

COMPOSICIÓ QUÍMICA DELS VINS TARRAGONINS I MÈTODES QUIMIOMÈTRICS D'ANÀLISI: UNA INTERACCIÓ FRUCTÍFERA

per

*M.S. LARRECHI, M.P. CALLAO, F. BORRULL,
F.X. RIUS I J. GUASCH*

Química Analítica. Departament de Química. (Universitat de Barcelona)
Plaça Imperial Tarraco, 1. 43005 Tarragona.

RESUM

Hom presenta una discussió global dels resultats trobats en l'anàlisi de diferents paràmetres enològics, ions metàl·lics, components volàtils i aminoàcids dels vins de Tarragona, collites 1983 i 1984. Els mètodes de reconeixement de models han permès d'incrementar la qualitat de la informació continguda a les dades analítiques.

SUMMARY

The overall results found in the analysis of enological parameters, metal ions, volatile constituents and amino acids of Tarragona wines, 1983 and 1984 vintages, are discussed. The quality of the information encompassed by the analytical data has been increased by the use of pattern recognition methods.

INTRODUCCIÓ

En el present treball hom presenta la discussió global dels resultats obtinguts en l'estudi efectuat, en col·laboració amb l'Estació de Viticultura, Enologia i Fructicultura (INCAVI) de Reus, sobre la caracterització dels vins de les comarques de Tarragona.¹⁻⁸ El coneixement de les propietats físico-químiques dels nostres vins és imprescindible per a poder incidir en una

millora de la qualitat i, atesa la manca d'informació bibliogràfica sobre els nostres vins, hom ha procedit a la determinació sistemàtica de diferents paràmetres que permetin de caracteritzar-los.

Així, han estat determinats un ampli conjunt de paràmetres enològics, com el grau alcohòlic, l'acidesa total i volàtil, els sucres o l'extret sec, entre d'altres, que són usualment emprats en el mercat vinícola per a definir les propietats i característiques dels vins. Han estat determinats també aquells ions metàl·lics que tenen importància tecnològica, com calci, ferro, coure, magnesi i potassi, que tenen un paper important en l'estabilitat dels vins, i aquells que poden aparèixer com el resultat d'una contaminació i tenen uns clars efectes tòxics, com plom, mercuri i arsènic. A més a més, aquests metalls, juntament amb liti, manganès, estronci i zinc, poden ésser indicadors de l'origen geogràfic dels vins, permetent d'incidir en els frauds i les adulteracions dels nostres vins amb vins d'altres regions.

Els compostos volàtils dels vins són els components bàsics de llur aroma, i llur composició depèn de diferents variables com les varietats i tècniques emprades per a l'elaboració i les condicions climàtiques i edafològiques de la zona. Per això, hom ha procedit a la determinació dels compostos volàtils més característics dels vins de les comarques tarragonines, amb la intenció de poder incidir en la millora de llurs propietats organolèptiques. Finalment i com a conseqüència de la utilització, cada cop més extensiva, dels vins blancs de l'Alt Camp i de la Conca de Barberà per a l'elaboració de caves i vins escumosos, hom ha efectuat un estudi de la distribució dels aminoàcids en aquells mateixos vins, atesa llur relació amb les característiques aromàtiques dels vins escumants després de la segona fermentació.

L'estudi global ha estat centrat en més de 200 vins blancs i negres de les collites dels anys 1983 i 1984 procedents de les Cooperatives Agràries de les diferents Denominacions d'Origen de la zona de Tarragona. La manipulació de la gran quantitat de dades que han estat obtingudes i la necessitat d'obtenir la màxima informació ha estat possible mitjançant la utilització de mètodes de reconeixement de models ("pattern recognition"). Aquests mètodes d'anàlisi multivariant han permès d'una banda la visualització de zones vitivinícoles com a entitats diferenciades de llurs veïnes, i en segon lloc l'assignació de vins d'origen desconegut a una de les zones estudiades.

PART EXPERIMENTAL

1) *Mostres*

Han estat seleccionats 97 vins (46 de blancs i 51 de negres) de la collita del 1983, i 117 vins (63 de blancs i 54 de negres) de la collita del 1984. Aquestes mostres, subministrades per l'Estació de Viticultura, Enologia i Fructi-

cultura de Reus, cobreixen la majoria de les Cooperatives Agràries de la zona de Tarragona i estan emparades sota les respectives Denominacions d'Origen. La distribució dels vins per zones ha estat la següent: 24 del Priorat, 41 de la Comarca de Falset, 32 del Camp de Tarragona, 30 de la Ribera d'Ebre, 62 de la Terra Alta i 25 de la Conca de Barberà.

A efectes comparatius i essent els més representatius de la zona de Tarragona, han estat seleccionats també 34 vins negres embotellats de collites compreses entre els anys 1970 i 1983, adquirits en establiments especialitzats.

2) *Mètodes analítics*

– **Paràmetres enològics:** N'han estat determinats els següents: densitat (DENS, a 20°), grau alcohòlic (GRAU, % d'etanol en volum a 20°), acidesa total (ATOT, g/l d'àcid tartàric) i volàtil (AVOL, g/l d'àcid acètic), anhidrid sulfurós total (SO2T, mg/l) i lliure (SO2L, mg/l), sulfats (SO4, g/l de sulfat potàssic), sucres reductors (SUCRES, g/l), cendres (CENDRES, g/l) i alcalinitat de les cendres (ALC CEN, g/l de carbonat potàssic), extret sec calculat (EX SEC, g/l), pH, conductivitat (COND, mS/cm), polifenols totals (PFT, mg/l d'àcid gàl·lic), intensitat (INT) i tint (TINT) del color, àcid cítric (ACIT, g/l), àcid màlic (AMAL, g/l), àcid làctic (ALAC, g/l) i àcid tartàric (ATART, g/l). A excepció de l'àcid tartàric, analitzat pel mètode de Rebelein modificat⁹ i dels àcids cítric, màlic i làctic, analitzats per mètodes enzimàtics,¹⁰ la resta dels paràmetres enològics han estat determinats mitjançant els mètodes oficials d'anàlisi.¹¹ Aquestes determinacions han estat efectuades a l'Estació de Viticultura, Enologia i Fructicultura de Reus.

– **Ions metàl·lics:** Hom n'ha analitzat els metalls següents: As, Ca, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Na, Pb, Sr i Zn. El plom ha estat determinat per voltametria de redissolució anòdica (DPASV), el sodi i el potassi han estat determinats per espectrofotometria de flama (FES), i la resta dels ions metàl·lics per espectrofotometria d'absorció atòmica (AAS), d'acord amb els procediments descrits en treballs anteriors.¹²⁻¹⁶

– **Compostos volàtils:** Han estat determinats per cromatografia de gasos (GC), utilitzant columnes de rebliment (DEGS, Carbowax 20M, SE-30 i OV-17), detector d'ionització de flama i programació de temperatura. Per a la separació i concentració dels components volàtils del vi hom ha efectuat una extracció prèvia amb Freó 11, d'acord amb el procediment descrit en un treball previ.¹⁷ La identificació dels pics ha estat efectuada a partir dels paràmetres de retenció relatius de substàncies patrons i la quantificació pel mètode del patró intern. Com a patró intern ha estat utilitzat el ciclohexanol, que no ha estat detectat fins al moment present en els vins.¹⁸

– **Aminoàcids:** Hom els ha determinats per cromatografia líquida (HPLC), emprant una columna de fase reversa (C-18) i programació de gra-

dient amb una solució amortidora del pH de fosfats (pH 6,3). La derivatització prèvia dels aminoàcids ha estat efectuada amb clorur de dansil i han estat detectats a 254 nm, d'acord amb el procediment descrit en un treball previ.⁶ La identificació ha estat efectuada amb patrons, que també han estat emprats per a l'obtenció de les rectes de calibratge obtingudes per a llur quantificació.

3) *Mètodes de reconeixement de models*

Amb la finalitat d'observar la presència de grups de vins de característiques similars, han estat emprats mètodes de representació com l'anàlisi de components principals (PCA) i els mapes no lineals (NLM). També són emprats amb la mateixa finalitat els mètodes d'anàlisi d'agrupacions ("cluster analysis") com ara el mètode d'agrupacions jeràrquiques i l'arbre de mínima expansió. Quan l'objectiu és de classificar mostres en grups prèviament establerts, hom empra els mètodes d'anàlisi supervisada, bé paramètrics, com l'anàlisi estadística discriminant lineal (SLDA), la classificació bayesiana i el mètode SIMCA, o bé no paramètrics, com el mètode dels K veïns més propers (KNN), la màquina d'aprenentatge lineal (LLM) o el mètode ALLOC. Tots ells es troben com a programes principals o subrutines dels paquets estadístics ARTHUR 81, SPSSx, CLUSTAN, SIMCA 3B i ALLOC 80. Els càlculs han estat duts a terme amb un ordinador IBM 3038 del Centre d'Informàtica de la Universitat de Barcelona.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

La importància de les comarques tarragonines en l'elaboració dels vins de Catalunya es fa palesa amb l'existència de 4 Denominacions d'Origen (Priorat, Tarragona, Terra Alta i Conca de Barberà) que hi són localitzades. Si bé es cert que l'existència d'aquestes Denominacions d'Origen és una manera de concretar les analogies entre els vins emparats sota cadascuna d'elles, cal assenyalar que la D.O. Tarragona és constituïda per una gran extensió de vinyes amb unes condicions climàtiques ben diferenciades, per la qual cosa és acceptat en el mercat vinícola l'existència en aquesta D.O. de tres zones amb característiques pròpies: la Comarca de Falset, la Ribera d'Ebre i el Camp de Tarragona. D'acord amb això, en el present treball hom ha considerat adient d'efectuar un estudi comparatiu dels vins de les comarques tarragonines partint de l'existència d'aquestes 6 zones vitivinícoles.

Les dades obtingudes en l'anàlisi dels paràmetres enològics dels vins de les collites del 1983 i del 1984 es troben resumides a les taules 1-4, on es troben indicats per a cadascuna de les zones estudiades el valor mitjà i l'interval de valors trobats.

Tant en els vins blancs com en els negres cal destacar les diferències significatives que hom pot observar en els valors del grau alcohòlic, que poden ésser atribuïdes a les diferents condicions climàtiques de les zones. Així, els vins de les comarques més occidentals, com Ribera d'Ebre, Terra Alta, Priorat i Comarca de Falset, presenten un grau alcohòlic més elevat que els vins de les zones del Camp de Tarragona i de la Conca de Barberà. Tant els vins blancs com els negres de les zones darrerament esmentades, presenten uns valors mitjans de 10-12°, mentre que els vins de les zones més occidentals, amb valors mitjans superiors als 12,8°, superen fàcilment els 14°. Cal destacar l'alta graduació alcohòlica dels vins de la Terra Alta, on un vi amb 16,45° ha assolit el valor màxim d'entre els blancs, i del Priorat, amb un vi negre de 16,70°. Aquestes diferències poden ésser atribuïdes a les dures condicions climàtiques, amb una gran sequera i estius molt calorosos, de les comarques més occidentals, enfront del clima més mediterrani de les dues altres zones. Aquestes diferències climàtiques podrien justificar, alhora, la normalment més baixa acidesa dels vins de les comarques més occidentals, per bé que la normal i freqüent addició d'àcids, com cítric i tartàric, poden encobrir-la.

A més, i directament relacionat amb el grau alcohòlic, els vins de les comarques més occidentals es caracteritzen, respecte als vins de les altres dues zones, per l'alt contingut en sucres, que pot ésser atribuït a la limitada activitat dels llevats a aquestes grans concentracions alcohòliques.

Finalment cal destacar la clara diferència observable en els paràmetres més directament relacionats amb les tècniques d'elaboració, com poden ésser la concentració de polifenols i les característiques del color. Els vins negres de les comarques més occidentals són elaborats normalment amb unes prolongades maceracions, la qual cosa, juntament amb l'alta graduació alcohòlica, ha caracteritzat les propietats organolèptiques d'aquests vins, amb una forta astringència i una intensa coloració. Aquestes característiques queden paleses pels alts valors dels polifenols, amb valors mitjans superiors als 1800. Aquí cal destacar els vins del Priorat i de la comarca de Falset amb valors superiors a 3000. Anàlogament, hom pot observar uns alts valors dels polifenols dels vins blancs d'aquestes zones. Els vins de les zones del Camp de Tarragona i de la Conca de Barberà presenten unes característiques més suaus, amb una menor astringència i coloració. En els vins blancs d'aquestes zones cal destacar la baixa astringència i la poca intensitat del color, fet que, juntament amb l'alta acidesa, els fa molt adequats i apreciats per a l'elaboració de vins escumosos, cap on és destinada una bona part de llur producció.

La resta dels paràmetres enològics analitzats presenten unes característiques poc diferenciades entre les diferents zones; destaca entre ells la gran variabilitat dels continguts en els diferents àcids típics dels vins, ja sigui per l'addició d'àcid tartàric o cítric per a corregir l'acidesa dels vins o per la man-

ca de control en la fermentació malo-làctica que dona lloc a uns valors molt dispersos dels àcids màlic i làctic.

Cal anotar en aquest punt que, si bé els paràmetres enològics convencionals no són capaços de diferenciar per ells mateixos vins de zones properes, tots ells avaluats conjuntament poden proporcionar la suficient informació per a distingir vins produïts en zones ben diferenciades. En aquest sentit, cal assenyalar que les diferències varietals, climàtiques i edafològiques existents entre La Mancha, Rioja, Aragó i Tarragona, influeixen decisivament en els valors dels paràmetres enològics avaluats. D'aquesta forma, hom obté percentatges de classificació correcta del 90% en assignar vins, d'origen concret desconegut, però pertanyents a una d'aquestes quatre zones. Aquests valors de classificació han estat assolits en aplicar els mètodes SLDA, KNN i LLM.¹⁹

Les dades obtingudes en l'anàlisi dels ions metàl·lics, expressades en mg/l, es troben resumides en les taules 1-4. Inicialment cal assenyalar que en cap dels vins analitzats han estat detectats arsènic o mercuri en quantitats mesurables amb les tècniques instrumentals emprades, i que en tan sols un vi hom ha trobat un contingut de plom superior als 0,5 mg/l, límit màxim establert per l'O.I.V. (Organització Internacional de la Vinya i del Vi).

En general, les dades obtingudes de la concentració dels ions metàl·lics en els vins de Tarragona estan d'acord amb les que apareixen a la bibliografia.²⁰ Cal assenyalar que el contingut de potassi i magnesi en els vins negres, amb uns valors mitjans de 824-1051 mg/l i 44,6-216,5 mg/l respectivament, són normalment més alts que en els vins blancs de cada zona, que presenten uns valors de 631-1023 mg/l per al potassi i de 57,3-124,7 mg/l per al magnesi. Els vins blancs de la Conca de Barberà i del Camp de Tarragona presenten normalment els valors més baixos del potassi, fet que pot ésser atribuït a tractaments d'estabilització dels vins pel fred relacionat amb les característiques dels vins que són utilitzats en l'elaboració de vins escumosos. Cal destacar que el calci seria afectat també per aquests tractaments de fred, bé que la precipitació del calci, com a tartrat, és molt lenta, la qual cosa justificaria la uniformitat dels valors trobats. El sodi presenta valors molt més variables atribuïbles a la incorporació del sodi en diferents tractaments de clarificació, però en cap cas no supera els valors màxims establerts per la legislació vigent. Cal tenir present que les condicions climàtiques poden influir en la concentració dels ions metàl·lics en els vins, fet que pot ésser observat en les dades de les dues collites estudiades. Per bé que les dades no són molt diferents, els vins de la collita de l'any 1983 tenen una concentració en aquests ions més alta que la de l'any 1984, i hi destaquen en aquest sentit els ions magnesi i sodi.

Un aspecte important en l'estabilitat dels vins és el del ferro i el coure, ja que poden donar precipitacions a partir de certs nivells de concentració. A excepció dels vins de la Conca de Barberà i el Camp de Tarragona, que tenen

TAULA 1. VINS NEGRES DE TARRAGONA (Collita 1983)

Variable	Conca de Barberà		Camp de Tarragona		Ribera d'Ebre		Comarca de Falset		Priorat		Terra Alta	
	X	Min-Max	X	Min-Max	X	Min-Max	X	Min-Max	X	Min-Max	X	Min-Max
Densitat	-	0,9948	0,9932-0,9959	0,9954	0,9936-0,9966	0,9941	0,9880-0,9968	0,9933	0,9920-0,9943	0,9937	0,9904-0,9965	
Grau	-	11,52	11,00-11,85	13,24	12,30-14,10	14,63	13,45-15,70	15,40	13,75-16,70	14,79	13,45-16,25	
ATOT	-	6,48	6,20-6,80	6,11	5,45-7,25	6,54	4,10-8,10	5,92	5,15-6,45	5,59	5,20-6,15	
AVOL	-	0,43	0,35-0,55	0,66	0,50-0,80	0,58	0,45-0,70	0,68	0,45-1,10	0,68	0,55-1,05	
SO2L	-	29,7	22,0-35,0	31,75	22,0-38,0	19,0	9,0-28,-	21,5	16,0-32,0	13,8	9,0-16,0	
SO2T	-	120,3	80,0-153,0	150,6	96,0-201,0	103,9	38,0-169,0	114,8	64,0-198,0	92,8	32,0-208,0	
SO4	-	0,65	0,54-0,74	0,46	0,37-0,63	0,49	0,33-0,78	0,46	0,35-0,70	0,55	0,37-0,91	
Sucres	-	1,34	1,14-1,42	1,75	1,33-2,38	2,95	1,16-6,25	3,08	1,58-7,69	2,20	1,58-3,12	
Cendres	-	1,85	1,70-2,15	2,57	2,30-2,90	2,25	1,85-2,65	2,54	2,25-3,35	2,42	1,95-2,75	
Alc Cen	-	1,62	1,44-1,79	1,90	1,58-2,07	1,58	1,20-1,79	1,64	1,48-2,07	1,81	1,62-2,03	
ExSec	-	25,5	22,4-27,4	31,6	27,9-35,7	32,7	18,8-40,1	32,2	27,9-38,8	32,1	27,4-39,1	
pH	-	3,19	3,13-3,23	3,39	3,24-3,59	3,27	3,05-3,58	3,37	3,20-3,64	3,39	3,12-3,67	
COND	-	2,14	2,02-2,31	2,21	2,03-2,41	1,87	1,66-2,15	1,91	1,74-2,14	1,99	1,77-2,20	
PFT	-	1454	1392-1511	2043	1548-2577	2174	926-3147	2596	1977-3488	1871	1281-2614	
INT	-	0,361	0,287-0,441	0,739	0,410-0,968	0,799	0,124-1,144	1,200	0,477-1,770	0,769	0,350-1,076	
TINT	-	0,659	0,640-0,686	0,728	0,677-0,838	0,699	0,628-0,878	0,815	0,602-1,578	0,728	0,626-0,842	
ACIT	-	0,396	0,350-0,423	0,506	0,262-0,723	0,521	0,078-0,930	0,440	0,294-0,690	0,626	0,189-1,178	
AMAL	-	1,232	1,030-1,616	0,639	0,142-1,153	0,629	0,019-1,455	0,532	0,104-0,860	0,410	0,066-1,191	
ALAC	-	0,067	0,048-0,090	0,261	0,016-0,695	0,259	0,010-0,669	0,181	0,006-0,653	0,384	0,042-0,846	
ATART	-	2,63	2,45-2,95	2,68	2,20-3,35	2,88	1,45-4,10	2,41	2,05-2,70	2,74	2,35-3,30	
Ca	-	87,3	72,0-101,0	67,75	55,0-90,0	74,6	21,0-118,0	57,7	40,0-78,0	86,1	67,0-104,0	
Cu	-	0,14	0,06-0,30	0,60	0,08-2,03	0,58	0,50-5,31	0,73	0,06-5,32	0,18	0,04-0,63	
Fe	-	9,93	7,20-13,90	20,19	6,50-61,00	9,45	4,80-15,10	10,56	2,30-14,00	12,74	6,80-21,50	
K	-	912	809-1063	1051	871-1170	1004	854-1351	1045	895-1360	894	594-1163	
Li	-	0,047	0,030-0,060	0,067	0,020-0,130	0,048	0,020-0,120	0,044	0,040-0,060	0,059	0,030-0,090	
Mg	-	204,0	140,0-269,0	210,6	132,0-297,0	149,1	77,0-270,0	171,27	115,0-212,0	216,5	123,0-336,0	
Mn	-	0,67	0,39-0,64	1,22	0,80-1,57	0,96	0,63-1,24	1,82	0,92-3,47	1,00	0,79-1,25	
Na	-	23,08	21,40-24,00	29,25	23,00-37,00	22,24	17,00-28,00	29,54	13,00-54,00	19,75	6,00-28,00	
Sr	-	1,25	0,75-1,69	2,64	0,50-5,60	1,63	0,41-4,14	1,70	1,24-2,48	2,76	0,99-4,32	
Zn	-	1,10	0,37-2,20	1,22	0,59-2,02	1,11	0,53-6,17	0,98	0,32-3,45	0,73	0,57-2,16	

TAULA 2. VINS NEGRES DE TARRAGONA (Collita 1984)

Variable	Conca de Barberà		Camp de Tarragona		Ribera d'Ebre		Comarca de Falset		Priorat		Terra Alta	
	X	Min-Màx	X	Min-Màx	X	Min-Màx	X	Min-Màx	X	Min-Màx	X	Min-Màx
Densitat	0,9962	0,9947-0,9974	0,9954	0,9936-0,9962	0,9942	0,9930-0,9953	0,9934	0,9905-0,9956	0,9924	0,9891-0,9930	0,9936	0,9923-0,9953
Grau	10,81	9,40-11,75	10,93	10,10-11,85	12,77	12,25-13,25	13,42	12,35-13,90	15,08	13,75-16,70	14,07	12,30-16,25
ATOT	6,26	4,50-7,65	6,34	3,82-7,87	5,93	4,50-7,35	6,30	4,80-7,12	5,58	4,27-6,45	5,71	4,35-7,20
AVOL	0,40	0,25-0,65	0,35	0,25-0,45	0,51	0,35-1,05	0,46	0,35-0,60	0,56	0,25-1,10	0,58	0,35-1,05
SO2L	11,2	9,6-16,0	15,3	12,8-25,6	24,8	12,8-44,8	20,2	12,8-38,4	18,3	9,6-32,0	17,7	9,0-60,8
SO2T	82,0	51,2-124,8	71,7	35,2-96,0	150,0	86,4-227,4	96,2	35,2-144,0	99,6	38,4-198,0	115,2	32,0-208,0
SO4	0,42	0,28-0,59	0,51	0,39-0,57	0,57	0,35-0,87	0,50	0,39-0,74	0,52	0,35-0,83	0,56	0,37-0,91
Sucres	0,91	0,50-2,00	0,90	0,50-1,29	1,68	1,35-2,32	1,63	0,01-2,56	2,52	1,53-7,69	1,92	1,14-3,12
Cendres	2,36	2,00-3,20	2,20	1,90-2,55	2,35	1,80-3,15	2,41	1,85-3,35	2,44	2,00-3,34	2,38	1,95-2,75
AlcCen	1,62	0,19-2,27	1,63	1,55-1,75	1,69	1,31-1,91	1,79	1,39-2,10	1,61	1,38-2,07	1,78	1,62-2,03
ExSec	26,4	23,7-33,3	24,1	22,2-25,8	25,4	26,1-32,0	27,6	21,4-32,6	29,8	20,9-38,8	28,9	25,8-39,1
pH	3,30	3,11-3,80	3,16	2,97-3,48	3,32	3,14-3,72	3,18	3,03-3,33	3,35	3,19-3,64	3,36	3,12-3,67
COND	2,36	2,16-2,81	2,09	1,97-2,22	2,11	1,88-2,54	1,90	1,62-2,08	1,85	1,68-2,14	2,02	1,77-2,20
PFT	1486	799-2910	1456	1181-1757	2134	1635-2888	1915	799-2370	2577	1188-3889	1815	1196-2614
INT	1,048	0,356-3,800	0,362	0,217-0,543	0,829	0,530-1,204	1,157	0,318-1,749	1,266	0,277-1,873	0,801	0,350-1,187
TIINT	0,516	0,467-0,625	0,552	0,437-0,681	0,680	0,561-0,934	0,596	0,524-0,698	0,726	0,545-1,578	0,702	0,529-0,897
ACIIT	0,280	0,212-0,405	0,317	0,264-0,392	0,318	0,026-0,418	0,246	0,102-0,443	0,326	0,145-0,690	0,484	0,051-1,178
AMAL	1,507	0,161-3,251	1,359	0,123-2,107	0,921	0,038-2,125	0,789	0,038-1,512	0,634	0,104-1,323	0,562	0,037-1,843
ALAC	0,491	0,042-2,136	0,179	0,086-0,228	0,260	0,038-1,143	0,199	0,001-0,753	0,286	0,003-1,348	0,379	0,019-1,944
ATART	2,88	2,50-3,40	3,16	2,05-4,10	2,82	1,80-3,50	3,43	2,85-3,90	2,62	1,90-3,50	2,92	2,25-3,90
Ca	40,0	30,0-47,0	76,8	51,6-90,7	62,12	45,0-90,0	59,5	37,0-68,0	59,8	36,0-78,0	72,8	40,0-104,0
Cu	0,64	0,06-2,93	2,31	0,03-9,58	0,77	0,08-2,17	0,44	0,06-2,22	0,45	0,05-5,32	0,14	0,03-0,63
Fe	8,96	5,03-16,70	12,94	7,60-18,00	13,46	9,10-19,60	5,83	2,20-11,40	10,17	2,30-14,00	12,39	2,40-26,30
K	956	859-1256	859	782-976	926	737-1154	824	713-1010	959	788-1360	880	594-1163
Li	0,027	0,019-0,042	0,017	0,064-0,345	0,055	0,022-0,079	0,030	0,012-0,084	0,040	0,017-0,060	0,056	0,022-0,090
Mg	139,4	48,6-574,0	44,6	19,0-72,0	137,6	99,0-187,0	92,3	70,0-135,0	140,7	71,0-212,0	189,4	117,0-336,0
Mn	0,80	0,68-1,07	0,76	0,43-1,01	1,29	0,90-1,77	0,93	0,83-1,13	1,74	0,92-3,47	1,05	0,79-1,36
Na	13,38	8,31-25,00	13,38	9,00-22,40	14,25	8,00-22,00	7,66	2,70-14,00	22,20	4,60-54,00	15,69	4,70-28,00
Sr	0,95	0,17-2,02	0,47	0,20-0,99	2,09	0,69-3,01	1,38	0,24-6,51	1,63	0,66-2,62	2,61	0,99-4,32
Zn	0,51	0,08-1,62	1,65	0,38-5,70	2,01	0,41-5,96	0,59	0,35-1,56	1,00	0,22-3,80	0,70	0,40-1,57

TAULA 3. VINS BLANCS DE TARRAGONA (Collita 1983)

Variable	Conca de Barberà		Camp de Tarragona		Ribera d'Ebre		Comarca de Falset		Priorat		Terra Alta	
	X	Min-Màx	X	Min-Màx	X	Min-Màx	X	Min-Màx	X	Min-Màx	X	Min-Màx
Densitat	0,9923	0,9921-0,9924	0,9927	0,9913-0,9937	0,9924	0,9905-0,9944	0,9934	0,9922-0,9946	-	-	0,9909	0,9876-0,9932
Grau	11,45	11,30-11,55	11,24	10,40-12,30	12,90	11,35-14,00	14,02	12,75-15,55	-	-	15,23	13,95-16,45
ATOT	5,55	5,40-75,85	5,64	4,55-6,50	5,26	4,95-5,60	6,35	5,25-7,50	-	-	5,14	4,05-6,25
AVOL	0,48	0,55-0,80	0,35	0,30-0,40	0,61	0,45-1,05	0,65	0,50-1,00	-	-	0,62	0,40-0,90
SO2L	19,0	16,0-25,0	17,5	16,0-19,0	28,5	19,0-64,0	14,5	12,0-19,0	-	-	11,3	6,0-16,0
SO2T	107,3	48,0-172,0	69,2	57,0-99,0	160,2	86,0-256,0	131,3	86,0-195,0	-	-	143,1	38,0-192,0
SO4	0,31	0,24-0,46	0,32	0,18-0,44	0,46	0,42-0,52	0,56	0,35-0,80	-	-	0,55	0,35-1,02
Sucres	0,50	0,50-0,50	0,64	0,50-1,04	1,27	0,50-2,43	3,17	2,00-5,55	-	-	1,99	1,31-3,22
Cendres	1,37	1,00-1,55	1,35	1,25-1,45	2,35	2,10-2,85	1,88	1,45-2,45	-	-	1,82	1,17-2,35
AlcCen	1,41	1,38-1,44	1,43	1,31-1,48	1,68	1,51-1,93	1,38	0,86-1,65	-	-	1,31	0,93-1,65
ExSec	19,3	19,0-19,6	19,0	17,2-20,6	24,1	21,9-27,1	29,6	23,2-35,2	-	-	23,8	17,2-34,9
pH	3,16	3,04-3,23	3,16	3,04-3,27	3,36	3,19-3,54	3,10	2,81-3,34	-	-	3,30	3,12-3,61
COND	1,73	1,69-1,79	1,71	1,60-1,88	2,13	1,85-2,54	1,78	1,61-2,05	-	-	1,69	1,44-1,94
PFT	278	167-3330	195	144-259	528	270-1081	1050	418-1503	-	-	614	222-1529
INT	0,084	0,011-0,162	0,104	0,075-0,132	0,306	0,157-0,546	0,403	0,142-0,634	-	-	0,325	0,090-1,020
ACIT	0,178	0,152-0,193	0,240	0,124-0,391	0,369	0,144-0,736	0,516	0,133-0,967	-	-	0,473	0,202-1,128
AMAL	0,728	0,123-1,078	0,203	0,066-0,501	0,494	0,094-0,898	0,624	0,293-1,096	-	-	0,313	0,019-0,841
ALAC	0,319	0,026-0,865	0,584	0,452-0,801	0,288	0,074-0,567	0,035	0,010-0,093	-	-	0,147	0,001-0,490
ATART	3,67	2,70-3,25	3,55	3,35-3,85	1,86	1,30-2,30	2,46	2,10-3,10	-	-	2,23	0,98-3,05
Ca	66,6	54,5-76,4	71,7	54,4-83,3	76,0	66,0-90,5	94,4	80,5-107,0	-	-	60,0	43,5-82,4
Cu	1,93	0,02-5,61	0,05	0,02-0,09	2,77	0,06-10,20	1,52	0,04-5,44	-	-	0,19	0,02-1,45
Fe	7,23	7,65-10,70	10,16	5,34-20,30	15,68	11,20-21,40	12,05	8,75-17,30	-	-	9,10	2,79-15,00
K	662	622-730	714	633-781	930	805-1137	705	482-972	-	-	714	608-921
Li	0,020	0,014-0,025	0,013	0,010-0,017	0,041	0,230-0,920	0,028	0,014-0,063	-	-	0,051	0,026-0,096
Mg	70,4	64,7-76,0	65,3	59,8-72,7	96,7	71,4-119,0	104,1	81,1-139,0	-	-	123,7	87,0-159,0
Mn	0,51	0,49-0,53	0,56	0,51-0,61	0,67	0,55-0,99	0,77	0,59-1,01	-	-	0,61	0,42-0,84
Na	32,93	19,50-41,40	15,95	13,80-18,10	39,93	26,00-59,70	21,30	13,20-36,50	-	-	33,15	18,20-72,30
Sr	0,94	0,90-0,96	0,35	0,30-0,40	1,06	0,67-1,61	1,29	0,41-3,51	-	-	1,73	0,83-3,72
Zn	0,39	0,32-0,53	0,49	0,22-0,81	1,68	0,82-3,23	0,72	0,50-1,12	-	-	0,59	0,40-1,13

TAULA 4. VINS BLANCS DE TARRAGONA (Collita 1984)

Variable	Conca de Barberà		Camp de Tarragona		Ribera d'Ebre		Comarca de Falset		Priorat		Terra Alta	
	X	Min-Màx	X	Min-Màx	X	Min-Màx	X	Min-Màx	X	Min-Màx	X	Min-Màx
Densitat	0,938	0,921-0,9957	0,935	0,9891-0,9952	0,908	0,9900-0,9929	0,905	0,9881-0,9909	0,9917	0,9908-0,9933	0,9898	0,9878-0,9932
Grau	10,82	8,90-11,75	11,23	9,10-13,95	13,14	12,20-13,50	13,83	13,45-14,30	12,85	11,50-14,05	13,83	11,55-15,00
ATOT	6,25	3,52-8,25	6,56	5,25-7,72	4,84	3,60-5,77	4,98	4,35-6,00	4,42	3,90-5,10	5,28	4,42-6,60
AVOL	0,38	0,25-0,72	0,31	0,20-0,45	0,49	0,35-0,85	0,43	0,30-0,60	0,40	0,30-0,50	0,46	0,30-0,55
SO2L	16,3	6,4-92,8	16,5	9,6-57,8	14,0	12,8-19,2	18,6	12,8-28,8	17,1	12,8-25,6	22,2	9,6-108,8
SO2T	99,3	48,0-236,8	98,1	41,6-217,6	140,0	128,0-166,4	136,3	96,0-153,6	126,9	102,4-156,8	174,8	96,0-313,6
SO4	0,32	0,22-0,50	0,33	0,20-0,67	0,49	0,41-0,67	0,50	0,31-0,72	0,62	0,50-0,70	0,47	0,33-0,72
Sucres	0,59	0,50-1,39	0,67	0,01-1,88	0,70	0,01-1,21	1,21	0,01-1,92	1,23	0,50-1,75	1,30	0,01-1,78
Cendres	1,77	1,25-2,65	1,69	1,20-2,15	2,42	1,70-2,95	2,25	1,55-3,20	2,57	2,40-2,70	1,85	1,45-2,30
Alc-Cen	1,49	1,24-2,14	1,36	1,17-1,58	1,66	1,38-1,94	1,70	1,55-2,07	1,53	1,43-1,62	1,38	1,20-1,60
ExSec	21,2	18,3-25,0	19,9	17,7-25,0	21,1	19,3-23,5	20,9	17,0-22,9	22,0	20,1-23,7	20,7	17,5-25,0
pH	3,19	2,96-3,83	3,06	2,96-3,23	3,44	3,29-3,69	3,28	3,16-3,35	3,50	3,30-3,66	3,23	3,11-3,46
COND	1,92	1,69-2,73	1,78	1,50-2,21	2,04	1,72-2,43	1,78	1,41-1,99	2,06	1,95-2,16	1,70	1,51-1,97
PFT	284	132-684	244	122-461	573	317-1080	664	317-1059	1102	1008-1238	529	281-1289
INT	0,126	0,011-0,438	0,077	0,025-0,198	0,256	0,080-0,505	0,302	0,114-0,524	0,526	0,377-0,671	0,190	0,085-0,533
ACIT	0,198	0,037-0,276	0,260	0,162-0,315	0,336	0,196-0,674	0,367	0,162-1,032	0,215	0,031-0,392	0,401	0,171-0,827
AMAL	1,924	0,028-3,298	1,466	0,104-2,363	0,648	0,104-1,276	0,739	0,586-0,888	0,321	0,038-0,539	0,590	0,113-1,134
ALAC	0,260	0,001-1,608	0,396	0,001-1,733	0,294	0,001-0,708	0,065	0,001-0,179	0,754	0,644-0,810	0,167	0,001-0,967
ATART	2,69	1,50-3,25	3,21	2,75-4,30	1,88	1,15-2,75	2,45	2,10-3,20	2,12	1,70-2,50	2,85	1,85-3,40
Ca	75,6	54,5-92,0	89,0	69,4-119,0	65,4	49,6-85,0	65,7	52,0-97,0	65,3	47,0-88,0	57,8	40,0-82,4
Cu	0,86	0,02-5,61	0,24	0,02-0,27	2,01	0,06-6,20	1,17	0,16-4,32	0,85	0,83-0,88	0,22	0,16-1,45
Fe	10,28	3,34-21,70	7,41	2,06-24,30	11,96	8,70-16,60	7,99	2,00-16,50	24,23	12,70-32,70	9,43	2,79-15,00
K	631	171-960	719	527-1021	1023	719-1441	782	593-915	999	859-1166	736	558-1017
Li	0,156	0,014-0,039	0,100	0,008-0,188	0,118	0,007-0,238	0,139	0,035-0,296	0,172	0,086-0,284	0,041	0,008-0,096
Mg	94,5	64,7-130,0	57,3	15,0-86,0	92,0	75,0-104,0	101,2	66,0-245,0	124,7	99,0-141,0	117,1	87,2-159,0
Mn	0,60	0,49-0,97	0,69	0,510-1,029	0,74	0,52-0,90	0,69	0,56-0,87	1,16	1,02-1,26	0,65	0,42-1,03
Na	15,09	5,66-41,40	19,84	9,30-64,00	47,53	11,50-93,60	9,29	6,30-18,50	11,63	8,18-15,10	25,44	3,90-72,30
Sr	1,08	0,58-1,82	0,30	0,17-1,80	1,04	0,35-1,62	1,21	0,39-2,83	1,78	1,48-2,39	1,60	0,83-3,72
Zn	1,06	0,32-4,68	0,43	0,18-1,25	2,16	0,42-5,34	1,03	0,20-2,90	1,70	1,14-2,20	0,66	0,36-2,40

uns valors mitjans per al ferro acceptables, les altres zones presenten uns valors superiors a 10 mg/l tot indicant una potencial contaminació durant l'elaboració d'aquests vins. En aquest sentit cal assenyalar els alts valors absoluts pel ferro en els vins de la Ribera d'Ebre, ja que tots els valors mitjans superen la concentració de 10 mg/l, però en general hi ha molts vins de diferents zones amb concentracions superiors als 20 mg/l. De forma paral·lela han estat detectats molts vins amb una forta quantitat de coure, amb valors superiors als 4 mg/l. Aquestes altes concentracions de ferro i coure fan palesa la deficitària situació de les instal·lacions dels cellers d'aquestes zones.

La presència conjunta de certs ions metàl·lics i de paràmetres escollits, conforma un grup inicial de dades que pot contenir informació suficient per a discernir unes zones vitivinícoles d'altres. Dos objectius concrets han estat definits. D'una banda, cal observar si certes zones tenen una entitat pròpia, prou diferenciada de les comarques veïnes. El cas més evident és el de la Conca de Barberà, zona que recentment ha estat reconeguda amb Denominació d'Origen per la Generalitat de Catalunya, però aquest reconeixement es troba pendent de l'acceptació per part dels organismes estatals pertinents. Cal demostrar, amb mètodes objectius, si aquesta zona, productora de vins blancs i rosats preferentment, té característiques peculiars que la diferenciïn de la veïna D.O. Tarragona. La figura 1, representació del mapa no lineal dels vins blancs, mostra clarament, sense que en cap moment hagi

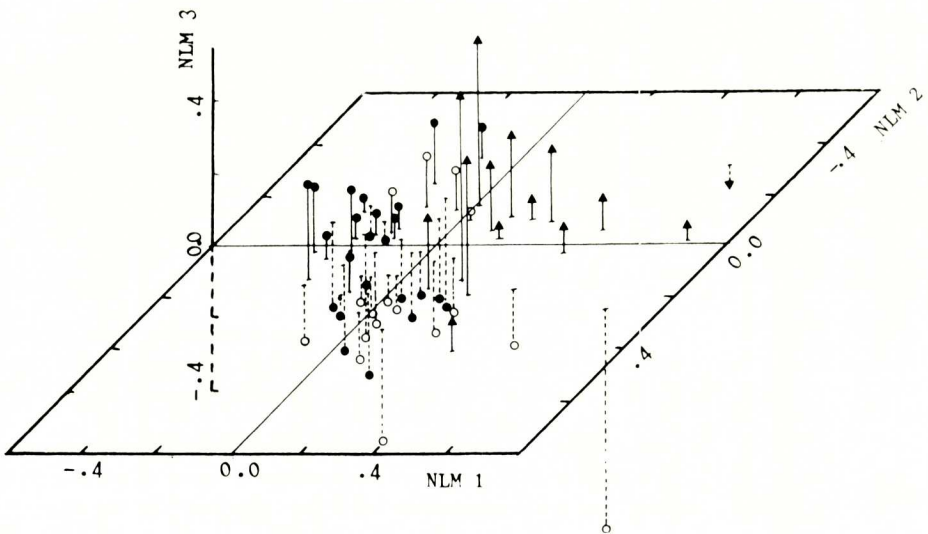


Figura 1. Mapa no lineal tridimensional dels vins blancs.

- (▲) D.O. Conca de Barberà
- (●) D.O. Tarragona
- (○) D.O. Terra Alta

estat introduïda cap idea preconcebuda de l'origen dels vins analitzats, que hi ha una tendència natural a l'agrupació dels vins de la Conca entre ells, mentre que els vins de la D.O. Tarragona o la D.O. Terra Alta se situen ben allunyats.²⁰ De la mateixa forma, hom pot observar que existeix una distinció natural clara entre els vins de la Comarca de Falset i els del Camp de Tarragona,²² tot pertanyent, com ha estat esmentat prèviament, a la mateixa Denominació d'Origen. El diagrama tridimensional (fig. 2), que té per eixos els 3 primers components principals, és una representació de 28 vins negres de la collita del 1983, 17 de la Comarca de Falset i 11 del Camp de Tarragona, definits tots ells per 17 variables seleccionades segons criteris purament químics i enològics.

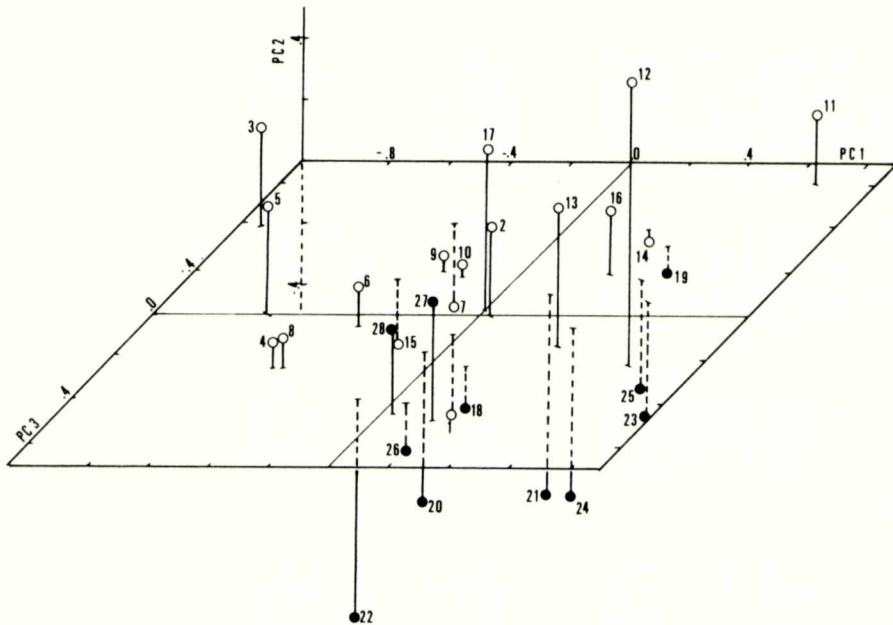


Figura 2. Anàlisi de components principals de vins negres.

- (○) Camp de Tarragona
- (●) Comarca de Falset

La segona gran aplicació des mètodes de reconeixement de models aplicats a la composició química dels vins consisteix en la caracterització de les zones productores i posterior assignació dels vins d'origen desconegut. La caracterització de les zones vitícoles consisteix en la selecció i combinació d'aquelles variables que defineixen les peculiaritats dels vins produïts, tot diferenciant-los dels vins d'altres regions. La conseqüència immediata és el

càlcul d'una norma de classificació capaç d'assignar vins desconeguts a una de les zones prèviament definides. L'aplicació en el món vitivinícola és clara, ja que hi ha la possibilitat d'establir un control d'aquells vins que, per raons comercials i de forma fraudulenta, es comercialitzen sota les especificacions d'una Denominació d'Origen a la qual no pertanyen. En aquest sentit, el mètode SLDA juntament amb el mètode SIMCA han proporcionat els resultats de classificació correcta més elevats. Diversos estudis^{3, 4, 7, 23} han permès la caracterització dels vins de les zones D.O. Priorat, D.O. Conca de Barberà, D.O. Terra Alta, Camp de Tarragona i Comarca de Falset, introduint successivament noves variables avaluades per un nombre més elevat de vins i amb nous mètodes de classificació. A títol d'exemple, la figura 3 representa l'espai discriminant que d'una forma òptima diferencia les zones típicament productores de vins blancs D.O. Tarragona, D.O. Terra Alta i D.O. Conca de Barberà. La figura 4 és una ampliació d'aquest es-

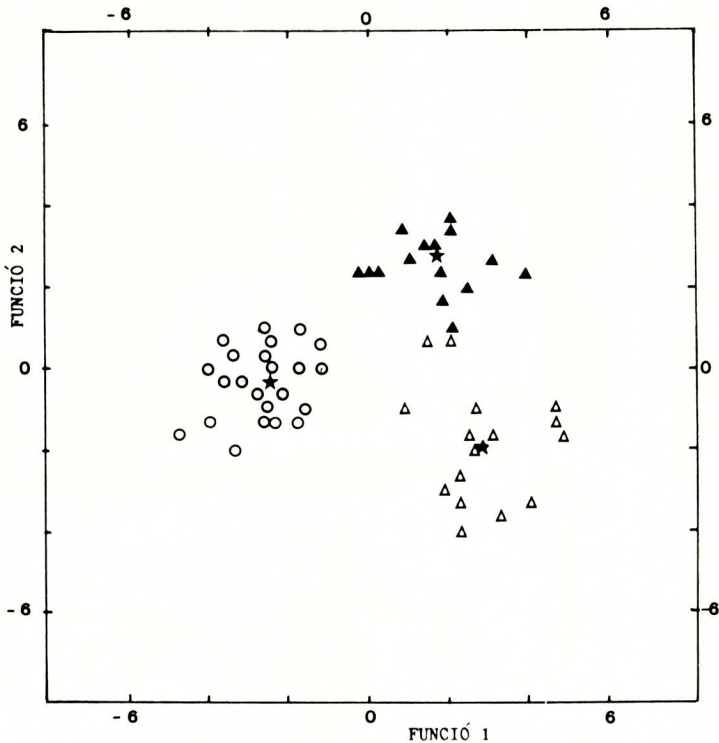


Figura 3. Representació de vins blancs en l'espai definit per les dues funcions obtingudes segons el mètode SLDA.

- (▲) D.O. Tarragona
- (○) D.O. Terra Alta
- (△) D.O. Conca de Barberà

pai quan la D.O. Tarragona ha estat desdoblada en la Ribera d'Ebre i el Camp de Tarragona. Hom ha aconseguit, emprant paràmetres enològics i ions metàl·lics, percentatges de classificació de l'ordre del 90%.

L'estudi dels compostos volàtils característics dels aromes dels vins de Tarragona² ha estat centrat inicialment en 34 vins negres embotellats, proce-

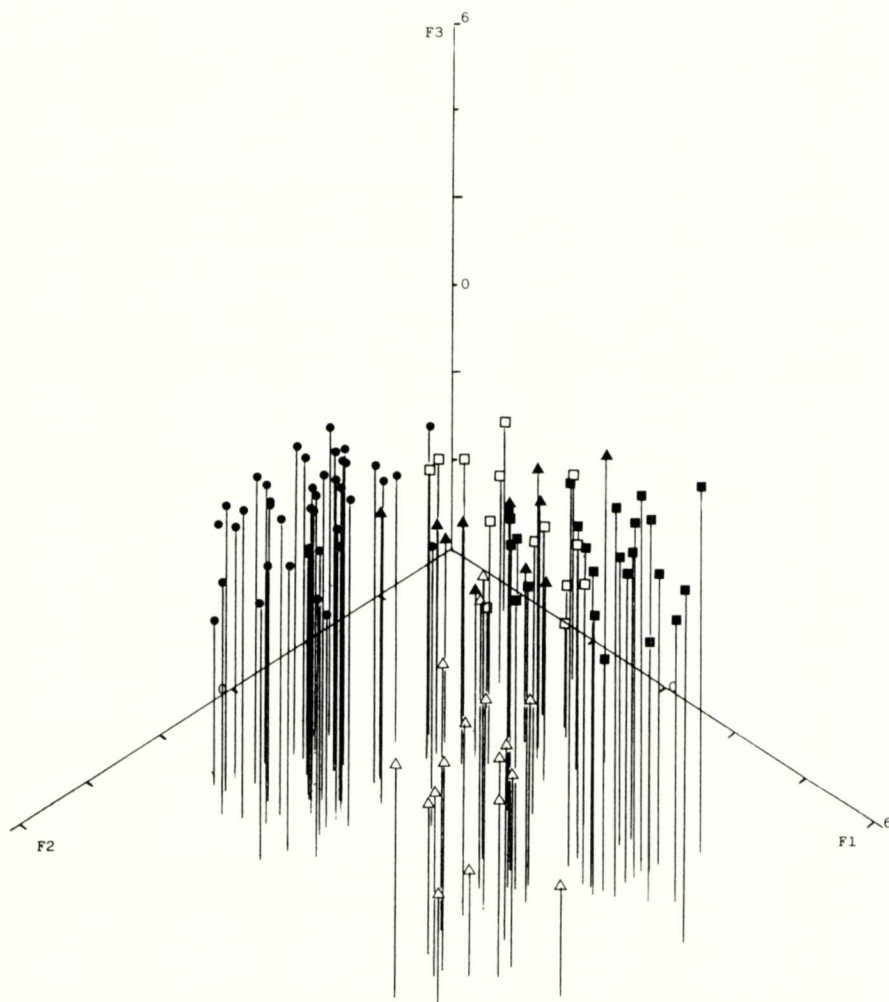


Figura 4. Espai discriminant obtingut en considerar 5 grups de vins blancs.

- (■) Camp de Tarragona
- (□) Ribera d'Ebre
- (●) D.O. Terra Alta
- (△) D.O. Conca de Barberà.
- (▲) Comarca de Falset.

dents de diferents zones i de collites compreses entre els anys 1970-1983. Hom ha seleccionat aquests vins pel fet que els negres són els més típics de Tarragona. A més, amb l'ampli ventall de collites pot obtenir-se una informació general sobre els compostos volàtils, ja que cal tenir present l'evolució dels aromes del vi amb el temps. La informació obtinguda és un bon punt de partença per a un estudi més sistemàtic dels aromes dels vins de Tarragona.

L'anàlisi cromatogràfica dels compostos volàtils, després de llur extracció amb Freó 11 i posterior concentració, ha permès la detecció de més de 30 compostos volàtils en els vins de les zones de Tarragona. Amb la limitada instrumentació analítica de què hom disposa, han estat identificats, amb un acceptable grau de confiança, 15 compostos diferents i amb un menor grau de confiança uns altres 10. A la taula 5 són resumits els compostos identificats, i cal assenyalar que tots ells han estat ja identificats en els aromes dels vins.¹⁸

TAULA 5. COMPOSTOS VOLÀTILS DE VINS NEGRES DE TARRAGONA
(Collites 1970-1983)

3-metil-1-butanol	butirat d'etil
2-metil-1-butanol	acetat de sec-amil
2-feniletanol	acetat de 3-amil
acetat de 3-metil-1-butil	benzol
acetat de 2-metil-1-butil	decanol
acetilacetat d'etil	nonanoat d'etil
caproat d'etil	isobutanol
heptanoat d'etil	àcid butíric
undecanoat d'etil	etil-butirat d'etil
dodecanoat d'etil	metil-valerat de metil
tetradecanoat d'etil	
hexadecanoat d'etil	
àcid pentanoic	
àcid caprílic	
àcid nonanoic	

Els perfils aromàtics de tots els vins estudiats són semblants, ja que apareixen normalment els mateixos pics cromatogràfics, per bé que hi poden ésser observades unes petites diferències quantitatives entre els vins de les diferents zones. La semblança dels perfils aromàtics és conseqüència del fet que els vins negres de Tarragona, com ja ha estat esmentat, són elaborats bàsicament amb raïms de les varietats Carinyena i Garnatxa; i les diferències quantitatives, de les tècniques d'elaboració emprades per cada celler. A

més, en treballar amb vins de diferents collites, cal considerar l'evolució dels vins amb el temps com un factor que pot modificar les quantitats relatives dels diferents components volàtils. Atès que hom pretén de conèixer els components volàtils més característics mitjançant tècniques estadístiques, l'anàlisi quantitativa ha estat limitada a la determinació de la relació de les àrees dels pics vers una substància de referència.

Hom ha intentat d'observar la incidència que tenen aquests compostos volàtils en l'agrupació natural dels vins, i la posterior classificació mitjançant tècniques de reconeixement de models. Els resultats obtinguts, reflectits en l'arbre de mínima expansió (fig. 5), mostren una tendència a la diferenciació natural entre les zones estudiades. Aquests resultats²⁴ cal observar-los com a orientatius a causa de la gran influència del procés de fermentació, aliè a l'origen geogràfic dels vins i que depèn de moltes variables, com ara la temperatura i el tipus de llevat entre d'altres, que influeixen en gran manera en la quantitat dels aromes secundaris produïts.

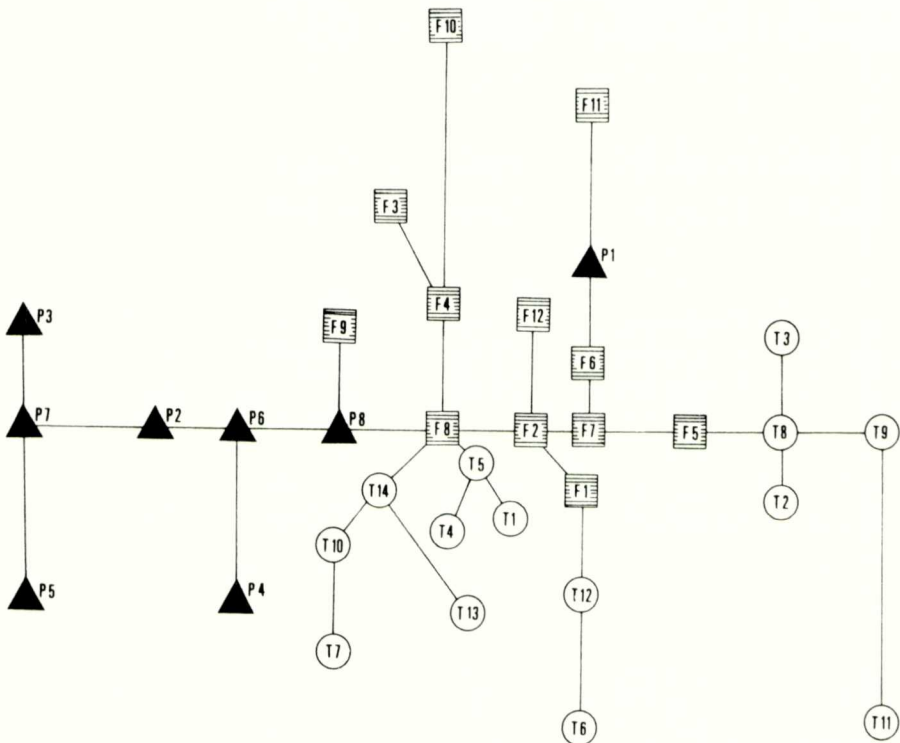


Figura 5. Arbre de mínima expansió de vins negres.

- (▲) D.O. Priorat
- (○) Camp de Tarragona
- (≡) Comarca de Falset

Per a l'estudi dels aminoàcids dels vins blancs han estat seleccionats 20 vins varietals de la Conca de Barberà i del Camp de Tarragona, dels quals 9 han estat elaborats amb la varietat Macabeu, 9 amb la varietat Parellada i 2 amb la varietat Xarel·lo. Aquestes varietats són les emprades normalment per a l'elaboració de vins escumosos, i les característiques dels vins analitzats,⁶ quant al grau i l'acidesa, estan d'acord amb les especificacions legals establertes.

El mètode cromatogràfic emprat per a l'anàlisi dels aminoàcids permet la identificació de 17 d'aquests, dels quals 12 han estat identificats i quantificats en els vins blancs estudiats (taula 6). La prolina és l'aminoàcid més abundant, com és usual en els vins, i després segueixen en importància arginina, treonina i triptòfan. Cal destacar l'alta concentració d'hidroxi prolina, respecte a les dades de la bibliografia.²⁰

TAULA 6. AMINOÀCIDS (en mg/l) DE VINS BLANCS VARIETALS DE TARRAGONA (Collita 1984)

Variable	Macabeu		Parellada		Xarel·lo	
	X	Mín-Màx	X	Mín-Màx	X	Mín-Màx
Glu	23,7	2,8-46,2	15,2	2,7-28,2	20,6	19,5-21,7
OH-Pro	8,4	4,3-13,6	4,1	3,0- 5,7	8,7	8,5-9,2
Ser	12,7	3,4-27,6	10,7	4,3-21,4	10,7	10,3-11,1
Thr	47,8	22,3-75,1	40,9	27,5-57,2	37,4	41,3-43,5
Ala	30,9	10,4-48,6	24,1	9,7-52,2	24,8	20,8-28,9
Arg	42,6	20,2-73,4	28,4	9,8-48,9	42,3	42,2-42,4
Pro	249,6	168,0-334,6	211,0	165,1-300,8	219,7	196,1-243,4
Met	29,8	14,3-52,5	20,2	11,5-35,3	36,9	30,3-43,5
Trp	35,5	28,2-42,4	33,5	27,2-46,7	32,5	31,3-33,7
Ile-Leu	39,8	30,6-48,9	39,7	32,1-48,2	35,4	32,9-38,0
Phe	29,6	14,2-49,6	24,4	11,2-32,0	23,9	23,8-24,1

Cal assenyalar que la varietat Macabeu dona uns vins amb una més gran concentració d'aminoàcids que la varietat Parellada. La varietat Xarel·lo dona unes concentracions intermèdies, per bé que la poca quantitat de vins d'aquesta varietat que han estat analitzats no permet de treure conclusions clares al respecte. Finalment, cal remarcar que les concentracions d'alanina, leucina, lisina i arginina són normals i, atès que aquests són els aminoàcids normalment emprats pels llevats en la fermentació del vi, es poden garantir les bones condicions, quant als aminoàcids, d'aquests vins per a l'elaboració de vins escumosos.

AGRAÏMENTS

Aquest treball ha estat possible gràcies al suport tècnic del personal de l'Estació de Viticultura, Enologia i Fructicultura (INCAVI, Generalitat de Catalunya) de Reus i els ajuts econòmics de la CIRIT (Generalitat de Catalunya) i la CAICYT-projecte n° 2838/83-(Ministerio de Educación y Ciencia).

REFERÈNCIES

1. M.S. LARRECHI. Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 1986.
2. M.P. CALLAO. Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 1986.
3. M. MUÑOZ. Tesi de Llicenciatura, Facultat de Ciències Químiques, Tarragona, Universitat de Barcelona, 1986.
4. P. PUIG. Tesi de Llicenciatura, Facultat de Ciències Químiques, Tarragona, Universitat de Barcelona, 1986.
5. R.M. TAPIAS. Tesi de Llicenciatura, Facultat de Ciències Químiques, Tarragona, Universitat de Barcelona, 1986.
6. P. RODRÍGUEZ. Tesi de Llicenciatura, Facultat de Ciències Químiques, Tarragona, Universitat de Barcelona, 1986.
7. M. FERRÉ. Tesi de Llicenciatura, Facultat de Ciències Químiques, Tarragona, Universitat de Barcelona, 1986.
8. M.R. FRANQUÈS. Tesi de Llicenciatura, Facultat de Ciències Químiques, Tarragona, Universitat de Barcelona, 1987.
9. J. RIBEREAU-FAYON, E. PEYNAUD, P. SUDRAUD, P. RIBEREAU-GAYON. "Traité d'Oenologie. Sciences et Techniques du Vin", Bordas, París, 1976.
10. "Análisis enzimático de los alimentos". Boehringer, Barcelona 1977.
11. "Métodos de análisis de productos derivados de la uva", BOE, 22 de julio de 1977.
12. M.S. LARRECHI, M.P. CALLAO, F.X. RIUS, J. GUASCH. Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment., 27, 53-59 (1987).
13. M. MUÑOZ, A. JUNCÀ, J. GUASCH, M.S. LARRECHI, F.X. RIUS. Riv. Vit. Enol., en premsa (1987).
14. E. VIDAL, M.S. LARRECHI, J. GUASCH, F.X. RIUS. Semana Vitivinícola, 2103, 4769-73 (1986).
15. M.S. LARRECHI, J.F. RUANA, F.X. RIUS, J. GUASCH. Viña y Vino, 40, 14-16 (1987).
16. J.M. ALLEPUS, M.S. LARRECHI, J. GUASCH, F.X. RIUS. Revista de l'Associació Catalana d'Enòlegs, enviada (1987).
17. M.P. CALLAO, F.X. RIUS, J. GUASCH. Anal. Bromatol., enviada (1987).
18. P. SCHREIER. C.R.C. Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 12, 59 (1979).

19. R.M. TAPIAS, M.S. LARRECHI, J. GUASCH, J. RUBIO, F.X. RIUS. *Am. J. Enol. Vitic.*, 37, 195-201 (1986).
20. M.A. AMERINE, C.S. OUGH. "Methods for Analysis of Must and Wines", Wiley, N. Y., 1979.
21. M.S. LARRECHI, P. PUIG, F.X. RIUS. *Proc. II World Congress of Food Technology*, Barcelona 1987.
22. M.S. LARRECHI, F.X. RIUS. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, en premsa (1987).
23. M.S. LARRECHI, J. GUASCH, F.X. RIUS, A. SOLE. *Vitis*, en premsa (1987).
24. M.P. CALLAO, J. GUASCH, M.S. LARRECHI, F.X. RIUS. *Proc. II World Congress of Food Technology*, Barcelona 1987.