa. L'augment del contingut significatiu en els anys 2010 i 2011 tenen un comportament paral·lel.



Gràfica 19: (E)-isoeugenol secà 2009

S'observa un increment significatiu l'any 2010 i 2011 (sobretot l'any 2010) sense que hi hagi una pauta ben definida de la relació de maduració.



Gràfica 20: 4-vinilfenol secà 2009

El comportament del 4-vinilfenol és semblant al dels compostos descrits anteriorment. Amb un creixement important en els anys 2010 i 2011 amb pautes d'evolució amb la maduresa que varien en funció del any.

Com a resum global dels tres compostos, el més destacable és que el contingut en l'any 2009 és molt inferior al dels anys 2010 i 2011. Es pot interpretar que en aquest cas l'alt volum de pluviometria del 2009 va en contra de la seva producció. Les diferències en la seva evolució amb la maduresa entre els anys 2010 i 2011 caben atribuir-les a la temperatura. En condicions suaus el seu contingut creix amb la maduració, mentre que en situacions d'estrès tèrmic es desenvolupa ràpidament al principi i disminueix el seu contingut amb la maduració.

En el cas dels dos Terpens analitzats, les seves pautes de comportament són molt diferents. En un el seu contingut més alt es dona el 2009 i a 22°B, mentre que en l'altre, es dona en els anys 2010 i 2011.

És important ressaltar que la seva evolució en funció de la maduresa és paral·lela en els anys 2009 i 2011 i completament diferent l'any 2010. A temperatures altes els precursors es formen abans i disminueix la seva concentració en la maduresa, mentre que a temperatura suau tendeix a créixer.

Taula resum condicions climàtiques

	2009	2010	2011
GDD	Alt	Mitjà	Alt
Pluviometria	Alt	Baix	Mitjà-Baix

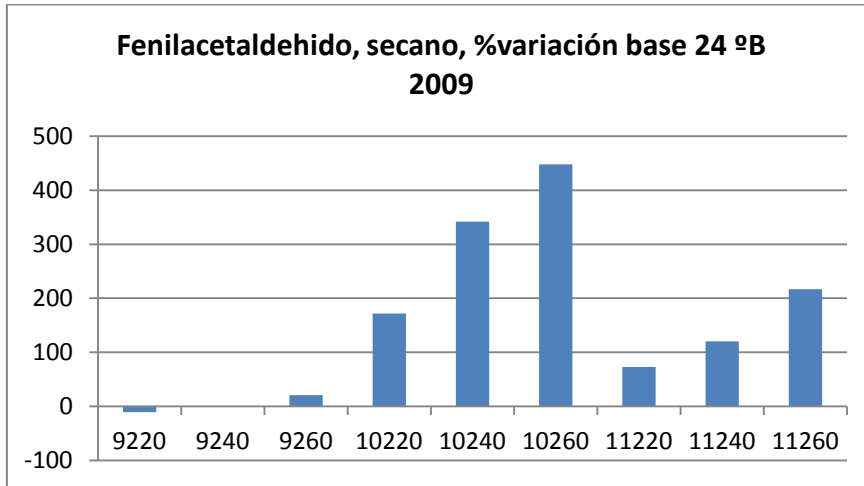
taula 2: Resum condicions climàtiques. Font: elaboració pròpia

El 2009 tant el GDD com la pluviometria van ser alts, el 2010 el GDD va ser mitjanament alt, mentre que la pluviometria va ser baixa, i finalment el 2011 va ser el

que va tenir el GDD més elevat de tots tres anys, però la pluviometria va ser mitjanament baixa.

Taula 4: Resum condicions climàtiques

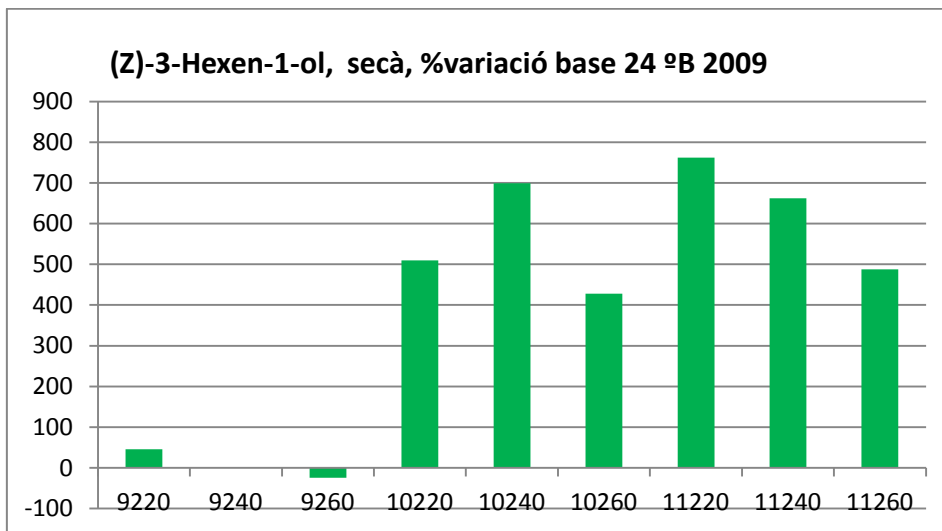
- Família dels Benzens



Gràfica 21: Fenilacetaldèhid secà 2009

En aquesta gràfica, trobem un comportament semblant al descrit anteriorment en la família dels Fenols volàtils, amb la diferència que en aquest cas el contingut creix de forma regular amb la maduresa.

- Família dels Miscel·lanis



Gràfica 22: (Z)-3-Hexen-1-ol secà 2009

El seu comportament és molt semblant al descrit anteriorment, excepte en el cas de les mostres sobresaturades que tenen un contingut menor.

Resum de les principals conclusions

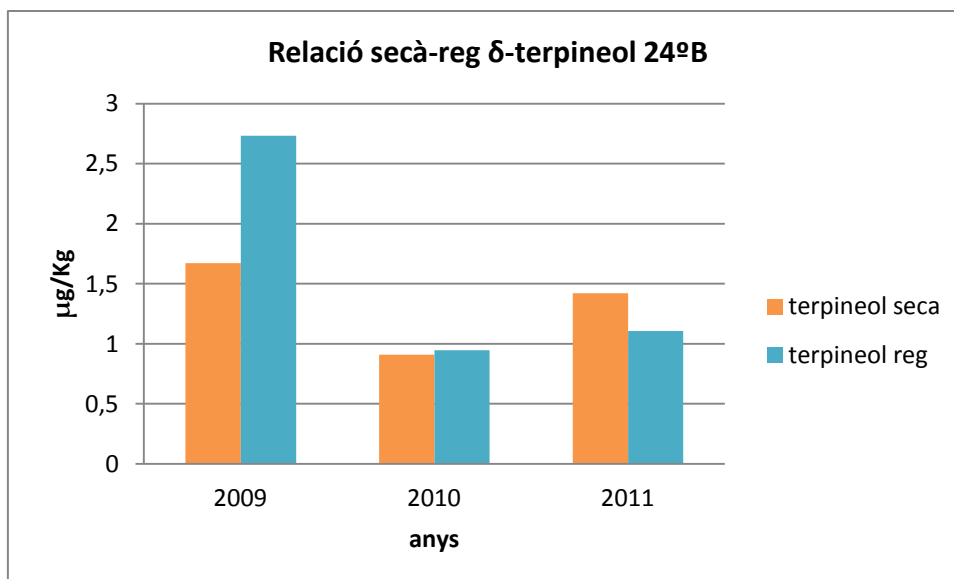
Els compostos estudiats en les famílies dels Fenols volàtils, Benzens i Miscel·lanis tenen un comportament comparable. No obstant, l'any 2009 es dona un comportament significativament menor en el contingut, el qual se li atribueix el fet que és l'any més plujós dels tres i per tant hi ha grans variacions en la maduresa, que difereixen amb els diferents anys i que podrien atribuir-se a la diferència de temperatura entre l'any 2010 i 2011.

En el cas dels Norisoprenoides el seu comportament també es defineix entre sí, amb majors continguts en els anys 2010 i 2011, però en el cas del 2011 sí que es detecten diferències significatives, amb un contingut molt superior al 2010 i amb una pauta de variació amb la maduració ben definida i que es pot resumir en que, en presència de condicions d'estrès tèrmic i hídric, el seu contingut és inicialment molt alt i disminueix amb la maduració sacarimètrica.

5.3 L'efecte relació secà-reg

Finalment, es representa quina relació hi ha entre les parcel·les de decà i les parcel·les de reg. Per simplificar l'estudi, en aquest apartat ens centrem únicament en les mostres de 24^º B, que corresponen a la situació teòrica de verema.

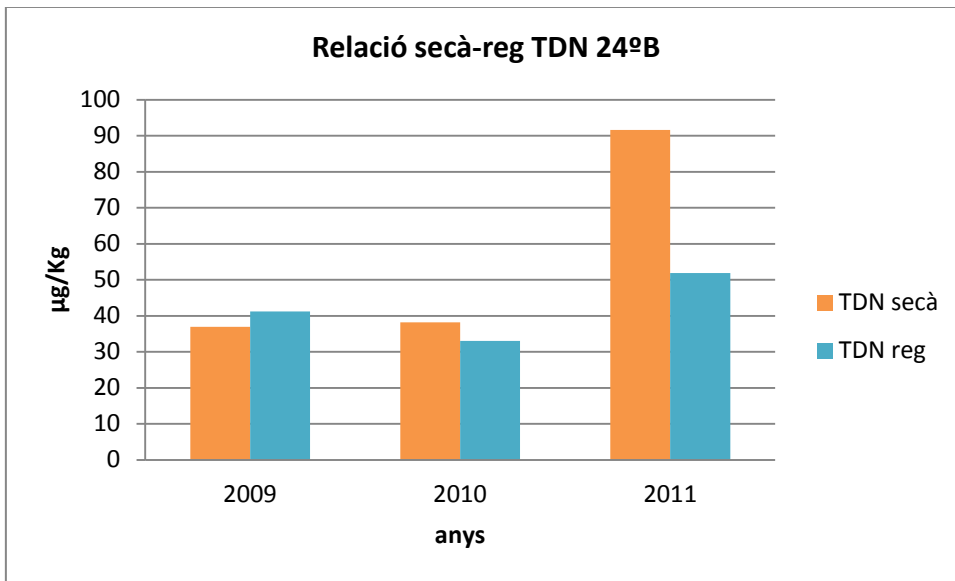
- Família dels Terpens



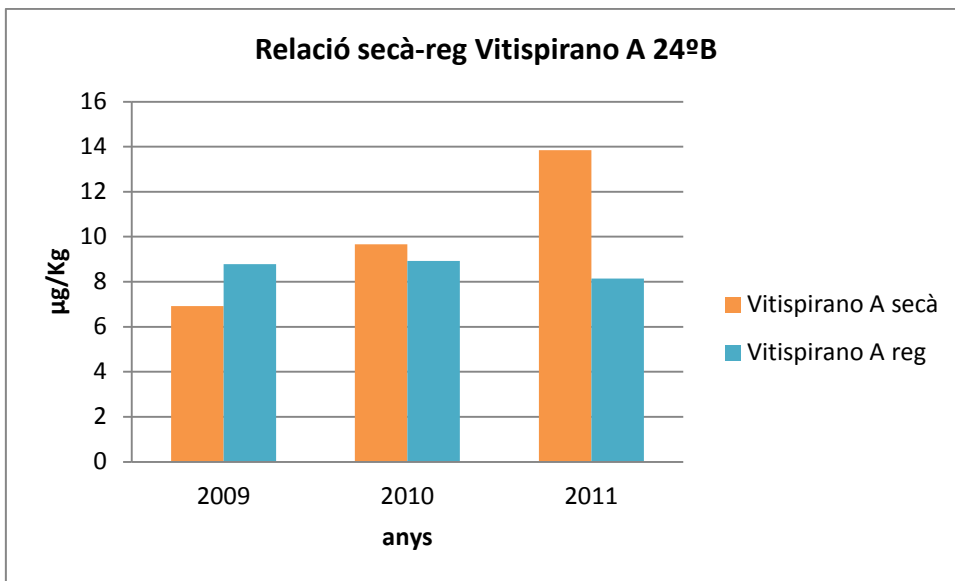
Gràfica 23: Relació secà-reg δ -terpineol 24^ºB

L'efecte més significatiu d'aquesta gràfica és el valor del reg en l'any 2009, on el reg augmenta la seva concentració amb concordança amb l'efecte vist en la gràfica 12, on es va observar que la calor i l'aigua afavorien la formació d'aquest precursor.

○ Família Norisoprenoides



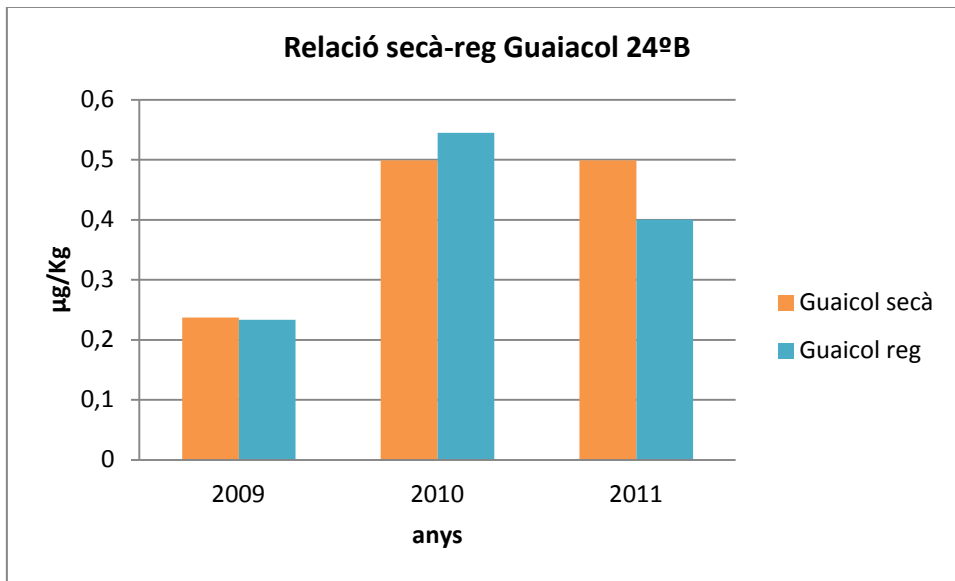
Gràfica 24: Relació secà-reg TDN 24ºB



Gràfica 25: Relació secà-reg Vitispirano A 24ºB

La família dels Norisoprenoides, en els anys 2010 i 2011 es destaca que l'efecte reg redueix la variabilitat de contingut, reduint els pics de formació degut a la calor i la sequedat (especialment visible l'any 2011). Es podria resumir que el reg té un efecte nivellador amb el contingut d'aquests compostos.

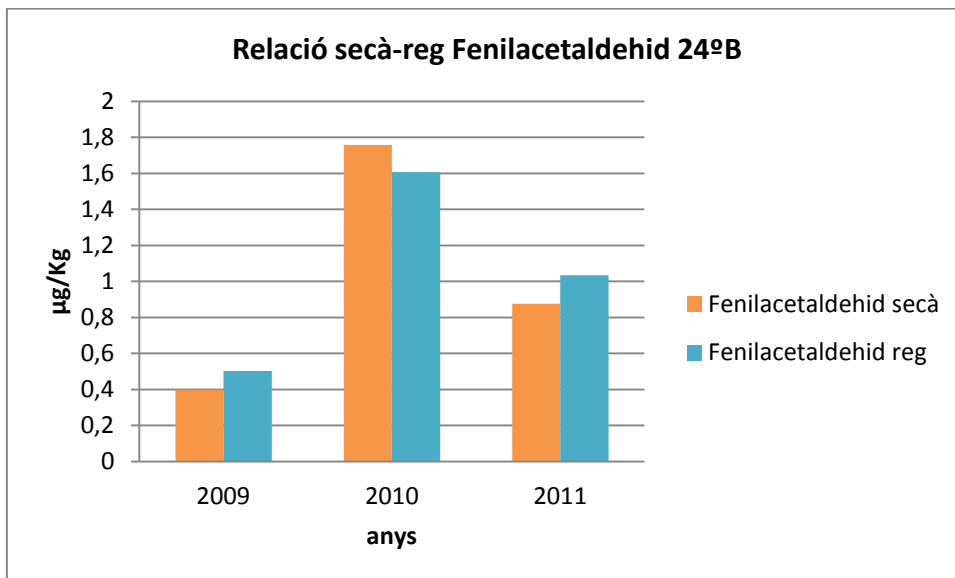
○ Família dels Fenols volàtils



Gràfica 26: Relació secà-reg Guaicol 24ºB

En la família dels Fenols volàtils, s'observa que el 2009 no hi ha variabilitat entre secà i rec, en canvi el 2010 s'observa un increment de la variabilitat en el reg, mentre que degut el calor i la sequedat del 2011 el que es destaca és que l'efecte reg redueix el contingut.

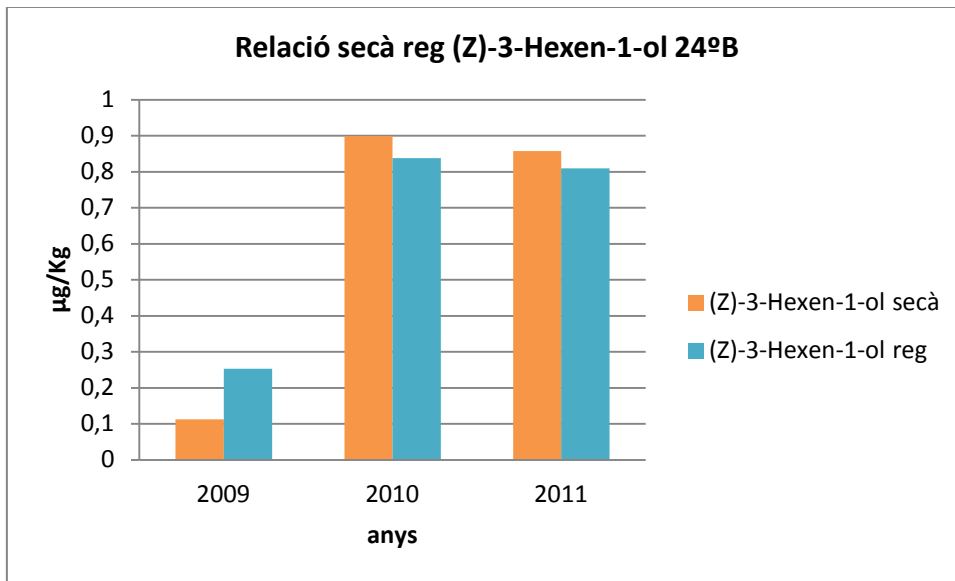
○ Família Benzens



Gràfica 27: Relació secà-reg Fenilacetaldehid 24ºB

En aquest gràfic s'observa que l'any 2009 i 2011 es produeix un increment de la variabilitat en el reg.

○ Família Miscel·lanis



Gràfica 28: Relació secà reg (Z)-3-Hexen-1-ol 24ºB

S'observa que donat a l'efecte de la precipitació i la calor, els anys 2010 i 2011 es dona una disminució en la variació en el reg. En canvi al 2009 hi ha un increment.

Resum de les principals conclusions

L'efecte del reg depèn del any i del compost concret estudiat, per tant, en aquest apartat és difícil extreure conclusions generals. El més destacat que es podria dir, és que en els casos en que es dona estrès tèrmic es produeix un increment del contingut inicial, però el reg fa disminuir aquest efecte, produint un efecte anivellador i creant un perfil de concentració de l'any 2011 (any càlid i sec) més semblants al del 2010 (any de climatologia més suau).

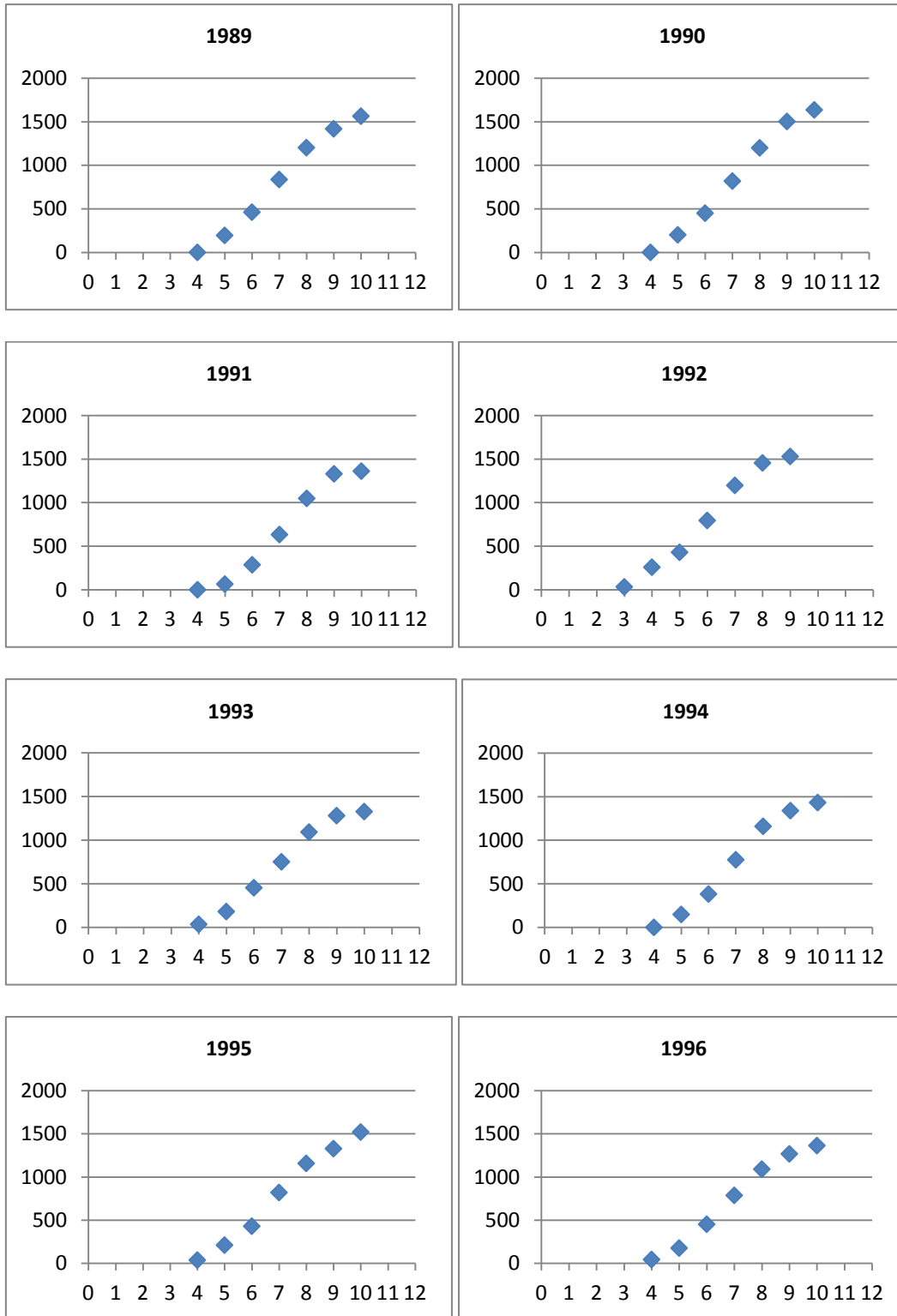
6. Conclusions

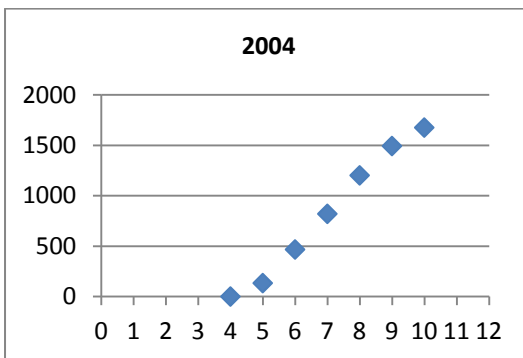
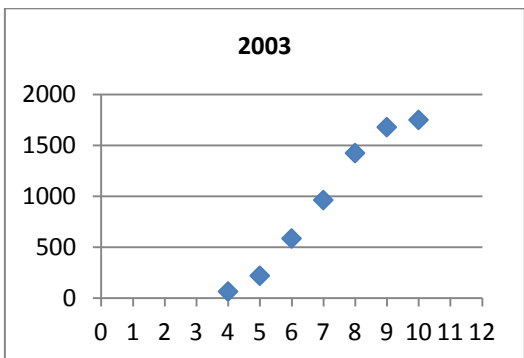
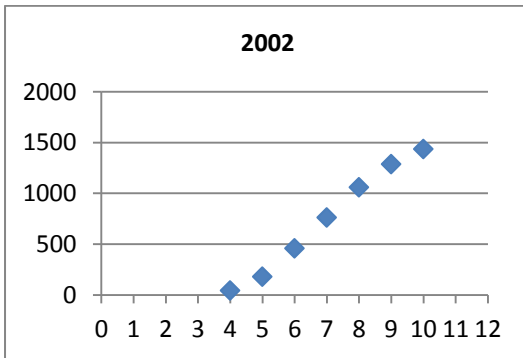
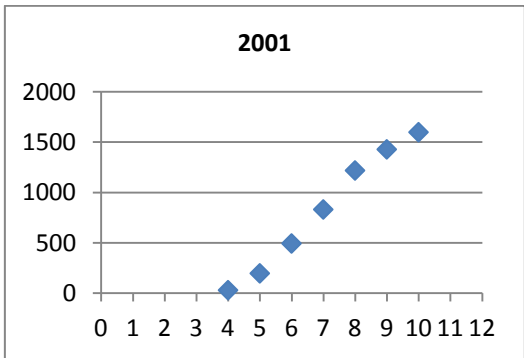
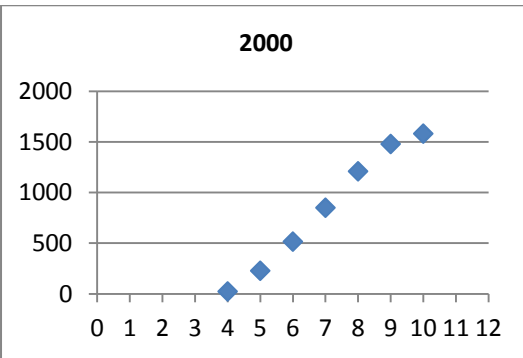
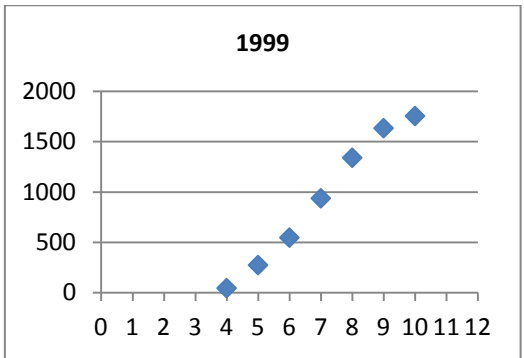
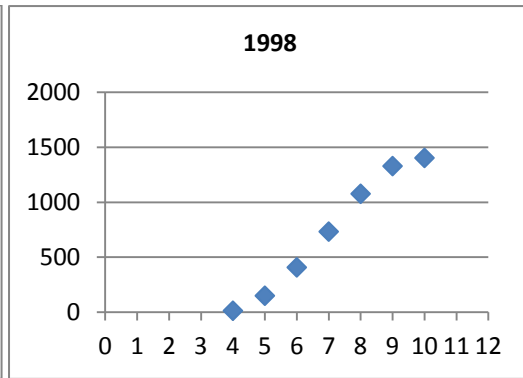
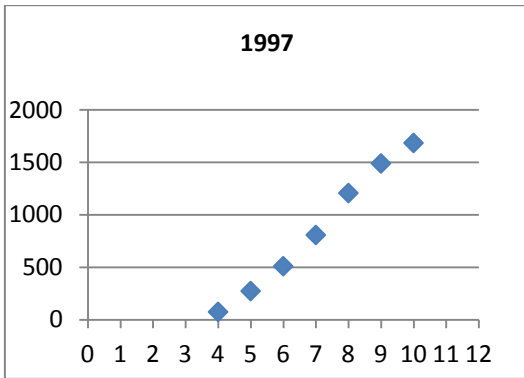
Les conclusions finals extretes d'aquest projecte són les següents:

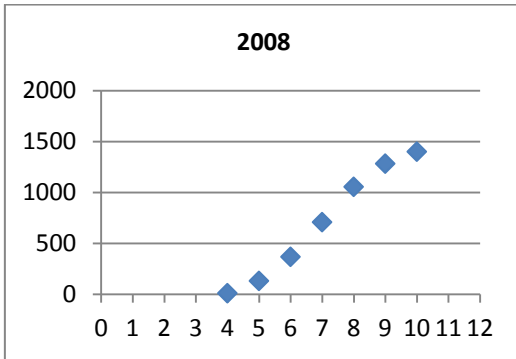
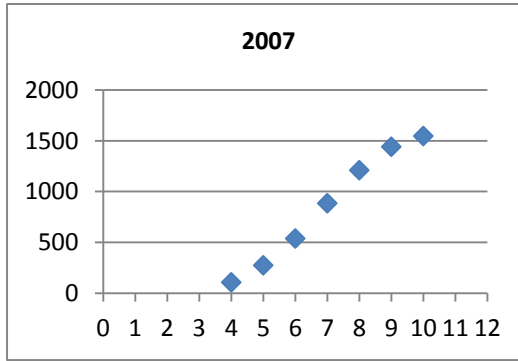
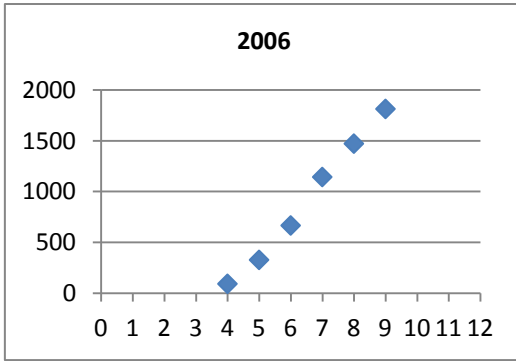
- S'ha constatat una tendència creixent de la temperatura, que queda reflectida en un increment del GDD
- Aquest efecte té com a conseqüència immediata un augment del grau alcohòlic.
- En els anys subjectes al estudi (2009, 2010 i 2011) l'efecte de les condicions climàtiques de cadascun dels anys generen unes pautes que permeten diferenciar perfectament els tres anys del estudi.
- S'ha comprovat que dins dels precursors de cada família, el comportament anual no és exactament el mateix, donant-se varies pautes diferenciades d'evolució.
- En l'estudi més detallat d'aquells precursors específics que més variabilitat tenen, s'ha pogut constatar l'efecte de la temperatura i la pluviometria, tant en el seu contingut com en la seva evolució amb la maduració sacarimètrica .
- S'ha pogut constatar que el reg té un efecte anivellador, que es manifesta clarament l'any 2011 (any càlid i sec), reduint considerablement el pic de concentració que es detecta a graus de maduresa baixos i aproximant-lo als continguts d'un any climatològicament definit com a suau.
- Finalment, si la tendència tèrmica i hídrica vista en aquest període continua en un futur pròxim, cal preveure una evolució de les aromes dels precursors minoritaris cap a una tendència definida per l'any 2011.

7. Annexes

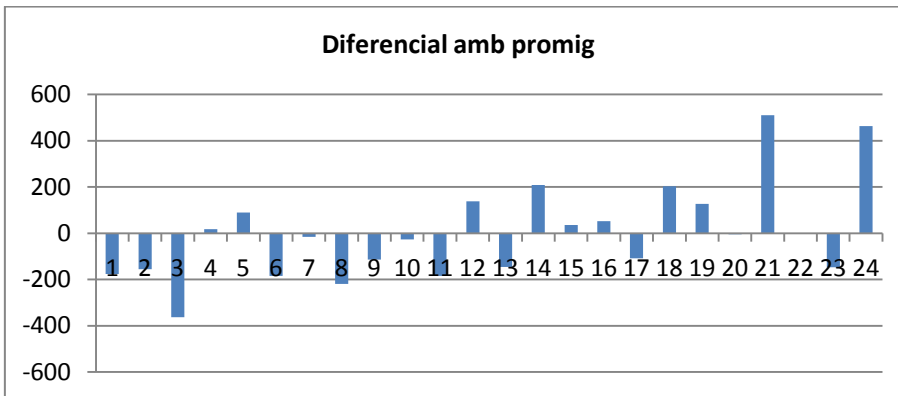
➤ Gràfics GDD anual. Font: elaboració pròpia



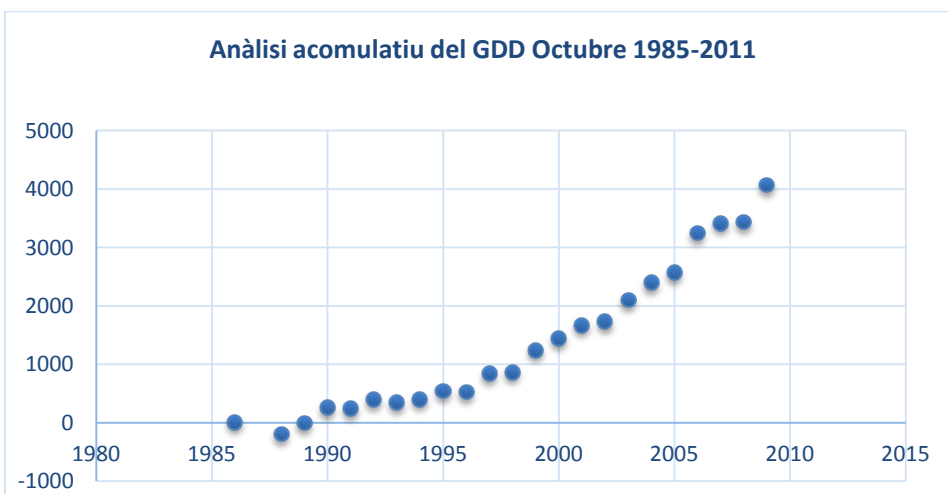




➤ Gràfic Diferencial amb promig. Font: elaboració pròpia

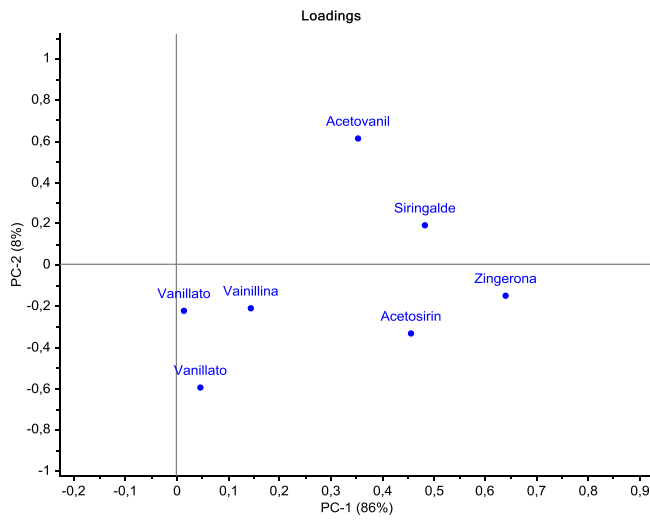


➤ Gràfic Anàlisi acumulatiu del GDD. Font: elaboració pròpia

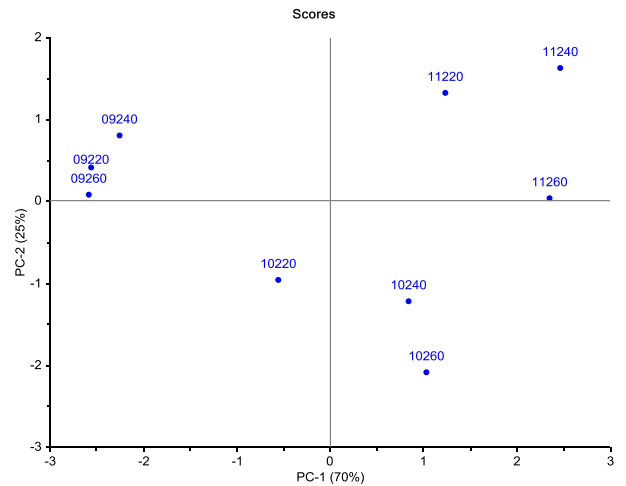
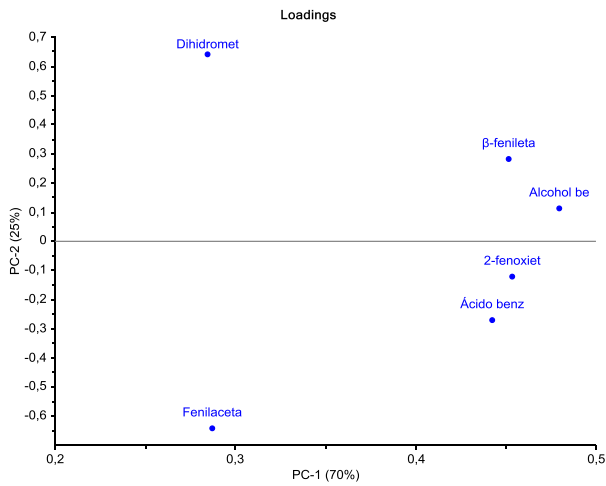


➤ Gràfics PCA. Font: Elaboració pròpia

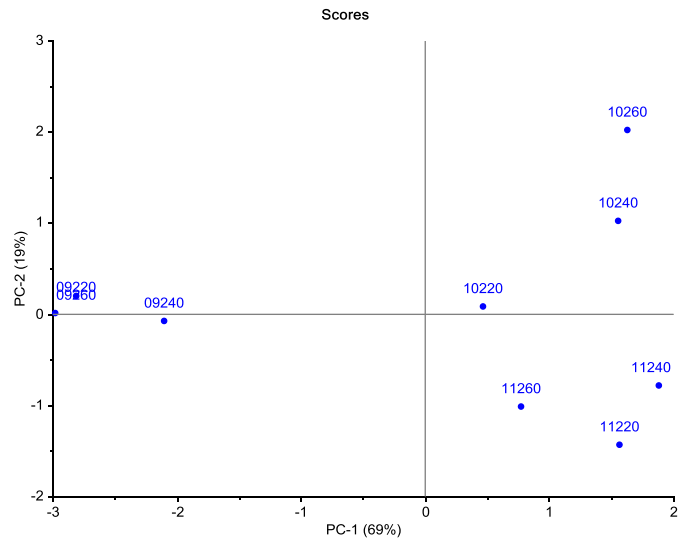
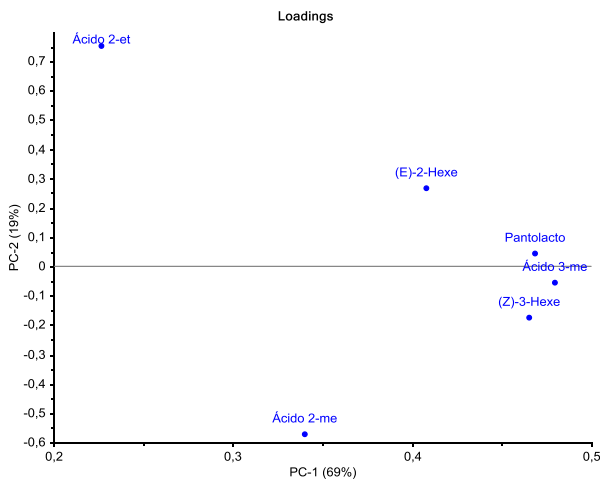
Família de les Vainilles



Benzens individuals

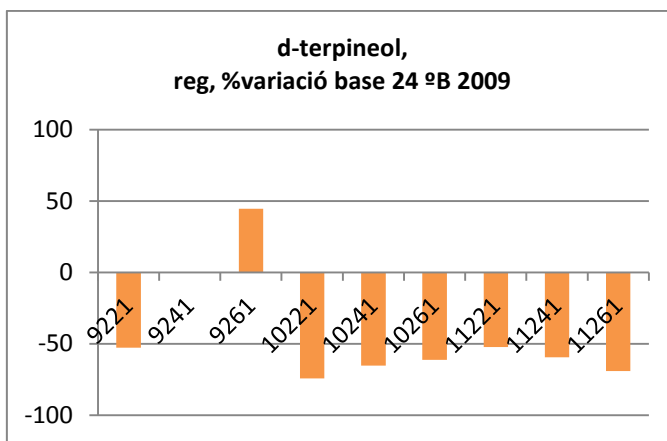
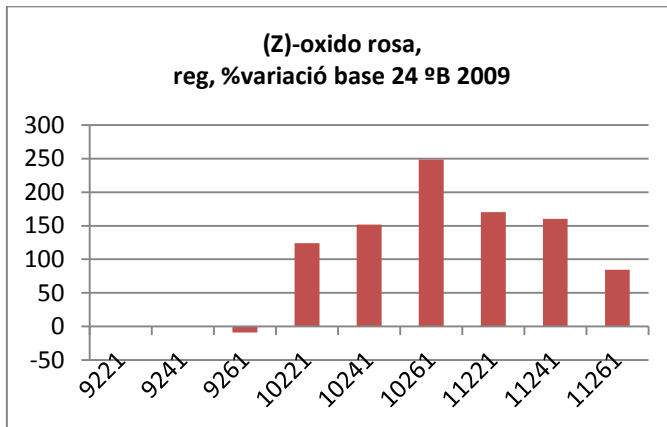


Família dels Miscel·lanis

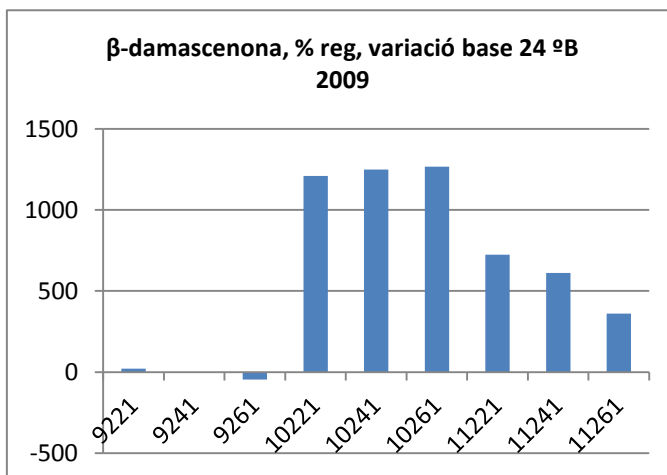


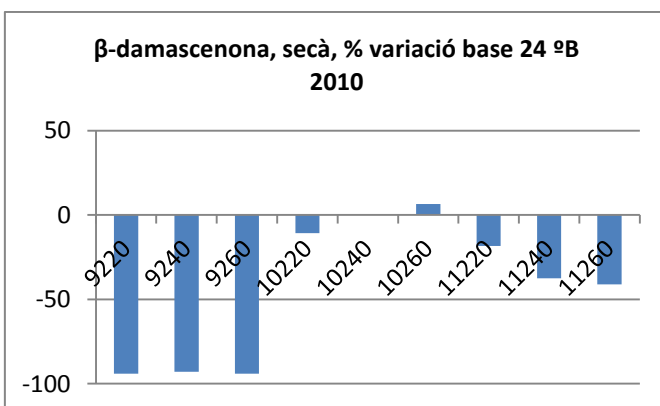
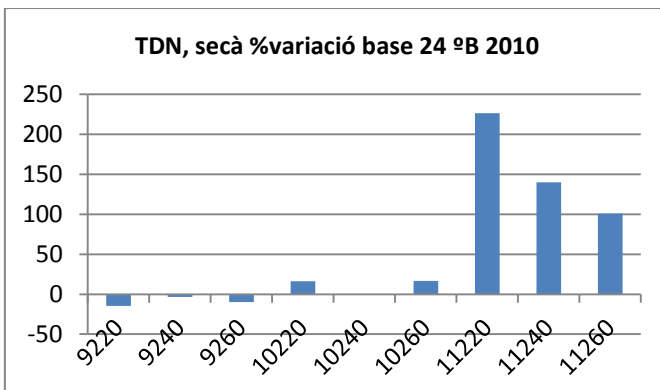
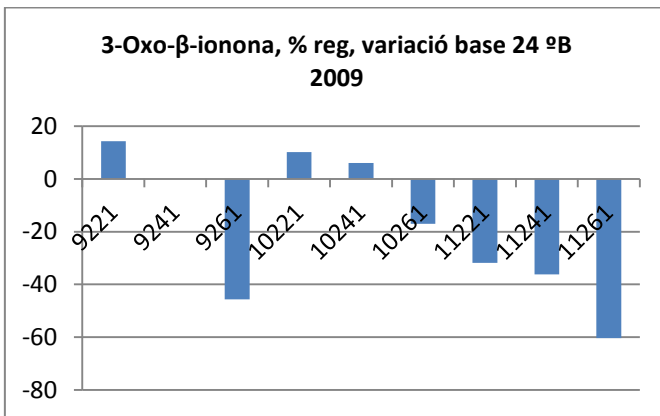
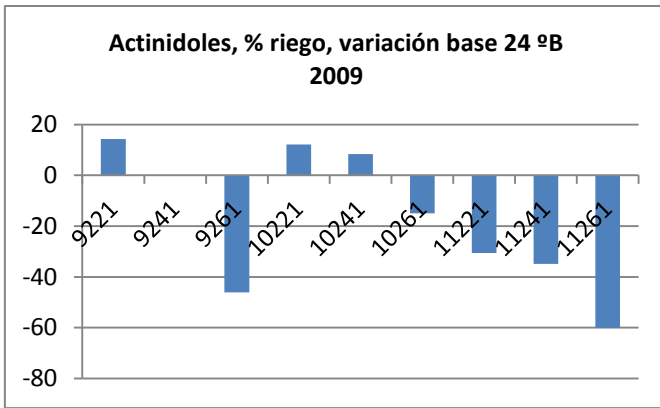
➤ Gràfic Anàlisis famílies individuals. Font: elaboració pròpia

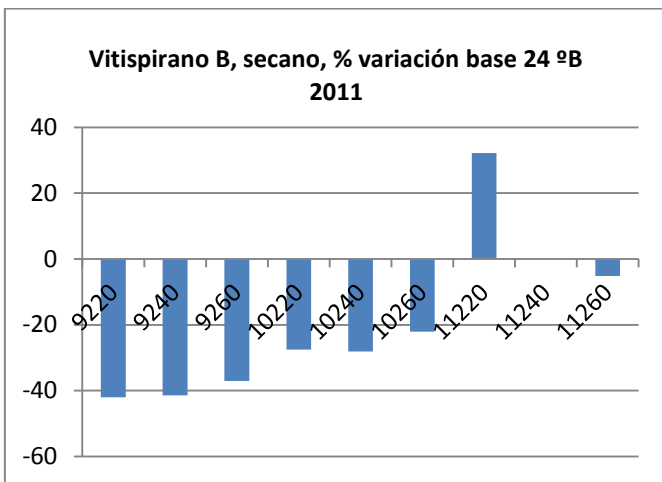
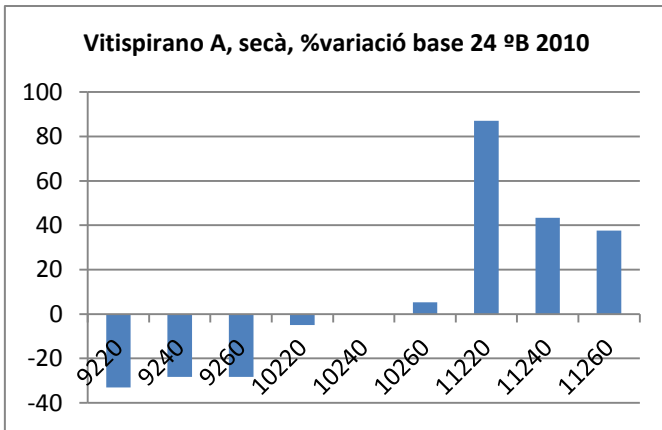
○ Família dels Terpens



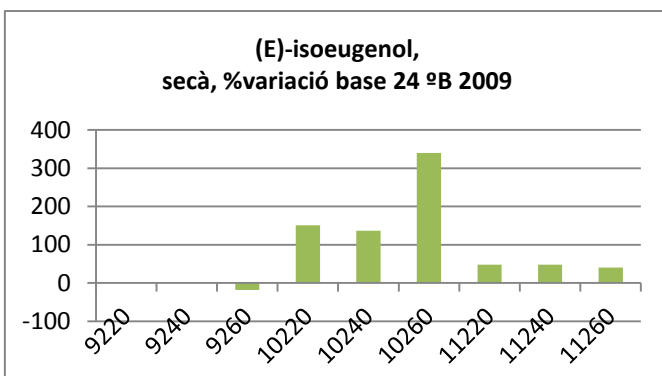
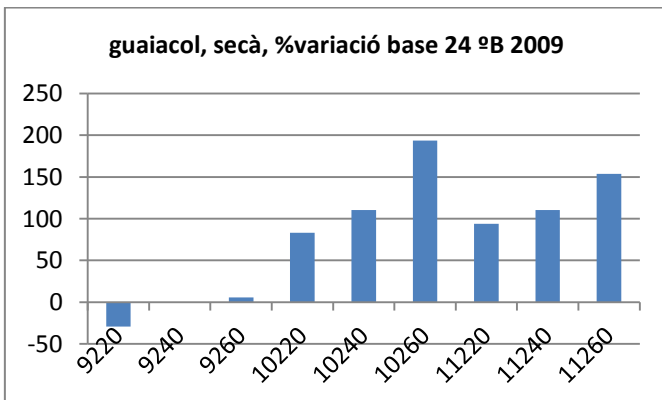
○ Família dels Norisoprenoides

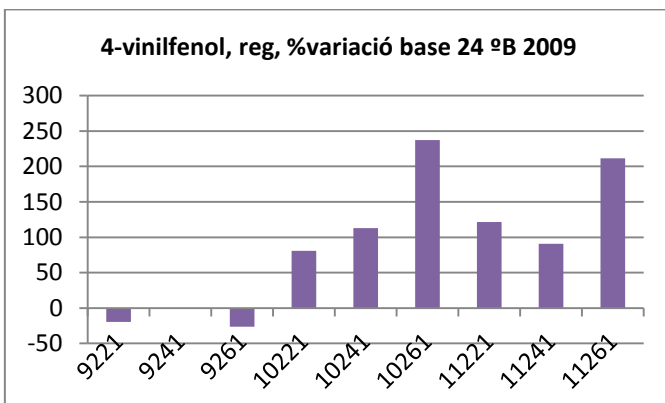
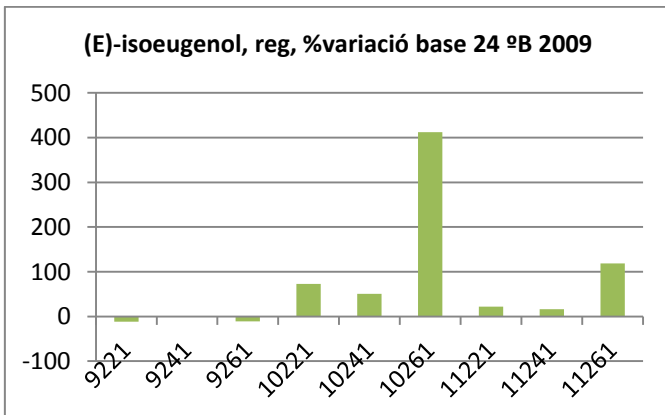
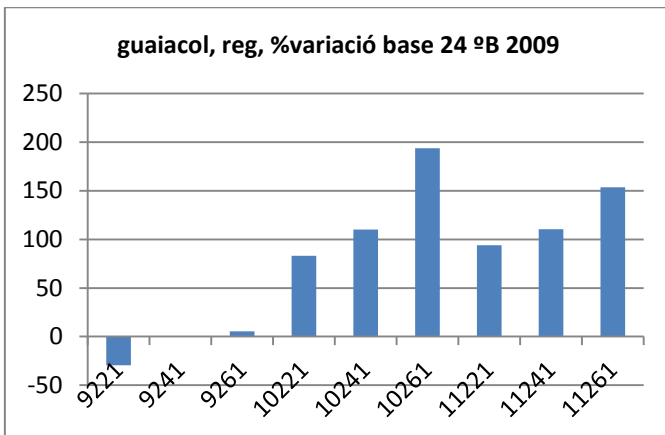
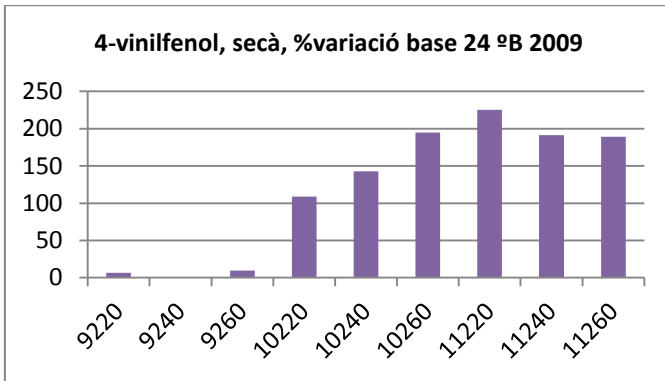




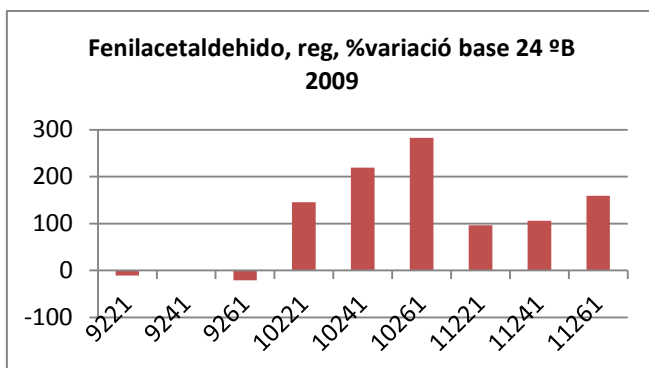
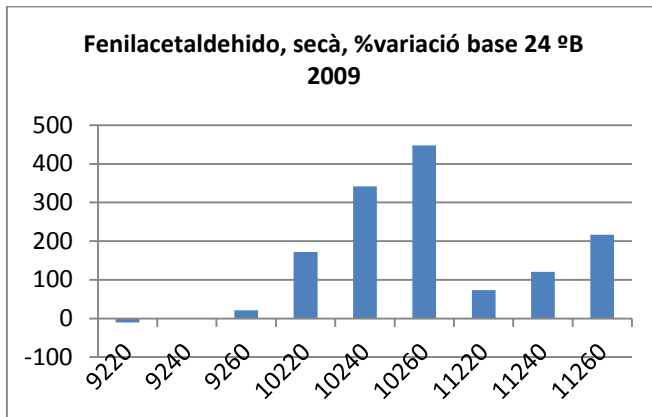


○ Família Fenols volàtils





○ Família Benzens



○ Família dels Miscel·lanis

