

TESIS DOCTORAL

EFFECTO DE LA APLICACIÓN DE MATERIALES
ENCALANTES EN EL CULTIVO DE LA VID
cv. MENCÍA EN LA D.O. BIERZO, INCIDENCIA SOBRE
LA COMPOSICIÓN FENÓLICA Y EVOLUCIÓN
EN LA CRIANZA DEL VINO

UNIVERSIDAD DE LEÓN

Instituto de Investigación de la Viña y el Vino

Efecto de la aplicación de materiales encalantes
en el cultivo de la vid cv. Mencía en la D.O. Bierzo,
incidencia sobre la composición fenólica y
evolución en la crianza del vino.

Miguel Javier Quiroga Martínez

León, Febrero 2014

Agradecimientos:

A Enrique Garzón por darme la posibilidad de realizar esta Tesis.

A la Diputación de León que financió parte de este estudio.

A Amancio Fernández y a la bodega Losada Vinos de Finca y su gente, por su gran labor y ayuda en estos años.

A Julio Prieto y Virginia Conde, por su infinita paciencia y su inestimable ayuda en mi acercamiento al mundo del HPLC.

A mis compañeros que de una u otra forma participaron en este proyecto, Miguel Ángel, Víctor, Rocío, Carlos y Jesús.

A Montserrat González Raurich, por estar siempre dispuesta a resolver mis dudas.

A mis padres que me enseñaron el valor del esfuerzo y del saber, por su amor y su cariño.

A mi hermano que siempre es un ejemplo para mi, y a Sonia por compartir conmigo la pasión por el buen vino.

A Carmen y Patri por su apoyo, su cariño y su paciencia, por estar siempre ahí.

A mis amigos que me enseñaron a disfrutar de la vida y con los que he compartido tantos buenos momentos.

“El vino, como la mujer hermosa, debe tener tres cosas: buen cuerpo, buen color y buena boca”



Los borrachos, de Diego Velázquez.

Quiero hacer una mención especial a la Bodega Losada Vinos de Finca y a toda su gente. A su director técnico, enólogo y alma de la misma, Amancio Fernández por su profesionalidad, su buen hacer y por el trato que me ha dispensado en estos años.

A todos aquellos que me han ayudado y facilitado las cosas en este tiempo, por su ayuda y esfuerzo, Carlos García, Carlos Suárez, Héctor Gayo, Alejandro Vázquez y Borja García.

A todos ellos mis más sinceros agradecimientos, sin vuestra colaboración este proyecto no habría sido posible. GRACIAS.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN	13
I. 1. EL SUELO	15
I. 1. 1. LA COMARCA DEL BIERZO.....	16
I. 1. 2. LA D.O. BIERZO.....	16
I. 1. 3. LOS SUELOS DEL BIERZO.....	17
I. 1. 4. LOS SUELOS ÁCIDOS Y SU PROBLEMÁTICA.....	20
I. 1. 5. TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA MEJORA DE LA FERTILIDAD DE LOS SUELOS ÁCIDOS	24
I. 1. 5. 1. MATERIALES EMPLEADOS.....	26
I. 1. 5. 2. TOLERANCIA DEL CULTIVO DE LA VID AL ALUMINIO.....	28
I. 1. 5. 3. VALORES DE NEUTRALIZACIÓN	29
I. 2. LA PLANTA: <i>VITIS VINIFERA L. cv. MENCÍA</i>	31
I. 2. 1. DESCRIPCIÓN AMPELOGRÁFICA	31
I. 3. LA BAYA	33
I. 3. 1. LOS COMPUESTOS FENÓLICOS DE LA UVA	34
I. 3. 1. 1. NO FLAVONOIDES	35
I. 3. 1. 1. a. ÁCIDOS FENÓLICOS	35
I. 3. 1. 1. b. ESTILBENOS	37
I. 3. 1. 2. FLAVONOIDES	37
I. 3. 1. 2. a. FLAVONOLES	38
I. 3. 1. 2. b. FLAVANOLES PROCIANIDINAS Y TANINOS	38
I. 3. 1. 2. c. ANTOCIANIDOLES Ó ANTOCIANOS	40
I. 3. 2. COMPOSICIÓN FENÓLICA DE LA UVA	41
I. 3. 2. 1. FACTORES EDAFOCLIMÁTICOS	41
I. 3. 2. 2. FACTORES VARIETALES	43
I. 3. 2. 3. FACTORES CULTURALES	44
I. 3. 3. BIOSÍNTESIS DE COMPUESTOS FENÓLICOS EN LA UVA	47
I. 3. 4. LOCALIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS FENÓLICOS.....	49
I. 3. 5. EVOLUCIÓN DE LOS COMPUESTOS FENÓLICOS.....	51
I. 3. 6. MADUREZ FENÓLICA.....	52
I. 4. EL VINO	53
I. 4. 1. FACTORES QUE AFECTAN A LA ESTABILIDAD DEL COLOR	54

I. 4. 2. EVOLUCIÓN DE LOS COMPUESTOS FENÓLICOS	58
I. 4. EL SUELO Y EL VINO	63
II. OBJETIVOS	67
III. MATERIAL Y MÉTODOS	71
III. 1. ZONA DE ESTUDIO	73
III. 1. 1. LA PARCELA	73
III. 1. 2. PLANTEAMIENTO DEL ENSAYO	75
III. 2. MATERIALES ENCALANTES	77
III. 2. 1. DOLOMITA.....	77
III. 2. 2. ESPUMA DE AZUCARERÍA	77
III. 2. 3. DOSIS DE ENMIENDA APLICADA	78
III. 3. SUELOS	79
III. 3. 1. TOMA DE MUESTRAS	79
III. 3. 2. CARACTERÍSTICAS EDAFOLÓGICAS	80
III. 3. 2. 1. pH	80
III. 3. 2. 2. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (8C. E.).....	81
III. 3. 2. 3. MATERIA ORGÁNICA (M. O.)	81
III. 3. 2. 4. CLASE TEXTURAL	81
III. 3. 2. 5. BASES DE CAMBIO (Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^{+})	82
III. 3. 2. 6. FÓSFORO ASIMILABLE (MÉTODO OLSEN-WATANABE)	82
III. 3. 2. 7. MICRONUTRIENTES (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+})	83
III. 3. 2. 8. ALUMINIO (Al^{3+})	83
III. 3. 2. 9. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC)	83
III. 3. 2. 10. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO EFECTIVA (CICE).....	83
III. 4. MATERIAL VEGETAL (HOJAS)	84
III. 4. 1. TOMA DE MUESTRAS	84
III. 4. 2. ANÁLISIS FOLIARES	84
III. 5. UVAS	85
III. 5. 1. TOMA DE MUESTRAS	85
III. 5. 2. CONTROL DE LA MADURACIÓN	85
III. 5. 2. 1. MADURACIÓN TECNOLÓGICA	86
III. 5. 2. 1. a. PESO DE 100 BAYAS	86

III. 5. 2. 1. b. GRADO BAUMÉ (°Be).....	86
III. 5. 2. 1. c. GRADO ALCOHÓLICO PROBABLE (%Vol.).....	87
III. 5. 2. 1. d. GRADO BRIX (°Bx).....	87
III. 5. 2. 1. e. ACIDEZ TOTAL (A. T.).....	87
III. 5. 2. 1. f. pH	87
III. 5. 2. 2. MADURACIÓN FENÓLICA (MÉTODO GLORIES).....	88
III. 6. MOSTOS Y VINOS	89
III. 6. 1. VINIFICACIONES	89
III. 6. 2. PROCESO DE EXTRACCIÓN DE LOS COMPUESTOS FENÓLICOS DURANTE LA FASE DE MACERACIÓN-FERMENTACIÓN.....	91
III. 6. 2. 1. pH	91
III. 6. 2. 2. INTENSIDAD DE COLOR (I. C.).....	93
III. 6. 2. 3. TONO	94
III. 6. 2. 4. ÍNDICE DE POLIFENOLES TOTALES (IPT)	95
III. 6. 2. 5. ANTOCIANOS LIBRES	95
III. 6. 2. 6. ÍNDICE DE CLORHÍDRICO (I. HCl)).....	96
III. 6. 3. EVOLUCIÓN DE LOS COMPUESTOS FENÓLICOS DURANTE LA CRIANZA DEL VINO	97
III. 6. 3. 1. TANINOS	97
III. 6. 3. 2. DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS POR HPLC (HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY)	98
III. 6. 3. 2. a. EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA (SPE)	98
III. 6. 3. 2. b. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICACIA (HPLC).....	98
III. 7. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS DATOS	102
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	107
IV. 1. RESULTADOS DE SUELOS	109
IV. 1. 1. RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS	109
IV. 1. 1. 1. CLASE TEXTURAL	109
IV. 1. 1. 2. pH	110
IV. 1. 1. 2. a. pH en H ₂ O (1:2,5)	110
IV. 1. 1. 2. b. pH en KCl (1:2,5)	112
IV. 1. 1. 2. c. Diferencia pH H ₂ O - pH KCl	113
IV. 1. 1. 3. Fósforo	114

IV. 1. 1. 4. Calcio	115
IV. 1. 1. 5. Magnesio	116
IV. 1. 1. 6. Manganeso	117
IV. 1. 1. 7. Aluminio	118
IV. 1. 1. 8. Porcentaje de saturación de bases (%V)	119
IV. 1. 1. 9. Porcentaje de saturación de aluminio (%VeAl)	120
IV. 1. 2. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE RESULTADOS	122
IV. 1. 2. 1. ANOVAs SUELOS	122
IV. 1. 2. 2. ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES: SUELOS	126
IV. 2. ANÁLISIS DE MATERIAL VEGETAL	132
IV. 2. 1. RESULTADOS NUTRICIONALES	133
IV. 2. 1. 1. Fósforo	135
IV. 2. 1. 2. Calcio	136
IV. 2. 1. 3. Magnesio	137
IV. 2. 1. 4. Sodio	138
IV. 2. 1. 5. Potasio	138
IV. 2. 1. 6. Hierro	139
IV. 2. 1. 7. Manganeso	140
IV. 2. 1. 8. Zinc	141
IV. 2. 1. 9. Cobre	143
IV. 2. 1. 10. Boro	143
IV. 2. 2. ANOVAs MATERIAL VEGETAL (HOJAS)	145
IV. 2. 3. ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES: MATERIAL VEGETAL (HOJAS)	145
IV. 3. CORRELACIÓN SUELOS – HOJAS (ACP)	152
IV. 4. RESULTADOS DE VENDIMIAS	154
IV. 4. 1. PARÁMETROS DE VENDIMIA	154
IV. 4. 1. 1. Rendimiento	154
IV. 4. 1. 2. Peso de 100 Bayas	155
IV. 4. 1. 3. Porcentaje en peso de hollejos	155
IV. 4. 1. 4. Porcentaje en peso de semillas	156
IV. 4. 1. 5. Porcentaje en peso de pulpa	157
IV. 4. 1. 6. pH	158

IV. 4. 1. 7. Acidez total	158
IV. 4. 1.8. Acumulación de azúcares (°Be, %Vol. y °Brix)	159
IV. 4. 2. ANOVAs VENDIMIAS	159
IV. 4. 3. MADUREZ FENÓLICA DE VENDIMIAS (GLORIES)	160
IV. 4. 4. COMPOSICIÓN IÓNICA DE BAYAS	161
IV. 5. RESULTADOS DE MOSTOS	161
IV. 5. 1. pH	162
IV. 5. 2. INTENSIDAD COLORANTE (I. C.)	162
IV. 5. 3. TONO	163
IV. 5. 4. ÍNDICE DE POLIFENOLES TOTALES (IPT)	163
IV. 5. 5. ANTOCIANOS LIBRES	163
IV. 5. 6. ÍNDICE DE CLORHÍDRICO (I. (HCl))	164
IV. 5. 6. EVOLUCIÓN DEL PORCENTAJE DE COLOR	164
IV. 6. RESULTADOS DE VINOS	165
IV. 6. 1. EVOLUCIÓN DE PARÁMETROS	165
IV. 6. 1. 1. pH	165
IV. 6. 1. 2. Intensidad colorante (I. C.)	166
IV. 6. 1. 3. Tono	168
IV. 6. 1. 4. Índice de Polifenoles Totales (IPT)	170
IV. 6. 1. 5. Antocianos libres	171
IV. 6. 1. 6. Taninos	173
IV. 6. 1. 7. Índice de clorhídrico (I. (HCl))	174
IV. 6. 1. 8. Evolución del porcentaje de color	175
IV. 6. 2. ANOVAs PARÁMETROS VINOS	181
IV. 6. 3. COMPUESTOS FENÓLICOS INDIVIDUALES (HPLC)	186
IV. 6. 4. CORRELACIÓN PARÁMETROS ENOLÓGICOS – SUELO – MATERIAL VEGETAL	189
IV. 7. RESULTADOS CLIMÁTICOS	190
V. CONCLUSIONES	193
VI. BIBLIOGRAFÍA	197
ANEXO I. RESULTADOS DE SUELOS	221
ANEXO II. RESULTADOS DE MATERIAL VEGETAL	241
ANEXO III. RESULTADOS CORRELACIÓN SUELOS – HOJAS (ACP)	255

ÍNDICE

ANEXO IV. RESULTADOS DE VENDIMIAS	269
ANEXO V. RESULTADOS DE MOSTOS	275
ANEXO VI. RESULTADOS DE VINOS	285
ANEXO VII. RESULTADOS CLIMÁTICOS	293

* Capítulo I

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo se ha realizado sobre un viñedo asentado en un suelo de la provincia de León, dentro de la D.O. Bierzo. Este estudio se basa en la incorporación de diferentes materiales encalantes con el fin de corregir el problema de la acidez y fitotoxicidad del suelo provocadas por aluminio iónico, observar cómo modifican las propiedades físico-químicas y biológicas del suelo y la respuesta de las plantas de vid a nivel de su producción y al vino obtenido de ellas, centrándonos principalmente en los compuestos fenólicos.

I. 1. EL SUELO

Existen gran cantidad de definiciones al respecto del suelo para un aprovechamiento agrícola y que por lo tanto han sufrido los procesos de intemperización, así una de ellas es la que lo define como: **“El suelo es la formación natural de la superficie con estructura móvil y de espesor variable, resultante de la transformación de la roca madre subyacente bajo la influencia de diversos procesos de origen físico, químico y biológico”** (Demolón 1965).

En él coexisten las tres fases (sólida, líquida y gaseosa), es dinámico, porque dentro del suelo ocurren procesos que involucran cambios físicos y reacciones químicas, estando este en continua evolución. También posee microorganismos que ayudan en los procesos de evolución de los compuestos orgánicos y es el medio natural donde se nutren y crecen las plantas, (figura 1.1, Domínguez Vivancos 1997), por tanto sirve como soporte para estas (Javier Sánchez 2007).

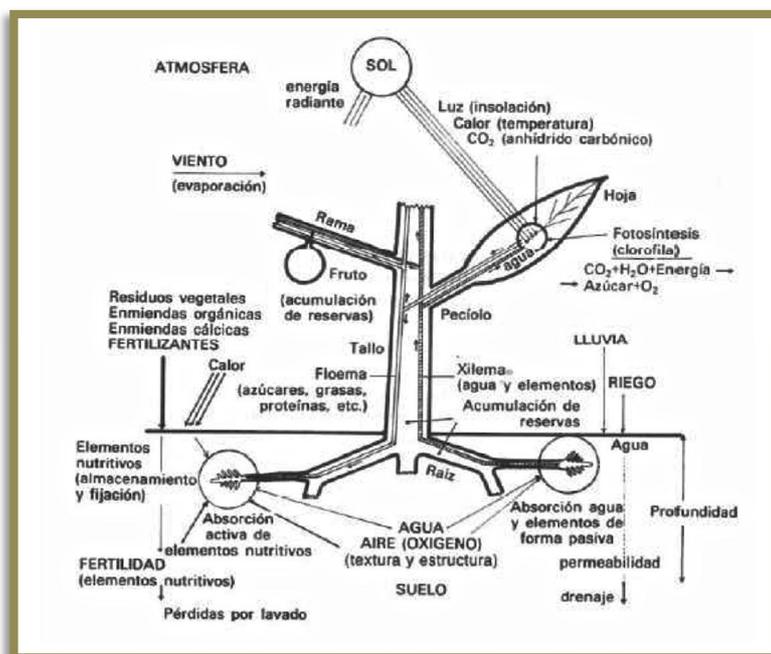


Figura 1.1. Esquema de la nutrición de las plantas.

I. 1. 1. LA COMARCA DEL BIERZO

La Comarca del Bierzo está situada al Noroeste de la Provincia de León. Con 2.954,28 km², el Bierzo ocupa el 18% de la superficie provincial (figura 1.2). Geográficamente limita con las provincias de Orense, Lugo, Oviedo, y con las siguientes comarcas leonesas: Laciana, la Cepeda, la Cabrera y la Maragatería, siendo por tanto una zona de transición entre Galicia, León y Asturias.



Figura 1.2. Situación del Bierzo.

I. 1. 2. LA D.O. BIERZO

La zona de producción de los vinos amparados por la Denominación de Origen Bierzo, está constituida por los terrenos ubicados en la provincia de León y son: Arganza, Bembibre, Borrenes, Cabañas Raras, Cacabelos, Camponaraya, Carracedelo, Carucedo, Castropodame, Congosto, Corullón, Cubillos del Sil, Fresneda, Molinaseca, Noceda, Ponferrada, Priaranza, Puente Domingo Flórez, Sancedo, Vega de Espinareda, Villadecanes, Toral de los Vados y Villafranca del Bierzo, según consta en el Consejo Regulador de la Denominación de Origen.

Las variedades de uva autorizadas para esta D.O. son **Mencía** (como variedad principal), y **Garnacha tintorera** para vinos tintos, así como **Godello**, **Doña Blanca**, **Palomino** y **Malvasía** para vinos blancos.

Los datos técnicos según constan en el Consejo Regulador de la D.O., en 2009, fueron:

Hectáreas de viñedo inscritas: 3 683.

Viticultores registrados: 4 210.

Bodegas registradas: 55.

La comarca del Bierzo es un conjunto de pequeños valles en la zona montañesa y una amplia y llana depresión, el Bajo Bierzo, que van a configurar los tipos de cultivo que en ellos se asientan.

I. 1. 3. LOS SUELOS DEL BIERZO

Los suelos que aparecen en la comarca del Bierzo se clasifican como Cambisoles, Leptosoles, Regosoles, Arenosoles y, más ocasionalmente, Fluvisoles, según los grupos de suelo incluidos en la base mundial de referencia de la FAO (WRB 2007). Se trata, en la mayoría de los casos, de suelos azonales con escaso desarrollo que solamente presentan un epipedón ócrico o antrópico (Entisoles) y un horizonte cámbico subyacente (Inceptisoles). Son suelos asociados a las regiones montañosas, en las que el relieve condiciona y limita la aparición de suelos más evolucionados (García Álvarez y Díaz Puente 2012).

- **Cambisoles:** Presentan un horizonte subsuperficial que muestra evidencias de alteración respecto de horizontes subyacentes. Tiene una textura en la fracción tierra fina de arenosa muy fina, arenosa franca muy fina, o más fina; y tiene estructura del suelo o ausencia de estructura de roca en la mitad o más del volumen de la tierra fina; y muestra evidencia de alteración en una o más de las siguientes formas:
 - croma Munsell más alto (húmedo), value más alto (húmedo), hue más rojo, o mayor contenido de arcilla que la capa subyacente o una capa suprayacente.
 - evidencia de remoción de carbonatos o yeso.
 - presencia de estructura de suelo y ausencia de estructura de roca en toda la fracción tierra fina, si los carbonatos y yeso están ausentes en el material originario y en el polvo que cae sobre el suelo.

No forma parte de una capa de arado, no consiste de material orgánico y no forma parte de un horizonte *antrácuico, árgico, cálcico, dúrico, ferrálico, frágico, gípsico, hórtico, hidrárgico, irrárgico, mólico, nátrico, nítico, petrocálcico, petrodúrico, petrogípsico, petroplíntico, pisoplíntico, plágico, plíntico, sálico, sómbrico, spódico, úmbrico, térrico, vértico* o *vorónico*; y tiene un espesor de 15 cm o más.

- **Leptosoles:** Son suelos muy someros sobre roca continua y suelos extremadamente gravillosos y/o pedregosos. Son suelos azonales y particularmente comunes en regiones montañosas. En muchos sistemas

nacionales, los Leptosoles sobre roca calcárea pertenecen a las *Rendzinas*, y aquellos sobre otras rocas, a los *Rankers*. La roca continua en la superficie se considera no suelo en muchos sistemas de clasificación de suelos.

Son suelos someros compuestos por varios tipos de roca continua o de materiales no consolidados con menos de 20 por ciento (en volumen) de tierra fina. Se sitúan principalmente en tierras en altitud media o alta con topografía fuertemente disectada. Se encuentran en todas las zonas climáticas (muchos de ellos en regiones secas cálidas o frías), en particular en áreas fuertemente erosionadas. Tienen roca continua en o muy cerca de la superficie o son extremadamente gravillosos. Los Leptosoles en material calcáreo meteorizado pueden tener un horizonte mólico.

- **Regosoles:** Forman un grupo remanente taxonómico que contiene todos los suelos que no pudieron acomodarse en alguno de los otros GSR. En la práctica, son suelos minerales muy débilmente desarrollados en materiales no consolidados que no tienen un horizonte *mólico* o *úmbrico*, no son muy someros ni muy ricos en gravas (*Leptosoles*), arenosos (*Arenosoles*) o con materiales flúvicos (*Fluvisoles*). Los Regosoles están extendidos en tierras erosionadas, particularmente en áreas áridas y semiáridas y en terrenos montañosos.

Suelos débilmente desarrollados en material no consolidado y de grano fino. Se dan en todas las zonas climáticas sin permafrost y todas las alturas. Son particularmente comunes en áreas áridas (incluyendo el trópico seco) y en regiones montañosas. Sin horizontes de diagnóstico. El desarrollo del perfil es mínimo como consecuencia de edad joven y/o lenta formación del suelo, e.g. debido a la aridez.

- **Arenosoles:** comprenden suelos arenosos, incluyendo tanto suelos desarrollados en arenas residuales después de la meteorización in situ de sedimentos o rocas ricos en cuarzo, y suelos desarrollados en arenas recién depositadas tales como dunas en desiertos y tierras de playas.

Son suelos arenosos; del latín *arena*. Formados a partir de material no consolidado, en algunos lugares materiales trasladados, calcáreos, de textura arenosa; aparecen áreas relativamente pequeñas de Arenosoles sobre rocas silíceas extremadamente meteorizadas.

Se dan en climas desde árido hasta húmedo y perhúmedo, y desde extremadamente frío hasta extremadamente cálido; las geofomas varían

desde dunas recientes, cordones de playa, y planicies a plateaus muy antiguos arenosos; la vegetación varía desde vegetación de desierto a dispersa (principalmente herbácea) hasta bosque ligero. En la zona seca hay poco o ningún desarrollo de perfil. En los trópicos perhúmedos tienden a desarrollarse horizontes eluviales *álbicos* gruesos (con un horizonte *spódico* por debajo de 200 metros de la superficie del suelo) mientras la mayoría de los Arenosoles de la zona templado húmeda muestran signos de alteración o transporte de humus, hierro o arcilla, pero demasiado débil para ser de diagnóstico.

- **Fluvisoles:** acomodan suelos azonales genéticamente jóvenes, en depósitos aluviales. El nombre puede ser confuso en el sentido de que estos suelos no están confinados sólo a los sedimentos de ríos; también pueden ocurrir en depósitos lacustres y marinos.

Se sitúan en planicies aluviales, abanicos de ríos, valles y marismas costeras en todos los continentes y en todas las zonas climáticas; muchos Fluvisoles bajo condiciones naturales se inundan periódicamente. Presentan perfiles con evidencia de estratificación; débil diferenciación de horizontes pero puede haber presente un horizonte superficial diferente. Los rasgos *redoximórficos* son comunes, en particular en la parte inferior del perfil.

En el Bierzo, los suelos de la montaña están constituidos por una mezcla de elementos finos (cuarcitas y pizarras principalmente), recibiendo las vegas que se forman en los valles las continuas aportaciones de las laderas. El cultivo de viñas se asienta fundamentalmente sobre los suelos de tierra parda húmeda, ácidos y arcillosos y por tanto con ausencia de carbonatos, propio de climas húmedos. El grado de acidez de estos suelos varía entre 4 y 6,5; en los valles predominan los valores superiores a 6. El contenido de calcio de cambio es deficiente, excepto en algunas vegas. Los niveles edáficos de materia orgánica y nitrógeno total se sitúan entre el 1 y el 4%. Los valores medios dan una mayor riqueza para los valles que para las laderas.

Los suelos presentan un adecuado grado de humidificación y nitrificación debido a la relación Carbono/Nitrógeno que se sitúa alrededor de 12. Existe escasez de fósforo en la zona, valores inferiores a los límites normales de concentración para un óptimo desarrollo de cultivo, acentuándose esta pobreza en las laderas. El contenido en potasio de cambio es deficiente para la mayoría de los cultivos, no solo para el de vid, aunque en las zonas de altos contenidos en arcilla (endopedión

argílico), gran parte es retenido, y en otros suelos con un contenido inferior en arcilla, se pierde por procesos de lixiviación.

Desde el punto de vista climatológico el Bierzo se encuentra situado en una zona que corresponde a un clima que va desde subárido a húmedo, según la clasificación de Thornthwaite, presentando una evapotranspiración potencial anual con valores que llegan a superar los 700 mm (Ramírez Estévez y Reguera de Castro 1995). Desde un punto de vista bioclimático, atendiendo a nivel de termotipos, el Bierzo se ubica en una zona que corresponde a un clima que va de mesomediterráneo superior a supramediterráneo inferior; atendiendo a nivel de ombrotipos, abarca los tres tipos de región mediterránea de clima subhúmedo superior, medio e inferior (Alonso Herrero et al. 1995).

I. 1. 4. LOS SUELOS ÁCIDOS Y SU PROBLEMÁTICA

La acidez del suelo está determinada en gran medida por sus compuestos (silicatos, óxidos minerales sobre todo de hierro y aluminio y ácidos solubles), por la cantidad y composición de la materia orgánica presente y su papel en el aporte de iones de cambio y las reacciones de hidrólisis (siendo una de las más importantes la que involucra al aluminio) asociadas con varios de los componentes del suelo (Adams 1984).

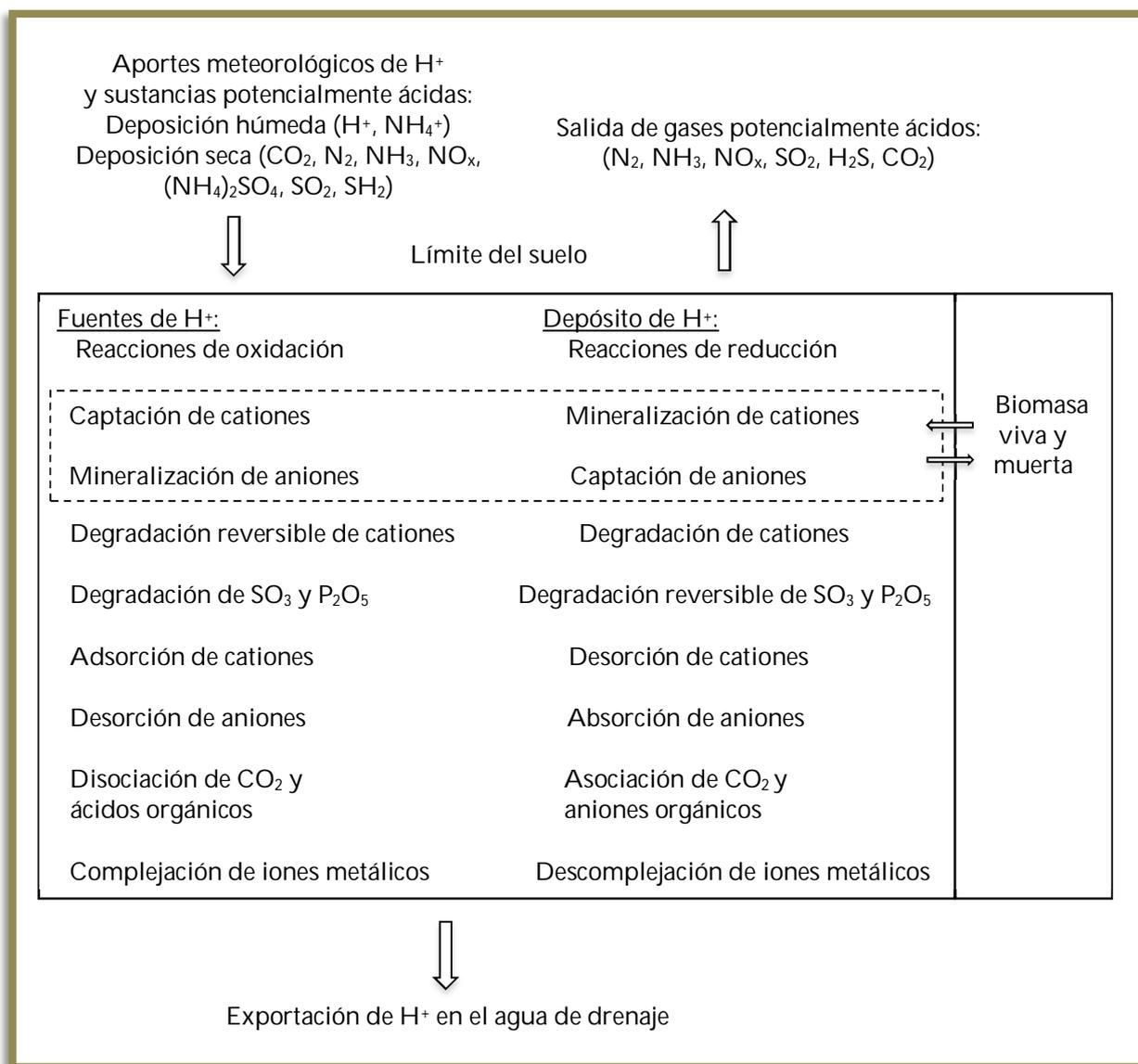
El proceso de acidificación del suelo se manifiesta de diferentes maneras, como se muestra en la figura 1.3 (Van Breemen et al. 1983):

- ✓ Disminución del pH del suelo.
- ✓ Disminución del porcentaje de saturación de bases en el complejo de cambio.
- ✓ Desequilibrios de elementos nutritivos en la proximidad de las raíces.
- ✓ Disminución de la capacidad de neutralizar ácidos del medio edáfico.

Además, el hombre puede agravar el proceso de acidificación mediante la utilización de fertilizantes minerales con amonio o urea etc., el empleo de enmiendas orgánicas con gran contenido en nitrógeno o en un estado temprano de mineralización, el drenaje y aireación de suelos con capa freática elevada, sobre todo aquellos que han estado anegados durante largo periodo de tiempo y la contaminación con lixiviados procedentes de actividades mineras e industriales y deposición ácida húmeda o seca (Zapata 2004).

En el proceso de acidificación de los suelos tiene un papel fundamental la generación de iones H_3O^+ como resultado de la reacción de los iones Al^{3+} con el agua del suelo, constituyendo la presencia de estos iones en la solución del suelo uno de los principales motivos de la falta de fertilidad de los suelos ácidos, ya que llegan a encontrarse en concentraciones fitotóxicas y en algunos casos el manganeso que se encuentra en altas concentraciones como ion de cambio, cuya toxicidad se da entre pH 5,5 y 5,0, mientras que a $pH < 5,0$ se da toxicidad por Al^{3+} y Mn (Rengel 2003). Además, en los suelos ácidos se ralentiza la actividad biológica, y los procesos de nitrificación y de fijación del nitrógeno atmosférico llegan a desaparecer totalmente a pH inferior a 4,5 (Frostegård et al. 1993, Dick et al. 2000).

Figura 1.3. Modelo conceptual del balance de H^+ en el suelo.

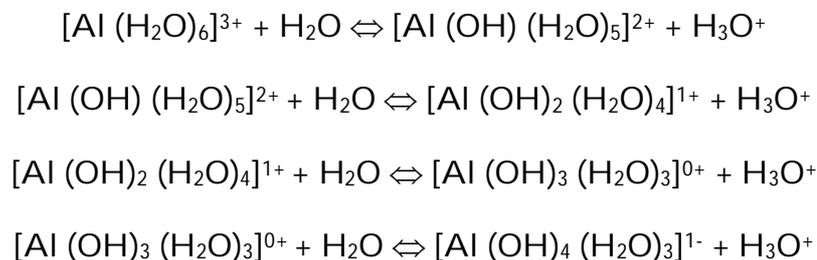


La concentración y actividad de los iones Al^{3+} en el suelo dependen de una serie de reacciones que tienen lugar en la solución acuosa del suelo. La magnitud de estas reacciones depende de (Olego et al. 2012):

- ✓ pH del suelo.
- ✓ Fuerza iónica.
- ✓ Naturaleza y concentración de los ligandos complejantes.
- ✓ Naturaleza y concentración de los cationes competidores.

Entre estas reacciones, se pueden señalar como las más importantes la hidrólisis, la polimerización y la complejación con aniones inorgánicos.

El aluminio en solución acuosa se hidroliza rápidamente dando lugar a especies monoméricas. Un ión monomérico de Al con seis moléculas de agua da lugar al hidrolizarse a los siguientes productos (Porta Casanellas et al. 1999):



La hidrólisis avanza y genera iones H_3O^+ . Los iones hidroxialumínicos hidratados que se forman tienden a polimerizar.

En los suelos arcillosos, la doble capa de arcilla y la solución del suelo tienen un equilibrio de iones Al^{3+} y $Al(OH)_n^{(3-n)+}$ que al hidrolizarse liberan protones que provocan una disminución del pH (aumentando la acidez). Se ha comprobado que una arcilla saturada $-H^+$ no resulta estable, la red cristalina se colapsa, liberando Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} ... Los dos primeros iones pasan a la solución del suelo y a las sedes de intercambio, mientras que el hierro, en presencia de oxígeno, precipita como Fe_2O_3 . Por otro lado se ha observado en laboratorio que si se prepara una arcilla $-H^+$, se comporta como un ácido fuerte y no como un ácido débil, que es el comportamiento del suelo.

A pH ácido (< 5,5) una serie de formas de aluminio con cargas positivas (policationes) no resultan intercambiables, al estar firmemente retenidas, bloqueando sedes de intercambio. A medida que el valor del pH aumenta, los diversos policationes se hacen inestables y liberan sedes de intercambio, aumentando así

estas. Ese aluminio solubilizado es la principal fuente de fitotoxicidad para las plantas a esos valores de pH. En condiciones de mayor acidez ($\text{pH} < 4,5$), el Al^{3+} se muestra con una mayor potencialidad de intercambio que las especies iónicas Al -hidroxilo que se presentan a pH más elevado (4,5 – 6,5).

El comportamiento del aluminio monomérico en el suelo condiciona las características de los suelos ácidos. Existen formas intercambiables, el Al^{3+} , junto con las que resultan de su hidrólisis, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, fase sólida $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsite) y formas aniónicas, tales como $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ y $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$. La existencia en forma soluble de las diferentes especies de aluminio depende del intervalo de pH considerado y de la fuerza iónica, así para una concentración 0,1M la distribución de especies sería la presentada en la figura 1.4 (Kass 1996).

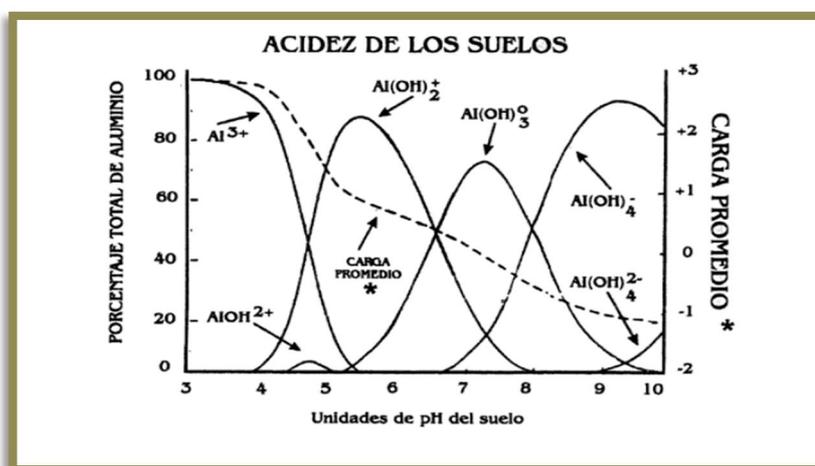


Figura 1.4. Especies de aluminio en función del intervalo de pH.

Dado que el aluminio sólo actúa con un estado de valencia, la presencia de unas especies u otras dependerá exclusivamente del pH (Bohn et al. 2001), mientras que en el caso del hierro y el manganeso influye además el potencial redox.

No todas las especies iónicas del aluminio provocan el mismo grado de toxicidad, siendo el Al^{3+} y sus monómeros hidroxílicos los principales responsables de la aparición de las fitotoxicidades agudas. Además, estos trastornos están asociados a interferencias de absorción de otros elementos nutricionales, como fósforo, calcio, magnesio, cobre y zinc, cuya biodisponibilidad también se haya influenciada por el pH como se muestra en la figura 1.5 (Driscoll et al. 2001).

Los efectos provocados por la acidez no se manifiestan hasta valores de pH inferiores a 6,0 - 5,5 (Porta Casanellas et al. 1999, Urbano 2002), dichos efectos sobre el cultivo de la vid son el menor desarrollo radicular (Kirchhof et al. 1991, Himelrick

1991) comprobado sobre *Vitis vinifera* L. cv. Chardonnay y un menor vigor y mayor estrés radicular (Woolridge et al. 2010), estudiado sobre una combinación de los cv. Pinot noir y Chardonnay sobre cuatro portainjerto diferentes. También se ha observado descenso del área foliar y del contenido en *Ca*, *Mg* y *P* en los tejidos, aumentando el de *Al*, *Mn* y *Fe*. Estos efectos también dependen de la variedad cultivada según se ha demostrado en algún estudio (Himmelrick 1991).

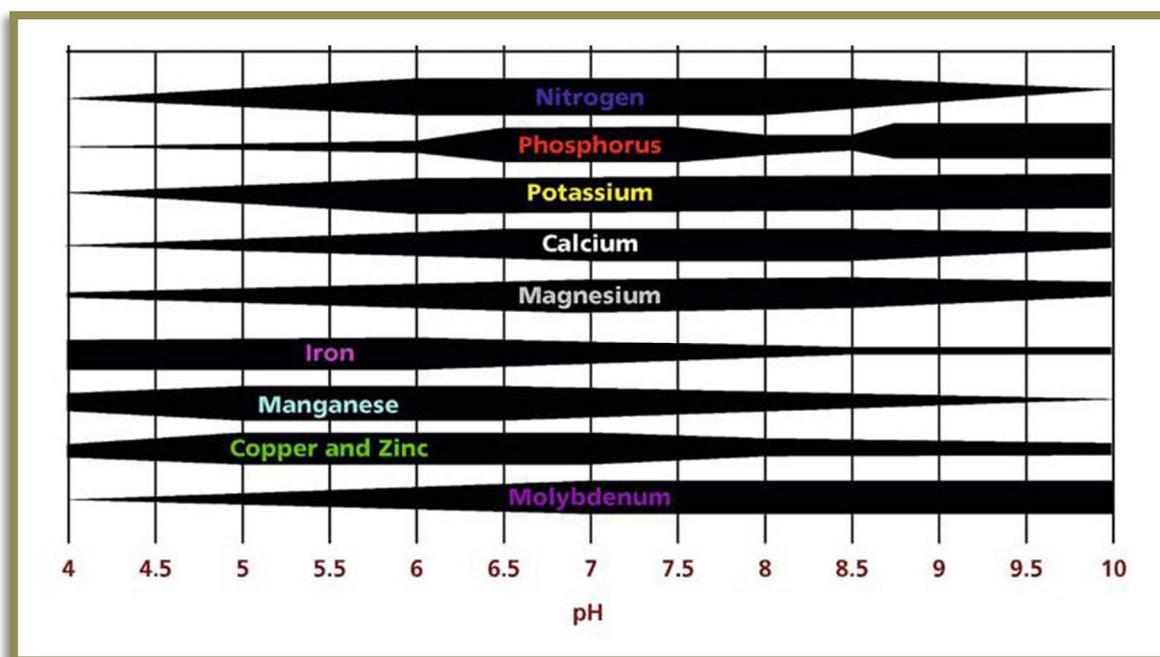


Figura 1.5. Influencia del pH sobre la biodisponibilidad de los nutrientes minerales.

I. 1. 5. TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA MEJORA DE LA FERTILIDAD DE LOS SUELOS ÁCIDOS

Para la corrección habitual de este problema se realiza la aplicación de diversos productos denominados enmiendas calizas, como tales son considerados todos los materiales de origen calcáreo y sus derivados, como óxidos e hidróxidos de calcio, carbonato cálcico (caliza) y cálcico-magnésico (dolomitas), sulfato cálcico hidratado (yeso), margas, cretas, silicatos de calcio o magnesio, y algunos residuos industriales ricos en calcio (cenizas de cementeras, residuos dolomíticos), conchas de algunos bivalvos y espumas de azucarería.

La incorporación de enmiendas calizas provoca un incremento del pH del suelo, neutraliza la toxicidad del Al^{3+} (figura 1.6), mejora la actividad microbiológica e incrementa la disponibilidad del nitrógeno (*N*) y del fósforo (*P*), favorece la porosidad, mejora la circulación de agua y aire, etc. También se ha descrito que las enmiendas calizas mejoran el contenido de Ca^{2+} en los suelos, mejorando así la

producción de cultivos, y mejora el desarrollo radicular en el suelo y en el subsuelo debido a la neutralización del Al^{3+} (Sousa y Lobato 1996, Bernier y Alfaro 2006, Lanyon et al 2004).

Hay que tener en cuenta tres factores muy importantes (Rice 1999, Olego et al. 2012):

- La adición de enmiendas calizas generalmente mejora la estructura del suelo, especialmente en suelos arcillosos, y en combinación con el fósforo (P), puede producir mayor aumento de los rendimientos que el aporte de caliza sola.
- Los niveles tóxicos de aluminio soluble e intercambiable, pueden ser casi eliminados por el aumento del pH a valores comprendidos entre 5,2 – 6,5 tras la aplicación de enmiendas calizas. Los efectos beneficiosos del aumento del pH de valores 5,2 a 6,5 son probablemente debidos al incremento de la actividad biológica, lo que aumenta la mineralización de la materia orgánica, disponibilidad del nitrógeno (N), y las concentraciones de las bases de cambio calcio (Ca), magnesio (Mg) y el micronutriente molibdeno (Mo), que solo se encuentra disponible a pH básicos.
- La adición de elevadas cantidades de enmienda caliza (con aumento del pH > 6,5), puede requerir el aporte adicional de nutrientes como el hierro (Fe), zinc (Zn), cobre (Cu), manganeso (Mn) y fósforo (P), que se harán menos disponibles para las plantas a esos valores de pH, haciendo además incrementar el coste de la corrección del problema de la acidez del suelo.

Las enmiendas calizas aportan $CaCO_3$ que se hidroliza en presencia de agua y de temperatura adecuada descomponiéndose en iones de Ca^{2+} , iones HCO_3^- e iones OH^- , que reaccionarán en el suelo como muestra la figura 1.6, precipitando finalmente $Al(OH)_3$, y quedando así neutralizado el efecto tóxico del Al^{3+} (Bernier y Alfaro 2006).

A la hora de aportar enmiendas para la corrección de los suelos hay que tener en cuenta qué criterio seguir (Porta Casanellas et al. 1999), un enfoque clásico como es el **intervalo óptimo de pH** (5,6 – 7,0 para *Vitis sp.*), el **valor crítico de pH**, que expresa el valor máximo de pH al que hay que llegar con una enmienda para que el rendimiento de un cultivo sea máximo, considerados los restantes factores en su óptimo. O el **método del aluminio** (Kamprath 1970), que recomienda añadir únicamente el suficiente carbonato cálcico para eliminar el Al^{3+} de las sedes de intercambio.

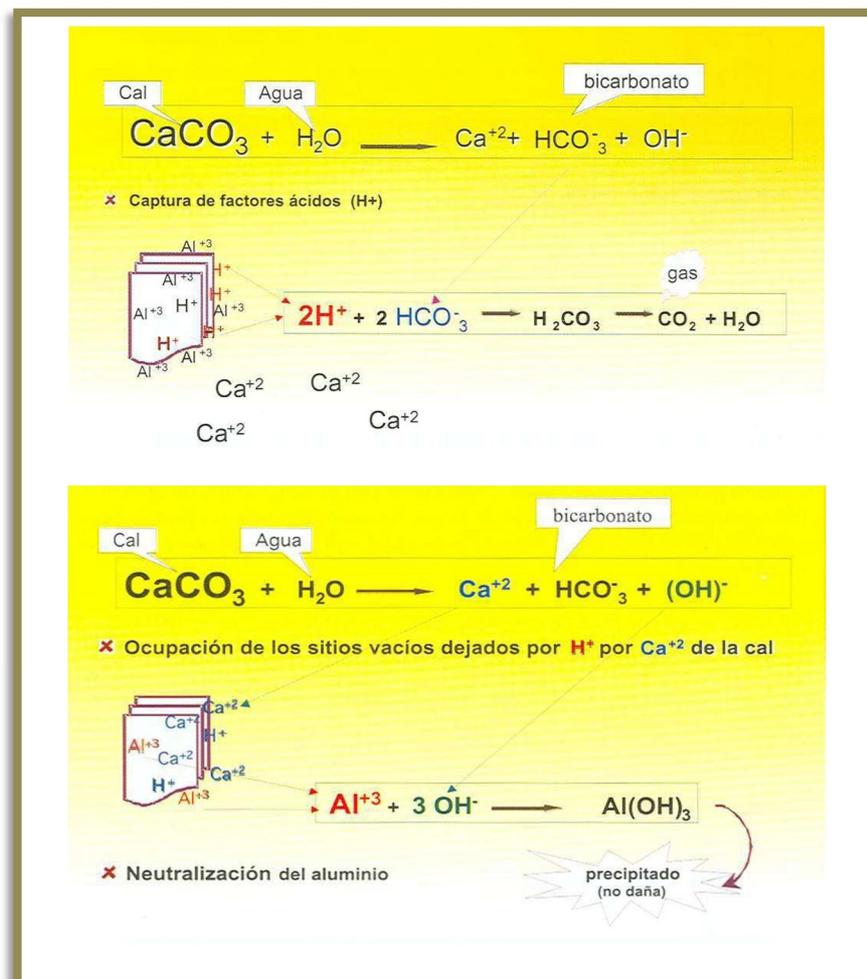


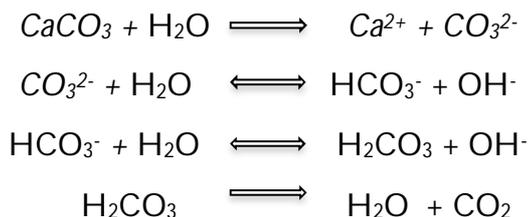
Figura 1.6. Reacciones del CaCO_3 en el suelo.

La efectividad de las enmiendas depende de la calidad de las mismas (composición química) y de su grado de fineza (tamaño de las partículas), porque el grado de reacción depende de la superficie del área en contacto con el suelo (Rice 1999), de su contenido en humedad (Alfaro y Bernier 2008) y además también va a depender de la dosis aplicada, y de la forma y época y eficacia de la aplicación (Pinilla Quezada 2001).

I. 1. 5. 1. MATERIALES EMPLEADOS

Los materiales más comúnmente empleados son el carbonato de calcio (CaCO_3), carbonato doble de calcio y magnesio [$\text{Ca}(\text{Mg})\text{CO}_3$], el óxido de calcio (CaO), y el hidróxido de calcio [$(\text{CaOH})_2$].

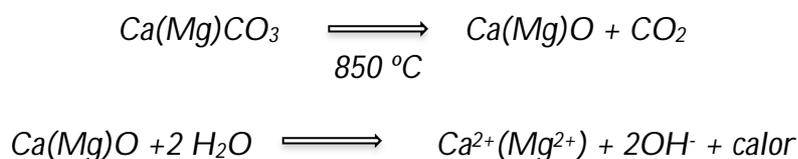
- **Reacción del carbonato de calcio.** Es el producto que más se utiliza para corregir la acidez de los suelos y se obtiene por la molienda de rocas calcáreas cuyo principal constituyente químico es el CaCO_3 . Su acción neutralizante sigue la siguiente reacción:



En estas reacciones resulta fundamental la presencia de agua en cada paso, y como resultado de la hidrólisis del carbonato de calcio se producen tres efectos favorables: incremento del pH, incremento del contenido de calcio y disminución del aluminio de cambio.

La reacción de hidrólisis de un carbonato doble de calcio y magnesio sigue los mismos pasos anteriores, generándose a la vez un aumento en el contenido de magnesio del suelo. Según la presencia de magnesio en los materiales encalantes empleados como enmiendas, éstos se clasifican en :

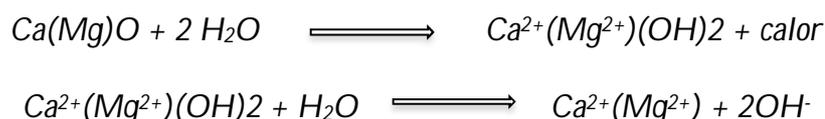
- Calcáreo con un contenido en $\text{MgO} < 5\%$.
 - Calcáreo magnesiano, con un contenido en MgO entre el 5,1 - 12%.
 - Calcáreo dolomítico, con un contenido en $\text{MgO} > 12\%$.
- **Reacción del óxido de calcio.** Se prepara calcinando los carbonatos los cuales se descomponen siguiendo la siguiente reacción:



El óxido de calcio preparado de esta manera reacciona con gran rapidez produciéndose el efecto corrector en forma muy rápida. Sin embargo su uso no está muy difundido por tratarse de una sustancia cáustica y de difícil manejo. El calor generado puede dañar las plantas, las semillas e incluso a los microorganismos. Para evitar estos daños, el óxido de calcio precisa ser aplicado con cierta antelación, y la única dificultad

que se puede encontrar en el suelo es que el agua absorbida pueda producir gránulos endurecidos al recubrirse con una capa de CaCO_3 , retardando la reacción.

- **Reacción del hidróxido de calcio.** Se denomina cal apagada y se obtiene según la siguiente reacción:



En este caso la acción neutralizante es inmediata, por la disolución del hidróxido, y es más manejable que el óxido, por ser químicamente menos activo.

I. 1. 5. 2. TOLERANCIA DEL CULTIVO DE LA VID AL ALUMINIO

Las recomendaciones del encalado para suelos ácidos basadas en la neutralización del aluminio, han sido usadas desde mediados del siglo XIX. Los cultivos varían en su tolerancia al aluminio aunque para la mayoría de ellos no se ha realizado este estudio de tolerancia, por eso en general se hace referencia al porcentaje de saturación de la capacidad de intercambio del catión efectivo del aluminio dentro del complejo de la solución del suelo. De este modo es necesario aplicar solo una cantidad de material encalante suficiente para disminuir el porcentaje de saturación del aluminio a niveles que no afecten a la calidad o a la producción (Cochrane et al. 1980).

Para estimar la cantidad de material encalante necesaria, Cochrane et al., desarrollaron la siguiente ecuación:

$$\text{mequivalentes Ca/100 g suelo que requiere encalado} =$$

$$1,5 \times [\text{Al} - \text{RAS} (\text{Al} + \text{Ca} + \text{Mg}) / 100]$$

Siendo RAS = Porcentaje de saturación de Al requerido.

Los valores de todos los elementos que intervienen en la ecuación junto con el aluminio se expresan en mequivalentes/100 g suelo sin encalar.

I. 1. 5. 3. VALORES DE NEUTRALIZACIÓN

El valor de neutralización (VN) del material corrector está dado por la cantidad de ácido que es capaz de neutralizar, el cual dependerá de su composición química y grado de pureza. El carbonato de calcio puro se considera como patrón de referencia, siendo su poder de neutralización del 100%. De este modo el valor de neutralización se expresa como “**porcentaje equivalente en carbonato de calcio**”. El peso equivalente del CaCO_3 es 50 (PM/2) y el del MgCO_3 es 42 (PM/2). Por lo tanto 42 g de MgCO_3 neutralizan la misma cantidad de ácido que 50 g de CaCO_3 , de ahí que el porcentaje equivalente en carbonato de calcio del carbonato de magnesio puro sea 119%. De acuerdo a este procedimiento en la tabla I.1. se muestran los valores de neutralización de las principales especies químicas presentes en los diversos materiales correctores que se suelen emplear (Pinilla Quezada 2001).

Tabla I.1. Valor de neutralización de las especies químicas de los materiales correctores de la acidez del suelo.

Denominación	Especies Químicas	Valor de Neutralización (VN) %	kg equivalentes a 1000 kg de CaCO_3
Carbonato de calcio	CaCO_3	100	1000
Carbonato de magnesio	MgCO_3	119	840
Óxido de calcio	CaO	179	560
Óxido de magnesio	MgO	248	400
Hidróxido de calcio	Ca(OH)_2	135	740
Hidróxido de magnesio	Mg(OH)_2	172	580
Silicato de calcio	CaSiO_3	86	1160
Silicato de magnesio	MgSiO_3	100	1000

Por convención, los niveles de calcio y magnesio de un material encalante, son expresados respectivamente como % CaO y MgO .

La eficiencia de los materiales encalantes va a depender del tamaño de partícula como se ha señalado anteriormente, debido a que la velocidad de reacción está directamente relacionada con el área superficial de contacto de la partícula con el suelo. Cuanto menor sea el diámetro, mayor va a ser su velocidad de reacción. De este modo se tiene en cuenta la “**eficiencia relativa**” (ER), que tiene en cuenta el grado de molienda de los materiales encalantes empleados como se muestra en la tabla I.2 (Pinilla Quezada 2001).

Tabla I.2. Eficiencia relativa de las diferentes fracciones granulométricas de los materiales encalantes.

Tamaño(mm)	Nº malla ASTM*	Eficiencia relativa (%)
> 2	> 10	0
0,84 – 2,00	10 – 20	20
0,30 – 0,84	20 – 50	60
< 0,30	< 50	100

*ASTM: American Society for Testing Materials.

Así el **poder relativo de neutralización total** (PRNT) de un material calcáreo va a depender de su valor de neutralización (VN), el cual está estrechamente relacionado con su composición química y con su eficiencia relativa (ER) que depende del tamaño de la partícula del material.

$$\text{PRNT} = \frac{\text{VN} \times \text{ER}}{100}$$

También se ha de tener en cuenta el porcentaje de humedad que contiene el material encalante:

$$\text{Factor Humedad} = \frac{(100 - \%H)}{100}$$

Así, teniendo en cuenta todo lo expuesto, la cantidad final a aplicar en un suelo se calcularía del siguiente modo:

$$\text{Cantidad a aplicar} = \frac{\text{Dosis recomendada} \times 100}{\text{PRNT}}$$

I. 2. LA PLANTA: VITIS VINIFERA L. cv. MENCÍA

La variedad Mencía, fue introducida en España después de la crisis filoxérica (Huetz de Lempis 1967, Ministerio de Fomento 1911), no es por lo tanto autóctona de nuestro país. Procede originariamente de Burdeos y se introdujo en la Península a través del camino jacobeo, asentándose en algunas zonas del noroeste peninsular como Valdeorras, Ribeiro y El Bierzo (Peñín y Díez 1997).

Se le atribuía el sinónimo de cepa del Medoc o Cabernet (Fernández Crespo 1897), y se aseguraba que había sido introducida en la provincia de Lugo en 1884, que era una variedad de gran producción, de uva dulce, fina, jugosa y aromática y resistente a las enfermedades criptogámicas.

En los estudios llevados a cabo sobre la variedad Mencía, se ha observado que presenta calidad para la elaboración de vinos, tanto desde el punto de vista sensorial como en su composición volátil (Cortés et al. 2008).

Hay que decir que existe una gran variabilidad intravarietal, sobre todo en lo referente a diversos caracteres relacionados con el racimo, fertilidad, incluso graduación alcohólica y también en algunos caracteres de hoja (Martínez et al. 2005).

I. 2. 1. DESCRIPCIÓN AMPELOGRÁFICA (Salazar y López 2006).

Sinonimias: Negra brava.

Racimos: De pequeño tamaño, de compacidad media, con uvas uniformes en tamaño y color, con pedúnculo de tamaño medio y poco lignificado.

Uvas: Son bayas de pequeño tamaño, de forma elíptico-acuminada, de difícil desprendimiento de su pedicelo, con epidermis negro azulada muy oscura y con mucha pruina, con cicatriz estilar muy poco marcada. Hollejo grueso. Pulpa no pigmentada, de consistencia media sin llegar a ser dura, jugosa.

Cepas: De mediano vigor y porte tendente a la vertical. Es un cultivar de brotación precoz y maduración de media estación. Poco productivas.

Sumidades: Abiertas, con muy baja pigmentación antociánica y baja densidad de pelos tumbados que son muy largos, con ocreas marrones, apergaminadas, muy pequeñas. Con yemas cónicas.

Pámpanos: Verdes tanto en nudos como en entrenudos y con muy baja densidad de pelos tumbados. De sección circular ligeramente aplanada. Tras el agostamiento da sarmientos con la superficie muy estriada y de color marrón claro, manteniendo los nudos verdes. Poco ramificados. Con nudos muy marcados.

Hojas jóvenes: De muy baja intensidad antociánica y también con muy baja densidad de pelos tumbados aunque estos son visibles en peciolo y en el envés en los nervios y entre estos en las primeras hojas expandidas. Envés glabro y brillante al ir creciendo.

Hojas adultas: De tamaño medio a grande, con cinco lóbulos poco definidos pero con clara forma pentagonal.



Figura 1.7. Hoja del cv. Mencía.

Seno peciolar en "V" semiabierto con algún diente en el mismo, este seno peciolar puede ser, ocasionalmente, muy abierto.

Con senos foliares inferiores muy poco profundos y casi inexistentes y senos foliares superiores marcados pero poco profundos y estrechos, con lóbulos superpuestos.

El haz verde muy oscuro, liso sin abullonado y con perfil alabeado, sin pigmentación en los nervios.

Con envés lampiño, nervios muy claros y sin pigmentar. Pecíolo del mismo tamaño que el nervio central, sin pigmentación ni vellosidad. Con dientes estrechos y alargados, mucronados y con lados rectilíneos convexos.

Características agronómicas: Cultivar de mediano vigor y poco productivo, con brotación precoz y buena maduración. Muy sensible al *oidio* y al *mildiu*, sensible a las enfermedades de madera y de mediana sensibilidad a la *botritis*. Poco afectada por ácaros.

Sus mostos son muy afrutados y aromáticos, no tiene mucha intensidad colorante pero puede dar color intenso en maduraciones avanzadas y con regulación de la producción. Posee un buen contenido en azúcar y el mosto es de acidez elevada. Muy adecuada para vinos jóvenes.

I. 3. LA BAYA

La baya (figura 1.8) constituye la materia prima para la elaboración del vino. De ella se obtiene el mosto y se extraen los compuestos que formarán parte del vino, dotándole de sus características organolépticas primarias (color, sabor, cuerpo) que pueden ser “esculpidas” por las manos expertas del enólogo a lo largo del proceso de elaboración y de la crianza.

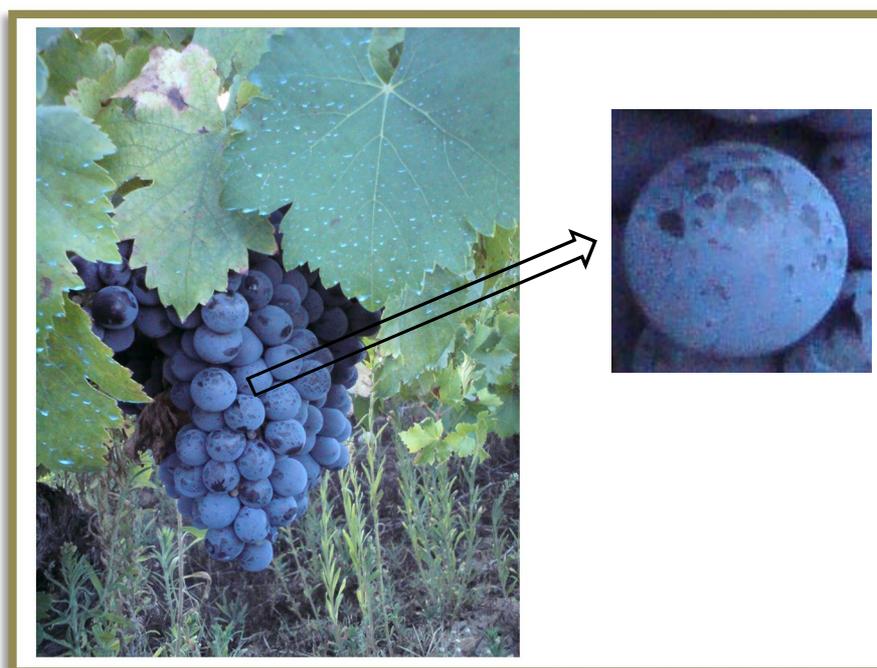


Figura 1.8. Imagen de un racimo de variedad Mencía y detalle de una baya.

En la baya se encuentran los azúcares que serán transformados por las levaduras en etanol y en glicerol durante la fermentación, ácidos como el tartárico y el málico posteriormente transformado en ácido láctico. En las partes sólidas de la baya (hollejo y semillas) nos encontramos con los compuestos que le conferirán al vino las cualidades diferenciadoras entre unos y otros. De entre ellos los más importantes son los compuestos fenólicos responsables del color, astringencia, amargor, cuerpo y aroma del vino (representados principalmente por los antocianos y los taninos), y finalmente, pero no menos importantes, compuestos aromáticos y sus precursores (terpenoles, isoprenoides, etc.).

I. 3. 1. LOS COMPUESTOS FENÓLICOS DE LA UVA

Los compuestos fenólicos, desde el punto de vista químico, se caracterizan por un núcleo bencénico que lleva uno o varios grupos hidroxilo. Dichos compuestos incluyen también a sus derivados (ésteres, metil ésteres, glicósidos, etc.), que resultan de las sustituciones de la estructura base y algunos de sus isómeros.

Estos tienen una gran importancia en enología, ya que intervienen de manera fundamental en la calidad de los vinos. Son el origen del color, de la astringencia, y aportan también olor y sabor, además modulan el retrogusto, la persistencia y el cuerpo de los vinos (Díaz-Plaza Martín-Lorente et al 2000, Valls et al. 2000, Catania y Avagnina 2008, González San José 2005). Además en la actualidad, cada vez son más estudiados sus beneficios sobre la salud, tanto en la prevención de enfermedades cardiovasculares como en la de ciertos procesos tumorales (Frémont 2000).

Se clasifican según se detalla a continuación (Monagas et al. 2005):

- No flavonoides:

- **Ácidos fenólicos:** Mayoritariamente en la pulpa.

*Ácidos benzoicos:

(Ác. Gálico, Ác. p-Hidroxibenzoico, Ác. Protocatéquico,
Ác. Siríngico, Ác. Vainíllico, Ác. Salicílico, Ác. Gentísico)

*Ácidos hidroxicinámicos:

(Ác. p-cumárico, Ác. Cafeico, Ác. Ferúlico, Ác. Fertárico,
Ác. Caftárico)

- **Estilbenos** (Resveratrol)

- **Flavonoides**: Mayoritariamente en hollejos, semillas y raspón.
 - **Flavonoles**: (Kampferol, Quercetol, Miricetol, Isoramnetol)
 - **Flavanoles** o flavanos-3-oles o 3-flavanoles (**TANINOS**): (Catequina, Galocatequina, Epicatequina, Epigallocatequina)
 - **Antocianidoles** o antocianidinas (**ANTOCIANOS**): (Cianidina, Peonidina, Petunidina, Delfinidina, Malvidina)

I. 3. 1. 1. NO FLAVONOIDES

Los compuestos no flavonoides incluyen a los ácidos fenólicos (o ácidos fenoles) figura I.6, que se dividen a su vez en ácidos benzoicos (C6-C1) y ácidos hidroxicinámicos (o ácidos cinámicos), portadores de una cadena lateral insaturada (C6-C3), y también se incluyen dentro de este grupo a otros derivados fenólicos como los estilbenos.

I. 3. 1. 1. a. ÁCIDOS FENÓLICOS

Los ácidos fenólicos (figura 1.9) son principalmente ácidos hidroxicinámicos, y se encuentran en las vacuolas de las células del hollejo y de la pulpa. La forma natural es la *trans* pero los isómeros *cis* también están presentes aunque en baja concentración. Se han identificado en pequeñas cantidades en forma libre, pero están principalmente esterificados, en particular con el ácido tartárico (Ribéreau-Gayon et al. 2006b). También se combinan con los antocianos monoglucósidos para formar antocianos acilados.

De los ácidos benzoicos el principal es el ácido gálico, que es la base para la formación de los galotaninos y aporta amargor a los vinos.

Los ácidos fenólicos son incoloros en soluciones alcohólicas diluidas, pero pueden volverse amarillos debido a la oxidación. Organolépticamente no tienen sabor ni olor, pero son precursores de fenoles volátiles producidos por la acción de ciertos microorganismos (levaduras del género *Brettanomyces*), dando aromas animales, ahumados y tostados.

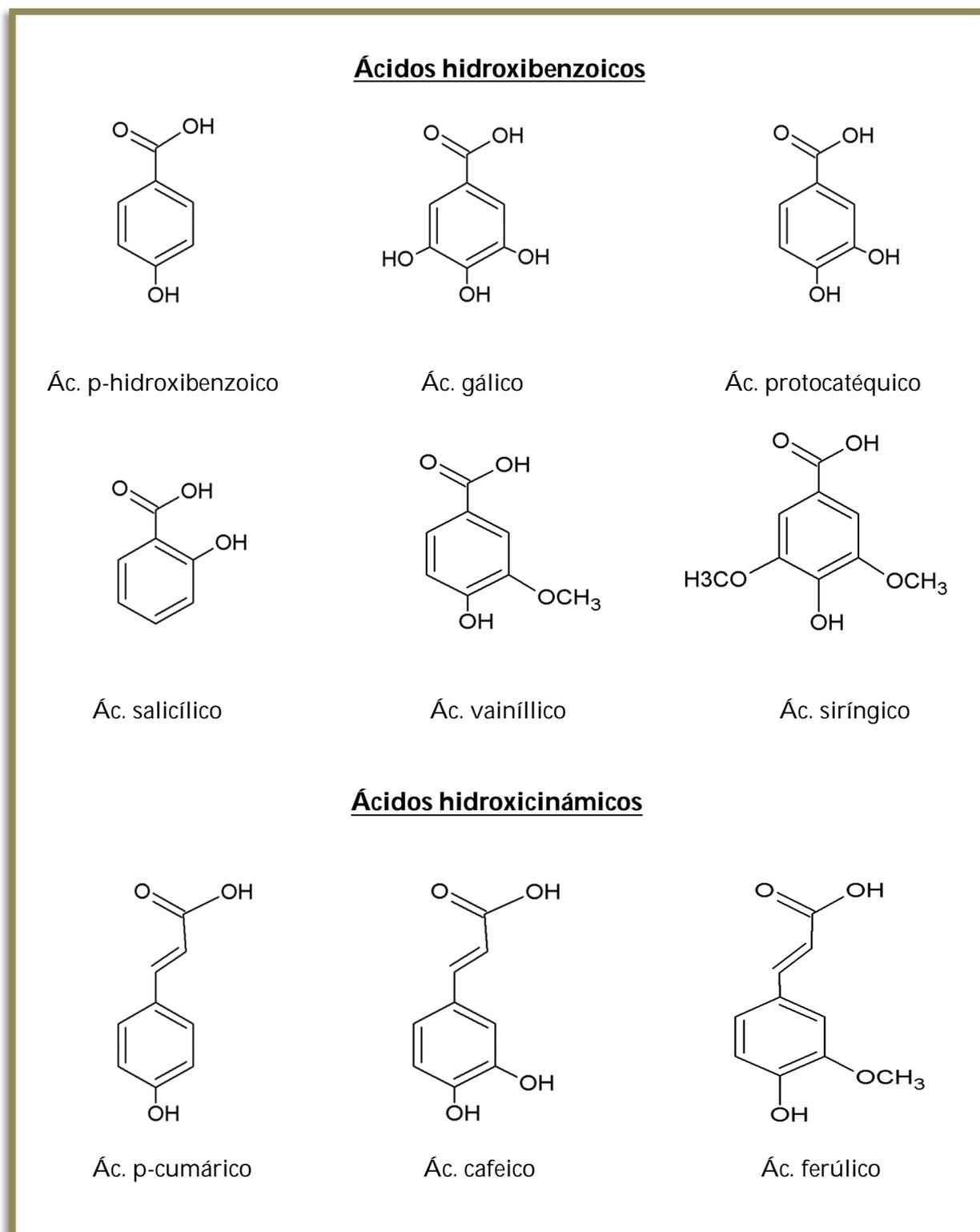


Figura 1.9. Ácidos fenólicos.

I. 3. 1. 1. b. ESTILBENOS

Dentro de los estilbenos destaca el resveratrol (figura 1.10) bajo forma *trans* y su derivado glucosilado. Presente en el hollejo y no se ha encontrado en las semillas. Se piensa que se producen en la vid en respuesta a ataques fúngicos o irradiación UV (Langcake y Pryce 1976, Langcake 1981).

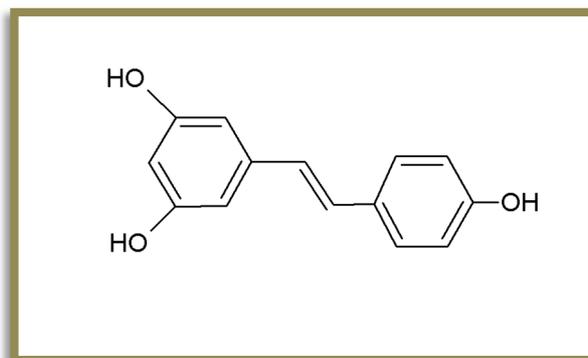


Figura 1.10. Resveratrol (3,5,4'-trihidroxiestilbeno)

I. 3. 1. 2. FLAVONOIDES

Los compuestos flavonoides son pigmentos más o menos intensamente amarillos que se caracterizan por un esqueleto de base de 15 átomos de carbono (C6-C3-C6) de tipo 2-fenil benzopirona (figura 1.11).

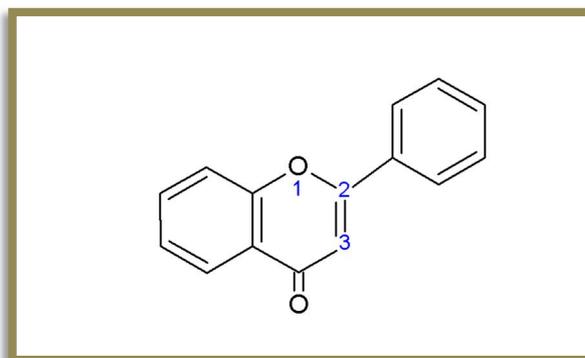


Figura 1.11. 2-fenil benzopirona

Esta gran familia se divide en varias subclases que se diferencian por el grado de oxidación de su núcleo pirano. Se encuentran en los hollejos de las uvas tintas y blancas.

I. 3. 1. 2. a. FLAVONOLES

Aquí encontramos a los flavonoles (figura 1.12), o flavonoides en sentido estricto, principalmente representados por el kaempferol, quercetol, miricetol e isoramnetol.

Los flavonoles se encuentran únicamente en los hollejos bajo forma de glicósidos en posición 3. Se han observado grandes diferencias de composición entre las variedades tintas y blancas, pero en la riqueza global no se distinguen. Aportan amargor.

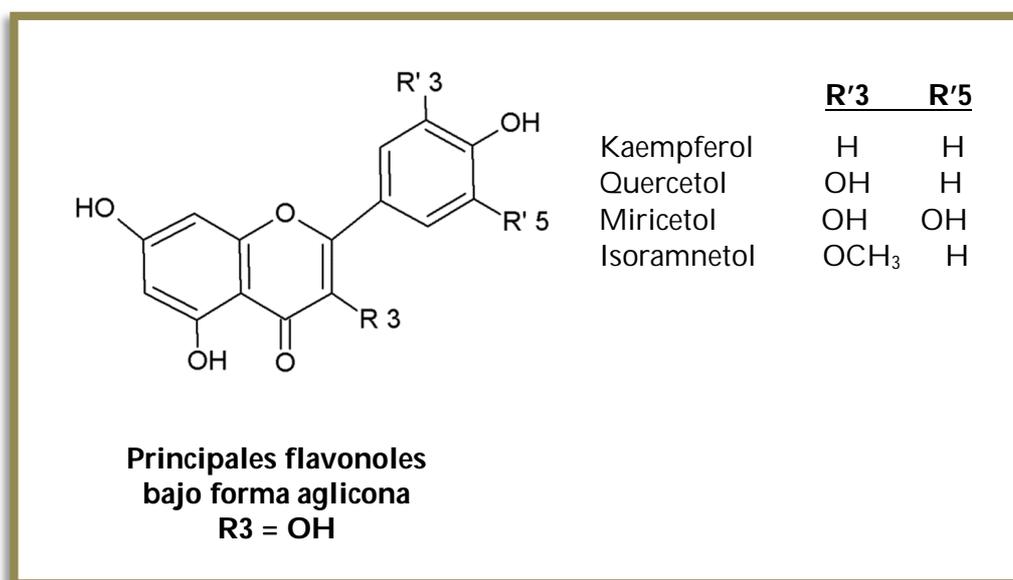


Figura 1.12. Principales flavonoles.

I. 3. 1. 2. b. FLAVANOLES, PROCIANIDINAS Y TANINOS

Aunque no son necesariamente sinónimos, son compuestos de la misma familia (Peña Neira 2006b). Los taninos naturales de la uva y del vino son principalmente procianidinas. Su estructura se basa en polímeros más o menos complejos de los flava-3-oles o 3-flavonoles. Los flavanoles o flavan-3-oles o 3-flavonoles, es decir, los taninos (figura 1.13), son compuestos monoméricos que están formados por dos anillos bencénicos unidos por un heterociclo oxigenado saturado. Los más abundantes son la (+) catequina y la (-) epicatequina, así como los derivados de la epigalocatequina. Al calentar los polímeros de (+) catequina y (-) epicatequina en un medio ácido, liberan carbocationes inestables que son convertidos en productos de condensación, principalmente cianidina, lo que explica por qué son conocidos como procianidinas (Ribéreau-Gayon et al. 2006b).

Existen taninos hidrolizables que incluyen galotaninos y elagitaninos que liberan ácido gálico y elágico respectivamente, tras hidrólisis ácida. También existen taninos condensados, que son grandes macromoléculas formadas por la polimerización de subunidades de flavan-3-ol, así como por (+) catequina, (-) epicatequina, (-) epigalocatequina y epicatequina-3-O-galato (Herderich y Smith 2005).

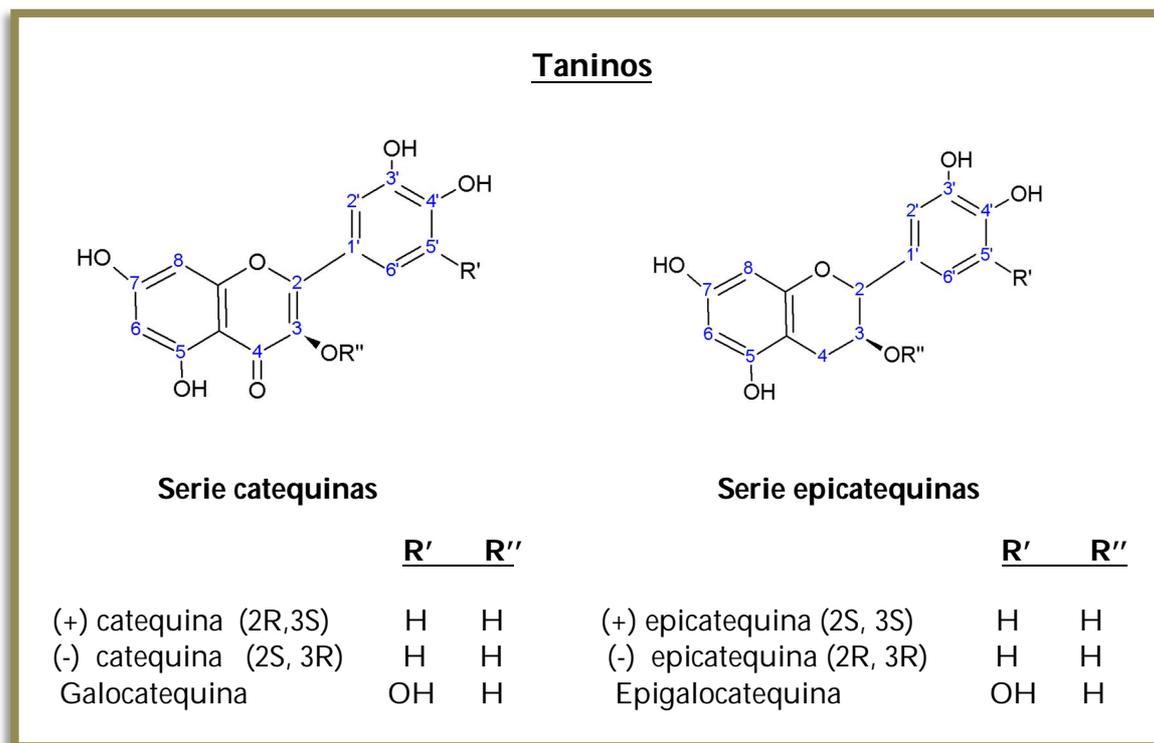


Figura 1.13. Taninos.

Están presentes en la uva en estado de monómeros y bajo formas más o menos polimerizadas que constituyen los taninos catéquicos. En la uva se localizan principalmente en las semillas, aunque también se han encontrado trazas de monómeros y dímeros en la pulpa. Estudios recientes han puesto de manifiesto la presencia de grupos de taninos en las vacuolas de ciertas células del hollejo. Dichas células son particularmente numerosas en las capas externas del hipodermo y se presentan de forma rara cerca de la pulpa. Además se han detectado taninos ligados a los polisacáridos de la pared celular en los hollejos. Los contenidos globales, al igual que los grados medios de polimerización y las proporciones de las diferentes unidades constitutivas varían de un cultivar a otro y según las condiciones del cultivo. El porcentaje de los mismos en las semillas está ligado exclusivamente a las condiciones climáticas y pedológicas (Saint-Cricq de Gaulejac et al. 1999b).

Son responsables en parte del color amarillo y del gusto amargo, de la astringencia y del cuerpo del vino (Gawel 1998, Peña Neira 2006b, Conde et al. 2007). A bajo peso molecular son ásperos, pero se vuelven astringentes a peso molecular moderado. Al aumentar más su peso molecular pasan a suaves y vuelven a muy astringentes a peso molecular superior a 10.000 (Brossaud et al. 2001). Además, como se ha dicho, pueden estar unidos al ácido gálico (taninos galoidados), y a mayor presencia de ácido gálico en las estructuras de los taninos, mayor amargor y astringencia presentan los taninos (Peña Neira 2006b).

Es importante, en enología, su condensación con los antocianos, dando lugar al fenómeno de copigmentación (Hermosín Gutiérrez 2007), que se da en condiciones de oxigenación, produciéndose evoluciones cromáticas en función del pH y del tipo de antociano, así como una estabilización del color. Así, cabe destacar los fenómenos de polimerización y copolimerización entre taninos, copolimerización con antocianos y con polisacáridos de las levaduras, de las bacterias o de la madera de la barrica, lo que provoca una disminución de la astringencia.

I. 3. 1. 2. c. ANTOCIANIDOLES O ANTOCIANOS

Los antocianidoles o antocianidinas, más conocidos como antocianos (figura 1.14.), poseen una estructura con dos anillos bencénicos unidos por un heterociclo oxigenado, insaturado y catiónico, denominado ion flavilium o flavilio. Bajo la forma heterosídica se denominan antocianinas, bastantes más estables que la forma aglicona o antocianidinas. Se esterifican también con distintos ácidos (ácido acético, p-cumárico, cafeico y pirúvico), Fulcrand et al. (1998).

Se distinguen cinco tipos de antocianidinas que difieren en el número de hidroxilos (OH) y grupos metilos (OCH₃) en el anillo B.

Se localizan en el hollejo y en las tres o cuatro primeras capas celulares del hipodermo, contribuyen en gran medida al color de las especies tintas. También se encuentran en la pulpa de las especies tintoreras (*Vitis vinifera* L. cv. Alicante).

El contenido y composición en antocianos en la uva varían enormemente en función de la especie y de la variedad. Los niveles relativos de antocianos pueden variar en función de la temperatura, de las condiciones de insolación, del terreno y del aporte hídrico (Guerra et al. 2008, Gil y Yuste 2003).

Aportan al vino colores rojos, violetas y azules, en función del pH (efecto batocrómico), pero esta propiedad se atenúa a medida que se polimerizan y aumenta el peso molecular.

Se polimerizan y copolimerizan (gran importancia con taninos de diverso grado de condensación y con intervención de oxígeno o de etanal) estabilizando y manteniendo así el color a lo largo del tiempo.

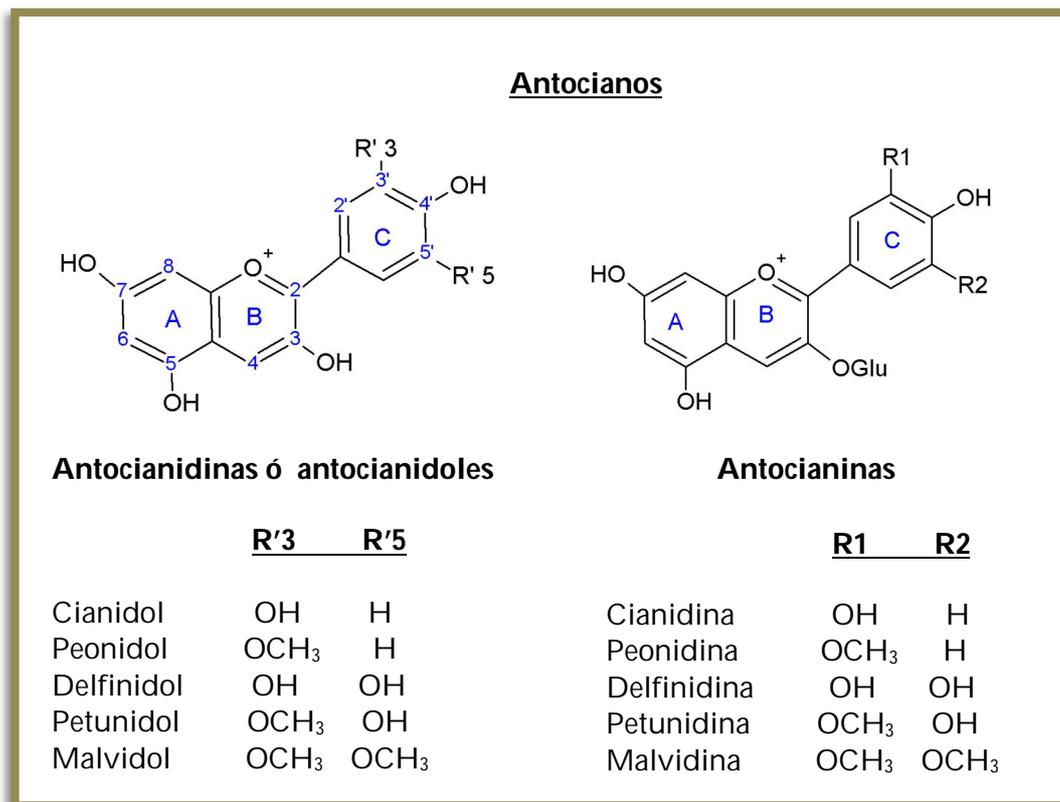


Figura 1.14. Antocianos.

I. 3. 2. COMPOSICIÓN FENÓLICA DE LA UVA

Existen múltiples factores que influyen en la composición fenólica de la uva los cuales se describen a continuación y se resumen en la figura 1.15. (Bautista Ortín 2006, De Toda Fernández 2002, Hidalgo Togores 2006, Treuter 2010).

I. 3. 2. 1. FACTORES EDAFOCLIMÁTICOS

- **El clima**, es el resultado de las condiciones atmosféricas anuales donde se asienta el viñedo. En general, la vid en los climas cálidos produce vendimias ricas en azúcares y compuestos fenólicos y pobres en acidez, mientras que sucede lo contrario en climas fríos (Bergqvist et al. 2001).

La evolución del contenido en antocianos de las uvas está fuertemente influenciado por las condiciones climáticas, y la diferencia entre diferentes años en una variedad es mayor que la diferencia entre diferentes variedades en el mismo año (Cacho et al. 1992). De igual modo ocurre en las procianidinas (Rodríguez Montealegre et al. 2006). Aunque también se ha observado que el mismo cultivar plantado en dos regiones diferentes con climas distintos va a producir vinos con diferente contenido en compuestos fenólicos en la misma añada (Jiang et al. 2011).

La elección del cultivar en función de las características climáticas de la zona de cultivo es una cuestión de gran importancia de cara a obtener vendimias bien maduras y equilibradas.

- **La temperatura**, es uno de los factores más importantes. Temperaturas bajas ocasionan una reducción de los niveles polifenólicos en las uvas, al igual que ocurre con las temperaturas muy altas (Nicholas et al. 2011, Haselgrove et al. 2000), ya que la síntesis de estos compuestos se inhibe por encima de los 35°C. Durante la maduración es necesario para una buena acumulación de compuestos fenólicos, la existencia de alternancia de temperaturas altas y bajas entre el día y la noche, favoreciendo la acumulación de antocianos y taninos (Cohen et al. 2008, Cohen et al. 2012, Nicholas et al. 2011).

Se ha observado que existe una mayor actividad de la enzima fenilalanina-amonioliase (PAL) y en particular de la enzima UFGT (UDP-glucosa-flavonoide 3-O-glucosiltransferasa) durante las bajas temperaturas nocturnas que coincide con una mayor expresión del gen UFGT (Mori et al. 2005).

- **La iluminación**, es necesaria para la activación del enzima PAL que regulan la síntesis de los compuestos fenólicos en la uva, aunque parece que tiene más influencia a nivel microclimático, es decir, en función de la exposición de la vegetación (sistema de conducción). Se ha comprobado cómo la exposición de las plantas de vid a los rayos UV provoca una mayor acumulación de flavonoles (Kolb et al. 2003).

- **El suelo**, las características físico-químicas y biológicas, así como la composición y formas de los agregados son factores fundamentales (Kontkanen et al. 2005), ya que aporta nutrientes a las plantas, y también es de gran importancia la elección adecuada del portainjerto más idóneo para cada tipo de suelo. Hay un efecto significativo de la añada y del tipo de suelo sobre la concentración de antocianos (Van Leeuwen et al. 2004).

Se ha visto que el suelo proporciona una parte del efecto "terroir" y que este actúa en gran medida sobre el flujo del carbono en diferentes ramas de la ruta del metabolismo de los flavonoides en las uvas, determinando en última instancia el perfil fenólico de los vinos de las diferentes regiones (Li et al. 2011).

Se ha puesto de manifiesto que la acción de los iones Ca^{2+} y Mn^{2+} aseguran el funcionamiento de las enzimas PAL, CoA-ligasas y metiltransferasas (Engelsma 1972, Kutsuki et al. 1982), por lo que una adecuada concentración de estos iones es un requisito para el adecuado funcionamiento de las enzimas que participan en las rutas de síntesis de estos compuestos.

Se conoce que la deficiencia de boro en plantas de vid conlleva a una mayor acumulación de compuestos fenólicos lo cual está relacionado con la activación de la ruta de la pentosa fosfato en esta situación (Shkolnik 1984). En estudios in vitro con callos de vid, se ha observado que al incrementarse la concentración de B en el medio de 0 a 600 μ M, se producía un descenso de las catequinas y de las proantocianidinas del 30%, mientras que cuando al mismo medio se le adicionaba $AlCl_3$, la concentración de flavanoles aumentaba un 25% debido al estrés que produce el aluminio (Feucht et al. 1999).

También se ha comprobado que suelos con mayor fertilidad y capacidad de retención de agua, producían vinos significativamente con menor intensidad de color, tono, polifenoles totales y compuestos hidroxicinámicos (De Andrés et al. 2007). Así mismo se ha visto que las características más importantes del suelo son su profundidad y su capacidad de almacenamiento de agua, mucho más que su composición química (Rankine et al. 1971).

I. 3. 2. 2. FACTORES VARIETALES

- **Cultivar de uva, clon y portainjerto**, determinan en gran medida la composición en compuestos fenólicos de la uva, y por tanto del vino (Ortega et al. 2008, Pérez Lamela et al. 2007). En primer lugar, por el tamaño del grano, que condiciona la proporción de los hollejos y las semillas respecto al volumen del mosto. Las variedades de grano pequeño presentan una mayor relación superficie/volumen y por tanto una mayor superficie de intercambio. Además cada cultivar presenta una capacidad potencial diferente para sintetizar compuestos fenólicos (Cliff et al. 2007, Fanzone et al. 2012, Guerrero et al. 2009).

Únicamente se podrá garantizar una concentración adecuada de compuestos fenólicos eligiendo aquellos cultivares que posean la capacidad de acumular, en las condiciones edafoclimáticas particulares de la zona, la necesaria concentración de antocianos y taninos. También son de importancia el tipo de clon y de portainjerto, ya que van a influir en el vigor y la productividad y por tanto en la concentración de compuestos fenólicos en la uva y en la calidad del vino (Vivas de Gaulejac et al. 2001).

Algún trabajo pone de manifiesto la dependencia de la concentración de resveratrol con el tipo de la variedad y la añada (Avar et al. 2007).

- **Edad del viñedo**, en general, a medida que la viña alcanza edades más avanzadas, la calidad de las uvas aumenta debido a que se produce un equilibrio a lo largo de los años, entre los medios de producción de la vid y su cosecha, haciendo que la maduración se optimice (Hidalgo Togores 2006). Los factores que van a influir son el potente sistema radicular, el mayor volumen de madera vieja y el proceso de formación para el año siguiente (la poda), todo ello hace que se produzca un menor número de racimos y de menor tamaño, beneficiando la calidad y composición de los mismos. Algunos estudios han demostrado una mejor calidad de los taninos, tanto en su estructura como en su estabilidad (Zufferey y Maigre 2008).

I. 3. 2. 3. FACTORES CULTURALES

- **Conducción del viñedo y densidad de plantación**, condicionan la fisiología de la planta. Estos factores influyen especialmente sobre el vigor y sobre la acumulación de compuestos fenólicos de la vid (González Neves et al. 2003b).

- **Poda y operaciones en verde**, la poda equilibra la producción del viñedo con el potencial del medio vitícola (suelo, clima y microclima), así como con las fluctuaciones anuales de los factores variables (iluminación, temperatura y humedad). La influencia del sistema de poda sobre la composición fenólica se basa en la disposición de los racimos en la cepa, y su consecuente exposición solar, y en la producción de la misma, que queda determinada por el número de yemas.

Son muchos los autores que han señalado el efecto positivo de la exposición a la radiación solar sobre el contenido en antocianos y fenoles. Parece, además, que es más importante la exposición de los racimos que la de las hojas (Smart et al. 1988, Crippen y Morrison 1986, Rojas-Lara y Morrison 1989).

Otras operaciones en verde como el aclareo de frutos (Peña Neira et al. 2007), despunte, supresión de las extremidades de los pámpanos en crecimiento y el desfoliado de las hojas más viejas, consiguen modificar la relación superficie foliar/uva para favorecer la maduración de las uvas e incrementar la acumulación de compuestos fenólicos (Ferrer y González Neves 2002, González Neves y Ferrer 2008, Sternad et al. 2011).

- **Fertilización**, (el abonado mineral), se utiliza en raras ocasiones en el cultivo de la vid, ya que los suelos pobres en nutrientes esenciales suelen dar cosechas de buena calidad y se ha visto que la incorporación de abonos inorgánicos, suele ir en detrimento de la acumulación de los compuestos fenólicos en las uvas (Delgado et al. 2004). En ocasiones se hace necesario una corrección mediante tratamientos del suelo para restituir los elementos nutricionales extraídos por las cosechas en función de las necesidades de las cepas en las diferentes etapas del ciclo vegetativo y de sus capacidades de absorción.

También se han empleado tratamientos con elicitores, agentes estimulantes y activadores de plantas. Uno de ellos ha sido el empleo de etanol en solución al 5% en spray sobre las bayas en el momento del envero, en el cv. Cabernet Sauvignon, lo cual produjo un aumento de tres veces el contenido en antocianos (El-Kereamy 2002), esta respuesta se correlacionó con la activación de la expresión del gen UFGT.

Del mismo modo se ha utilizado el activador de plantas benzoditiazol (ácido benzo-(1,2,3)-tiadiazol-7-carbotioico S-metil éster(BTH)), sobre el cv. Merlot en forma de spray sobre las bayas al final del envero, resultando un incremento del doble en la concentración de antocianos en los hollejos (Fumagalli 2006).

- **Riego**, el principal propósito del mismo es reducir el estrés hídrico en las plantas e incrementar la producción. Pero el riego realizado en las plantaciones de vid para vinificación influye indirectamente en la calidad de la cosecha a través de su influencia en el crecimiento vegetativo y por tanto en el microclima de los racimos, en el metabolismo del fruto y en la producción.

Diversos estudios han demostrado que cierto grado de estrés hídrico en la vid conduce al aumento de los compuestos fenólicos en los hollejos de las uvas (Zsófi et al. 2009-2010), y de la concentración de polifenoles totales, flavan-3-oles y taninos en las semillas (Chacón et al. 2009).

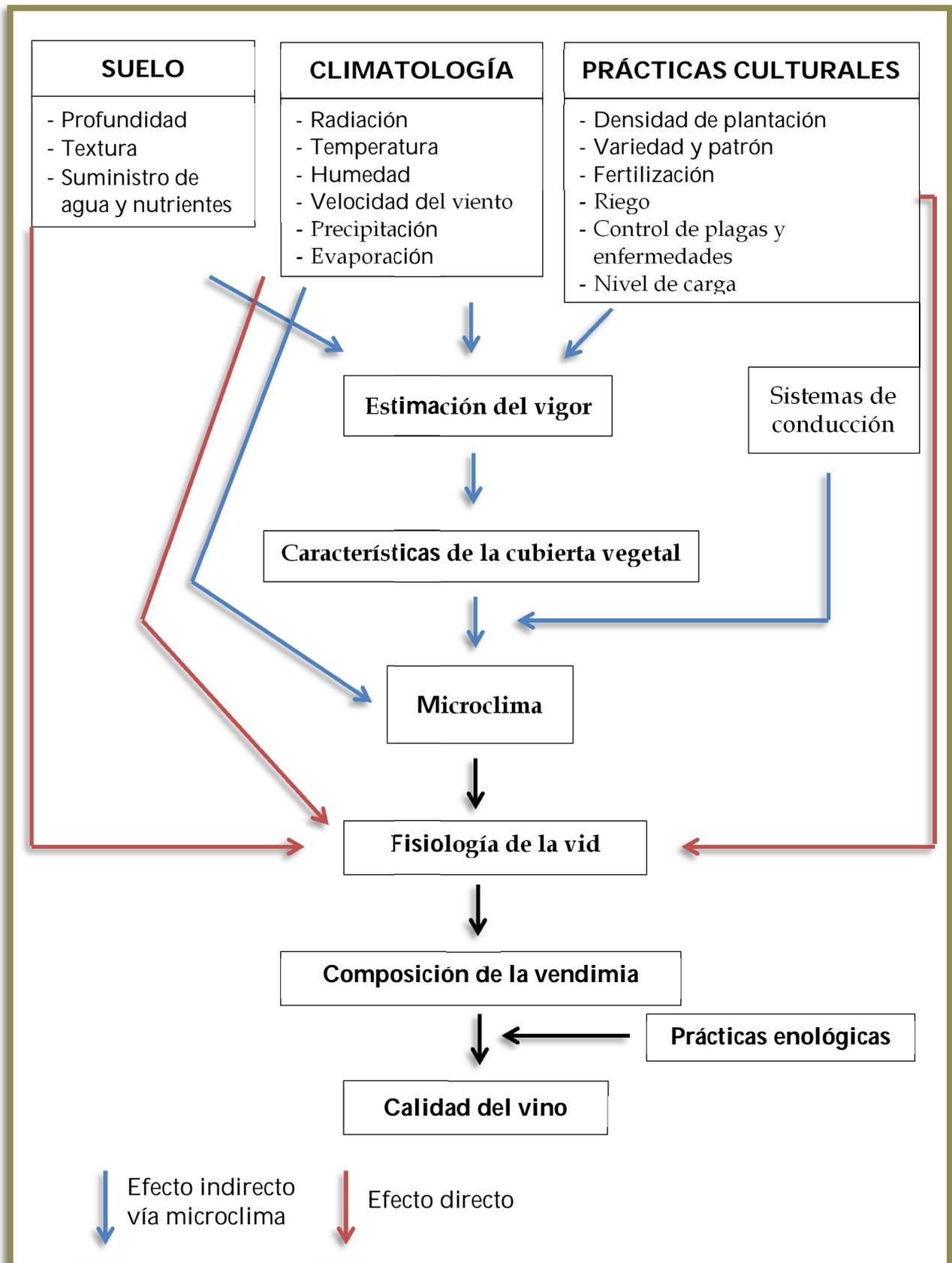


Figura 1.15. Factores que influyen en la composición fenólica y su relación entre ellos.

Se ha observado que en años con déficit hídrico, el perfil de los compuestos flavonoides aumenta a favor de los flavonoles (Piretti 1980). También en un estudio sobre el cv. Tempranillo, se mostró que la mayor concentración de antocianos se produjo bajo condiciones hídricas óptimas (Esteban 2001).

I. 3. 3. BIOSÍNTESIS DE COMPUESTOS FENÓLICOS EN LA UVA

Los compuestos fenólicos son productos secundarios del catabolismo de los azúcares. Sus rutas biosintéticas están presentes y parcialmente activas al comenzar el desarrollo de la uva. Proceden de la condensación de la eritrosa 4-fosfato con el ácido fosfoenolpirúvico. Esta ruta expuesta en la figura 1.16 (Conn 1986), es conocida como la ruta del ácido shikímico, y conduce a la formación de ácidos benzoico y cinámico, así como a aminoácidos aromáticos (fenilalanina y tirosina).

La condensación de una molécula de ácido cinámico con un anillo bencénico formado por la condensación de tres moléculas de acetil coenzima A (ciclo de Krebs), produce una serie de moléculas, los flavonoides. Estas moléculas poseen dos anillos bencénicos unidos por tres átomos de carbono, a menudo a través de un heterociclo oxigenado. Por medio de diversas transformaciones (hidroxilación, metoxilación, esterificación y glucosidificación) se obtienen los diferentes compuestos fenólicos (Ribéreau-Gayon et al. 2006a).

En estas rutas metabólicas, la PAL, es la enzima que elimina el radical NH_3 , desvía la fenilalanina de la síntesis de proteínas (metabolismo primario) hacia la producción de ácido trans-cinámico y otros compuestos fenólicos.

Dicha enzima se localiza en la uva en las células epidérmicas y en las semillas. Su actividad máxima en las semillas ocurre durante la fase de crecimiento herbáceo, y luego decrece tras el envero, para ser mínima en la maduración. Su actividad en los hollejos es muy elevada al comienzo del desarrollo, luego decrece hasta el envero. Existe una relación directa entre su actividad y la intensidad del color de las uvas.

La chalcona sintetasa es la primera enzima específica de la ruta sintética de los flavonoides (condensación de los dos anillos), su actividad aumenta enormemente al comienzo del envero y después desciende rápidamente.

Las rutas biosintéticas están activas al comienzo del desarrollo de la uva. Por lo tanto, la concentración total de los compuestos fenólicos continúa aumentando durante este periodo. El rápido incremento en la concentración de taninos al

comienzo del desarrollo, es seguido por una lenta acumulación durante la maduración. La biosíntesis puede entonces ser menos activa que el incremento de volumen de la uva.

Los taninos procianidínicos, derivados de la polimerización del flavanol, consiguen una concentración máxima en las semillas antes del envero. Luego descienden fuertemente a valores inferiores y relativamente más estables cuando las semillas maduran. En el envero, la concentración de taninos en los hollejos es relativamente alta.

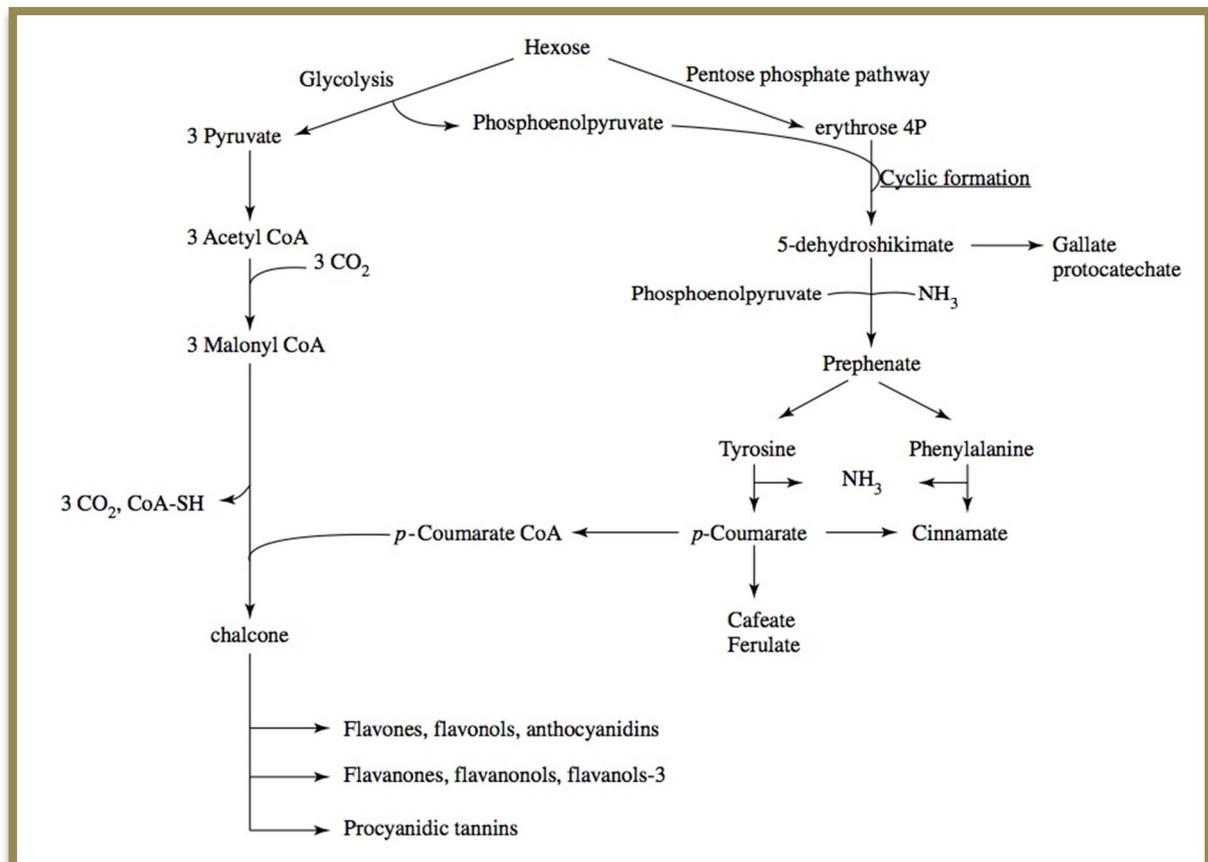


Figura 1.16. Ruta biosintética de los compuestos fenólicos.

En las variedades tintas, los antocianos comienzan a acumularse en los hollejos alrededor de dos semanas antes de que el color comience a ser visible. Su concentración aumenta durante la maduración, pero como los taninos, alcanzan un máximo y generalmente disminuyen antes del fin de la maduración. La aparición de los antocianos está ligada a la acumulación de azúcares en la uva, pero no se ha establecido todavía una relación directa. Diversos parámetros como la luz del sol, incrementan la velocidad de acumulación de los antocianos sin afectar la concentración de azúcar de los hollejos.

I. 3. 4. LOCALIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS FENÓLICOS

Los antocianos se localizan en las vacuolas de los hollejos, salvo en el caso de especies tintoreras que también se localizan en la pulpa (figuras 1.17. y 18). Durante la maduración, hay un aumento de la cantidad de espacio ocupado por el hollejo en detrimento de la pulpa. Las células más próximas a la pulpa son más pigmentadas que las más próximas a la epidermis (Ribéreau-Gayon et al. 2006b).

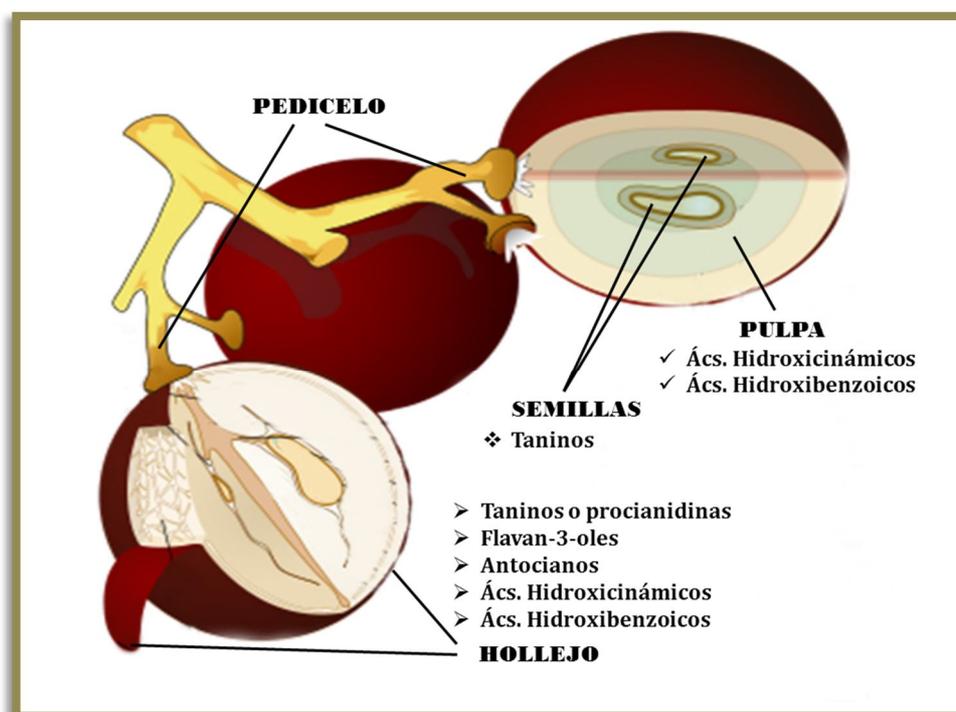


Figura 1. 17. Localización de los compuestos fenólicos en la uva.

En la uva se diferencia entre los taninos de los hollejos y los de las semillas (figura 1.17), aunque también se han encontrado trazas de monómeros y dímeros en la pulpa (P), Ricardo da Silva et al. (1991). En las semillas se sitúan en las envolturas externa e interna para proteger al embrión. En los hollejos se han localizado hasta tres tipos de taninos (figura 1.18):

- Taninos en forma libre localizados en vacuolas (vacuola tánica VT), formando grupos densos en las células entre la epidermis (E) y la hipodermis (HP) y granulaciones difusas en las células internas del mesocarpio.
- Taninos fuertemente ligados a la membrana proteofosfolipídica.
- Taninos ligados a los polisacáridos de la pared celular (Joutei et al. 1994).

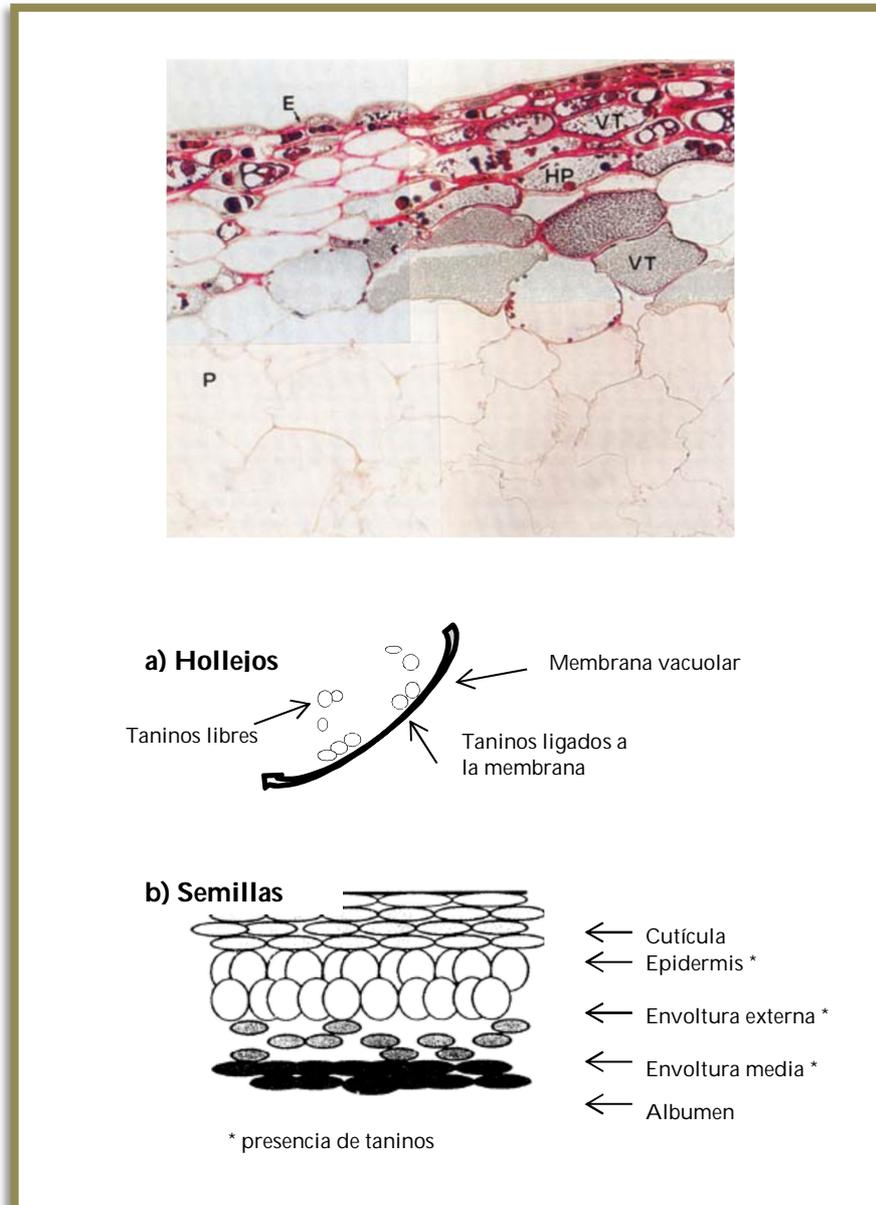


Figura 1.18. Localización de los taninos en la uva.

Los taninos de los hollejos se diferencian de los de las semillas por la presencia de prodelphinidinas, mayor grado de polimerización y menor porcentaje de subunidades galoidadas. La distribución de estas moléculas es perfectamente consistente con sus propiedades antifúngicas. Los hollejos además también contienen ácidos fenólicos y flavanoles en las células vacuolares. Los ácidos fenólicos son los principales compuestos fenólicos presentes en la pulpa, como se puede observar en la figura 1.17 (Saint-Cricq de Gaulejac et al. 1999a, Peña Neira 2006a).

I. 3. 5. EVOLUCIÓN DE LOS COMPUESTOS FENÓLICOS

En el proceso de maduración de la uva desde el envero hasta que esta se completa, los compuestos fenólicos incrementan su concentración en los hollejos. Los antocianos comienzan a acumularse en los hollejos aproximadamente dos semanas antes de la aparición del color, se manifiestan en el envero y se acumulan a lo largo de la etapa, alcanzando el máximo en el momento en que esta se completa (Ribéreau-Gayon et al. 2006a). Después disminuyen si la uva no es recogida y sufre sobremaduración. La acumulación de antocianos y los valores máximos varían ampliamente según las condiciones medio-ambientales y climáticas. Dependiendo de las características anteriores, la concentración máxima de los compuestos fenólicos puede coincidir con la realción máxima de concentración de azúcares/acidez total, pero también puede darse antes, después o no darse. Las condiciones más determinantes son las climáticas (Ribéreau-Gayon et al. 2006b). Parece existir un efecto sinérgico entre algunos azúcares (sucrosa) y el ácido abscísico (ABA) con la acumulación de antocianos en uvas (Pirie y Mullins 1980).

La concentración de taninos en los hollejos también se incrementa de manera análoga a la de los antocianos, aunque es mayor que la de estos en el momento del envero. Su incremento se da de manera más lenta, llegando a alcanzar el máximo días después que los antocianos, por lo que su evolución y el máximo alcanzado no siempre coinciden en ambos tipos de compuestos como se aprecia en la figura 1.19 (Glories 1986).

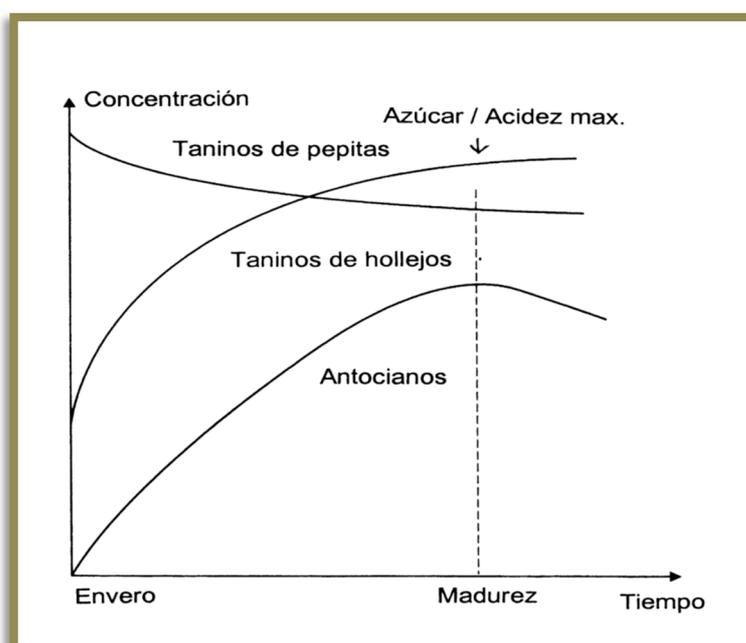


Figura 1.19. Evolución de los compuestos fenólicos durante la maduración.

La concentración de taninos de las semillas, generalmente disminuye tras el envero hasta la maduración, y a la vez que se incrementa su grado de polimerización (Ribéreau-Gayon et al. 2006a). Su disminución se dará en mayor o menor medida en función de las condiciones de maduración, y aparentemente está relacionada con la acumulación de antocianos en los hollejos (Darné 1988). Aunque a veces el descenso de la concentración ocurre en etapas tempranas, antes del envero, y la concentración se mantiene más o menos constante durante la fase de maduración.

El descenso en la concentración de los taninos de las semillas también varía de una variedad a otra. Se ha visto que una abundante pero no excesiva humedad, así como una adecuada fertilidad dan como resultado un incremento en la concentración de taninos (Weston 2005).

Los taninos de las semillas son proantocianidinas de bajo grado de polimerización, aunque este se incrementa algo desde el envero hasta la maduración, dando sensaciones de acidez y astringencia.

Por su parte, los taninos de los hollejos tienen estructuras complejas y mayor grado de polimerización, lo que les da unas sensaciones de tipo más suaves, carnosas y grasas en la boca.

I. 3. 6. MADUREZ FENÓLICA

La madurez de la uva es un fenómeno complejo, que hasta el momento ha estado definido por características químicas.

La **madurez tecnológica** o madurez de la pulpa corresponde al estado en el cual la acumulación de azúcares es máxima, la acidez es baja, y la relación azúcares/acidez es elevada.

La **madurez fenólica** o madurez pelicular se alcanza cuando el potencial de antocianos es máximo, las paredes celulares están suficientemente degradadas para permitir una buena extracción de los antocianos y la contribución de los taninos de las semillas a la concentración total de taninos disminuye (Saint-Cricq de Gaulejac et al. 1999a,b).

El problema es que habitualmente no se suelen producir al mismo tiempo, la consecución de ambas madureces, siendo posterior la madurez fenólica, con lo que el

momento óptimo de vendimia ha de decidirse llegando a una solución de compromiso, en función del tipo de vino que se va a elaborar.

I. 4. EL VINO

El vino es la bebida obtenida de la uva (especie *Vitis vinifera*) mediante la fermentación alcohólica de su mosto o zumo. La fermentación se produce por la acción metabólica de levaduras que transforman los azúcares de la uva en alcohol etílico y gas en forma de dióxido de carbono.

El vino está compuesto principalmente por agua y alcohol etílico (12-15% en volumen) y en estos dos compuestos mayoritarios se encuentran disueltos todos los demás que le confieren sus cualidades y características organolépticas.

Los constituyentes principales que posee el vino son (Jacobson 2006, Jackson 2008, Ribéreau-Gayon et al. 2006b):

- Ácidos orgánicos (tartárico, málico, láctico formado a partir del anterior en la *fermentación* maloláctica, cítrico, succínico y acético).
- Compuestos fenólicos (antocianos, taninos, resveratrol, etc.)
- Alcoholes (glicerol, eritritol, manitol, arabinol, etc.)
- Ésteres (acetato de etilo, butanoato, hexanoato, etc.)
- Azúcares residuales (pentosas como la arabinosa, ramnosa y xilosa y restos de glucosa y fructosa sin fermentar, en concentraciones inferiores a 2 g/l).
- Aldehídos (acetaldehído, furfural, dienal, aldehídos fenólicos provenientes de la crianza en la barrica como cinamaldehído y vainillina, etc.) y cetonas (diacetilo, acetoína, norisoprenoides, etc.)
- Metales alcalinos, divididos en aniones (fosfato y sulfato principalmente) y cationes (potasio, sodio, manganeso, etc.)
- Otros compuestos aromáticos (lactonas, terpenos y derivados oxigenados, pirazinas, compuestos sulfurados, etc.)
- Compuestos nitrogenados (aminas, amidas, amino ácidos, etc.)

I. 4. 1. FACTORES QUE AFECTAN A LA ESTABILIDAD DEL COLOR

Factores como el pH, el nivel de anhídrido sulfuroso, la temperatura, el nivel de oxígeno, la presencia de etanal o acetaldehído, de ácido glioxídico, y vinil-fenoles, entre otros, afectan la estabilidad y el color presente en los vinos (Peña Neira 2006a).

En los vinos tintos, la cromaticidad se asocia a los antocianos y a los pigmentos que se derivan de ellos (reacciones de copigmentación, condensación y cicloadición).

En el caso de los vinos tintos jóvenes, los fenómenos de copigmentación tienen una especial relevancia (González San José 2005). Esta supone la asociación no covalente en apilamiento vertical de antocianos consigo mismos y con otros fenoles, con ácidos orgánicos, aminoácidos, etc., dando lugar a pigmentos de intenso color generalmente rojo, aunque pueden darse desplazamientos batocrómicos, más frecuentes, o hipsocrómicos.

Los pigmentos que proceden de reacciones de condensación y/o cicloadición, formados durante los procesos de vinificación, parecen ser los máximos responsables de la coloración de los vinos de crianza, ya que son más estables que los pigmentos monoméricos, predominantes en los vinos jóvenes y en las uvas, y además en estos vinos, la mayor estabilidad del color (mayor intensidad y tonos púrpuras, y menor tonalidad) se asocia a mayores concentraciones de pigmentos derivados (Revilla et al. 1999).

El efecto de la copigmentación estabiliza el color de los vinos. A los valores del pH del vino (entre 3 y 4), cerca del 80% de los antocianos se encuentran en forma hidratada incolora, salvo que tenga lugar algún tipo de mecanismo de estabilización del color.

Los antocianos pueden unirse de forma no covalente con otros compuestos fenólicos presentes en el medio, los cuales pueden ser otra molécula de antociano (copigmentación intramolecular) u otra molécula diferente, como los ácidos cinámicos cafeico y ferúlico, que son buenos copigmentos, ya que mantienen más estable el color en el tiempo que otros compuestos (Cacho 2009), flavanoles y flavonoles y sus glicósidos (copigmentación intermolecular). Estos compuestos reciben el nombre de cofactores o copigmentos. El resultado es un aumento de la cantidad de color (efecto hiperocrómico) así como también un cambio de tonalidad hacia el color púrpura y azul (efecto batocrómico).

El incremento en la intensidad y estabilidad del color, resultante de la copigmentación, es debido a un cambio en el equilibrio de la hidratación hacia formas flavilium, que luego son atrapadas por los cofactores, o hacia bases quinónicas en los complejos antociano-copigmento, como se muestra en la figura 1.20, Bautista Ortín (2006). Entre los antocianos y los cofactores se forma una estructura en capas, en número variable de dos a diez. Esto es importante en el rango del pH del vino donde predominan las formas hidratadas de los antocianos, pues la inclusión de los cationes flavilium en los complejos de copigmentación desplaza el equilibrio hacia la formación de más catión flavilium.

La copigmentación influye sobre las reacciones de oxidación, condensación y polimerización de compuestos fenólicos ya que disminuye la cinética de las reacciones que se producen durante el envejecimiento de los vinos. La cinética de las reacciones de oxidación depende de la concentración de compuestos fenólicos en forma libre, no de su concentración en valor absoluto.

Determinados flavonoides son fuertes copigmentos y rápidamente participan en reacciones de copigmentación, lo que hace que la concentración en forma libre de tales compuestos disminuya y de este modo, no estén disponibles para reacciones de oxidación y polimerización.

La evolución de los antocianos en crianza es de destrucción o desaparición y son motivos de inestabilidad la polimerización y copolimerización con oxígeno, la formación de complejos con hierro III, aluminio y estaño, la sensibilidad a *Lacasa* (enzima oxidante producida por el hongo *Botrytis cinerea*), la sensibilidad a la luz y la polimerización y copolimerización con taninos condensados con intervención de aldehídos.

En consecuencia, en barrica y en botella decae el nivel de antocianos pero no el color rojo de los vinos, ya que las condensaciones son coloreadas y más estables. De este modo, el mantenimiento del color de un vino tinto de crianza no depende de la riqueza en antocianos monómeros o ionizados, sino de su proceso de polimerización, fundamentalmente con taninos.

Cada tanino sigue un curso cromático diferente en condensación, así la malvidina tiende al malva por intermediación de la quinona, y la cianidina tiende al rojo por intermediar el catión flavilium. Esto explica las diferentes coloraciones que presentan los distintos vinos elaborados a partir de diferentes variedades.

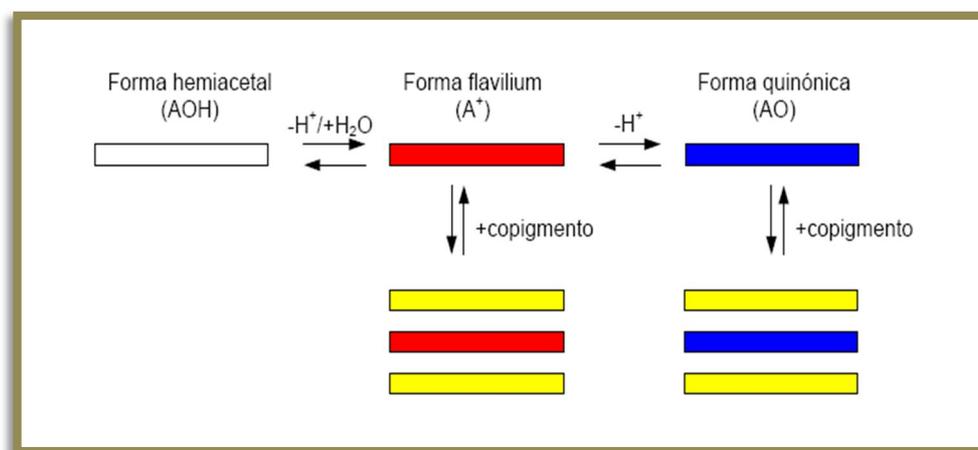


Figura 1. 20. Modelo del efecto de la copigmentación.

Todas las reacciones que tienen lugar entre los distintos compuestos fenólicos en el vino a lo largo de la elaboración y el envejecimiento, condicionan la evolución del color, la astringencia y las características organolépticas del mismo, pero el que predomine un tipo de reacción u otra va a depender de varios factores:

➤ **Relación entre la concentración de antocianos y taninos:** La concentración de estos compuestos en el vino depende, como se ha comentado, de la variedad y madurez de la uva, pero también está muy influenciada por las condiciones de maceración, ya que los antocianos difunden más rápido que los taninos, y por las prácticas de elaboración utilizadas. Una relación adecuada entre antocianos–taninos es de 1 : 4. (Ribéreau-Gayon et al. 2006b, Zamora 2003), lo cual implicará que en función de la composición en dichos compuestos fenólicos en los vinos, se dará lugar a las siguientes situaciones:

- Concentración de antocianos superior a la de taninos: Se da en vinos rosados, tintos con poca maceración o procedentes de variedades poco tánicas. En este caso se darían todos los tipos de reacciones comentadas, pero al haber más cantidad de antocianos que de taninos, los que no se combinan, se oxidarán, evolucionando irreversiblemente hacia fenoles incoloros, produciéndose de esta manera, una importante destrucción del color. La solución, en este caso, sería aportar mayor cantidad de taninos activando las maceraciones o añadiendo taninos exógenos permitidos.
- Concentración equilibrada de antocianos y taninos: Es la situación ideal de equilibrio donde todas las reacciones son igualmente probables. En este caso, una buena elaboración y una correcta crianza podrán

favorecer las reacciones de combinación y por lo tanto la estabilización del color, junto con una disminución de la astringencia.

- Concentración de antocianos inferior a la de taninos: Se da en vinos procedentes de variedades con poco color o de cosechas poco maduras. También se darán todos los tipos de reacciones, pero los taninos que se encuentren en exceso pueden evolucionar hacia una condensación entre ellos, predominando en el vino tonalidades amarillas y un sabor astringente. Esto podría solucionarse eliminando el exceso de taninos mediante clarificación proteica, o bien, compensar la carencia de antocianos mediante el "coupage" con otros vinos que suplan la carencia de antocianos.
- **Levaduras:** Se ha comprobado cómo la cepa de levadura empleada puede afectar al contenido en IPT, antocianos libres y taninos totales de los vinos (Carew et al. 2013).

También ha sido estudiada la composición en piranoantocianos en función de la cepa de levadura empleada, constatándose que unas producen mayor cantidad que otras. Estos compuestos aportan estabilidad al color de los vinos y son importantes en la crianza del mismo (Morata et al. 2007).

- **pH del vino:** Se sabe que en medio ácido los taninos condensados se rompen en sus moléculas constituyentes y dan lugar a la formación posterior de polímeros T-A⁺ y taninos -piranoantociano.

En medios con bajo pH, el etanal forma carbocationes que inicialmente reaccionan con las posiciones negativas de los flavanoles y posteriormente con los antocianos en forma neutra. Esta unión depende del pH del medio, así como de la proporción de los compuestos que se han de unir. Así a pH 3,1 la relación molar de catequina/malvidina se incrementa de 1 a 10 (Ribéreau-Gayon et al. 2006b).

La hidratación de los antocianos también depende del pH, a valores elevados se incrementa el potencial de estos en la participación en reacciones de adición nucleofílicas, frente a los taninos.

- **Presencia de oxígeno:** Todos los pasos de cicloadición necesitan una oxidación previa para obtener el catión flavillium, y también es necesario para las reacciones directas de especies A⁺-T (Fulcrand et al. 2006).

El efecto de la crianza en barrica de roble sobre los compuestos fenólicos se da a través de los fenómenos de extracción de constituyentes hidrolizables de la madera por un medio hidroalcohólico y de la oxidación.

La crianza de los vinos en barrica se caracteriza por una penetración lenta y continua de oxígeno que permite una transformación de los compuestos fenólicos del vino mediante una estabilización del color.

Simultáneamente, aparecen en el vino nuevos compuestos procedentes de la madera. Esto sugiere que los fenómenos de oxidación, aunque limitados por la débil difusión de la madera, permiten una condensación más rápida de los compuestos fenólicos hacia formas más estables.

En cualquier caso, a excepción de los compuestos volátiles, los compuestos fenólicos de la madera parece que están en el vino siendo sus concentraciones demasiado débiles como para ejercer un impacto en el aspecto gustativo (Cheynier et al. 2003, Ruiz Hernández 2002), no así en el carácter aromático, donde sí son de gran importancia y han sido bien estudiados, conociéndose la whisky-lactona (β -metil- γ -octalactona), responsable de los aromas de maderizado y nuez de coco. El furfural (2-furancarboxialdehído), confiere aromas de frutos secos. El guaiacol (o-metoxifenol), con aromas de torrefacción. El eugenol (2-metoxi-4-propeilfenol), que aporta caracteres especiados. La vainillina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído), y el siringaldehído (hidroxi 3,4-dimetoxibenzaldehído), con notas de vainilla (Casassa et al. 2008).

I. 4. 2. EVOLUCIÓN DE LOS COMPUESTOS FENÓLICOS

En el proceso de vinificación de un vino tinto se produce una extracción de diversos componentes de las partes sólidas de las uvas, como se muestra en la figura 1.21 (Ribéreau-Gayon et al. 2006b), que varía según la composición de las mismas y su grado de madurez, y según las técnicas empleadas en la vinificación (Gil y Yuste 2003).

La forma de elaboración de cada enólogo y la tecnología empleada, parecen ser factores más determinantes en la composición fenólica de los vinos que otros factores como la variedad y la añada (Avar et al. 2007).

A su vez, la extracción de los diversos componentes fenólicos durante la maceración es diferente, en función de su solubilidad y su localización en las bayas (González Neves et al. 2003a,b).

Los antocianos (A) son extraídos al principio del encubado, principalmente en la fase acuosa durante la maceración prefermentativa (MpF), y al comienzo de la fermentación alcohólica (AF).

Cuando la concentración de alcohol alcanza cierto nivel, se observa un descenso de las concentraciones de estos compuestos debido a varias causas (Ribéreau-Gayon et al. 2006b):

- Absorción de los mismos en los sólidos del tanque (levaduras, sombrero).
- Modificaciones en su estructura (formación de complejos antocianos-taninos).
- Reacciones de ruptura molecular.

No obstante, la evolución de los porcentajes de cada forma antociánica durante la vinificación parece ser independiente de la variedad. En definitiva, las proporciones finales de estas formas, son alcanzadas muy rápidamente y permanecen casi constantes después del segundo o tercer día de maceración (González Neves et al. 2007).

Al igual que los antocianos, los taninos (T) de los hollejos también se extraen al comienzo del encubado, pero su extracción continúa durante un periodo más largo, debido a la localización de estos en las células de los hollejos.

Los taninos de las semillas son solubilizados cuando la cutícula es disuelta por el etanol que se forma al fermentar el mosto, hacia la mitad de la fermentación alcohólica y su extracción continúa durante la fase de post-fermentación (PfM).

Por lo tanto la intensidad de color (CI) alcanza un máximo al inicio del encubado, y en algunos casos se incrementa después. Durante la primera fase, correspondiente a la extracción de la materia colorante de las uvas, los antocianos están copigmentados en cierto grado con fenoles simples. La intensidad de color puede aumentar de nuevo en la fase de post-fermentación, debido a la formación de nuevos complejos tanino-antociano, así como copigmentos antociano-tanino, si estos compuestos están presentes en las cantidades adecuadas. El alcohol producido en la fermentación rompe estos copigmentos.

El final de la fermentación alcohólica y la maceración post-fermentación, se caracterizan por la modificación en las estructuras de los pigmentos (polimerización de los taninos y la formación de complejos tanino-antociano).

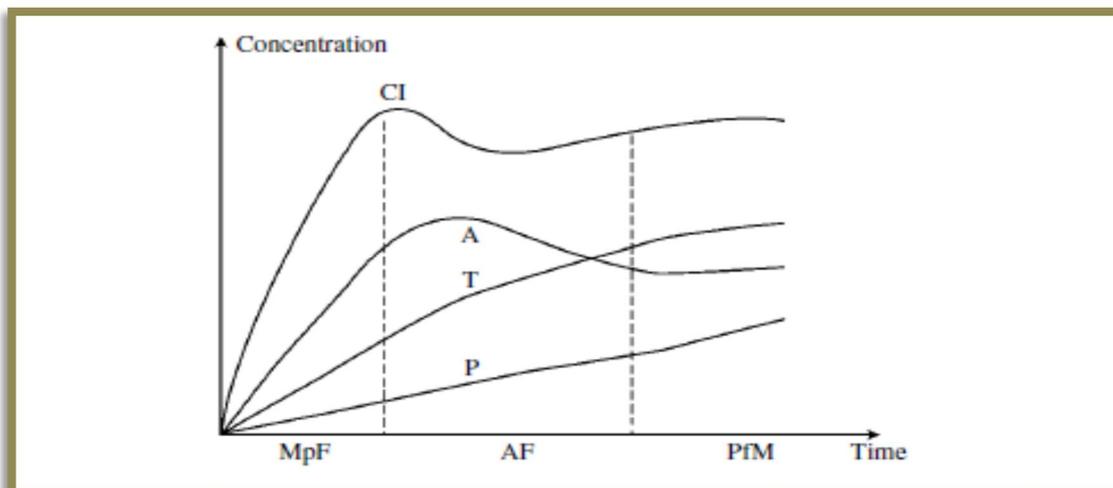


Figura 1.21 Extracción de varios compuestos de las uvas durante la maceración/fermentación.

Durante la crianza del vino en barricas, se producen una serie de fenómenos (Cacho 2009):

- Entrada de aire a través de la madera o de los trasiegos.
- Pérdida de vino y evaporación de componentes volátiles a través de la madera o de los trasiegos.
- Precipitación de diversas sustancias del vino en la barrica.
- Cesión de sustancias contenidas en la madera.
- Formación y degradación de compuestos en los vinos.
- Transformación de compuestos fenólicos en los vinos.
- Adsorción de odorantes por la madera.

En la crianza del vino en barrica, este se transforma ganando complejidad y estabilidad. La madera de roble aporta al vino aromas y compuestos fenólicos que mejorarán su calidad aromática y gustativa. Además la crianza en barrica permite una oxigenación moderada a través de los poros de las duelas de la madera. Este oxígeno es el substrato necesario para que las reacciones de polimerización y combinación de antocianos con procianidinas tengan lugar. De este modo se producirá una estabilización del color y una disminución de la astringencia (Zamora 2007).

A lo largo de la crianza en la barrica se han de tener en cuenta una serie de consideraciones que van a afectar al color, a la estabilidad y a sus características organolépticas, como son:

- El origen de la madera de roble (americano o francés) y su periodo de secado.
- La capacidad de la barrica (220, 500 ó 1000 l).
- La edad de la misma (nueva, primer año, segundo año...).
- El grado de tostado.

De este modo se ha observado que la evolución del color es más rápida en barricas pequeñas (220 litros) y de roble americano nuevas, que en barricas grandes de roble francés y usadas. Así mismo, las características organolépticas también son mejores en los vinos criados en barricas pequeñas de roble americano nuevas (Pérez Prieto et al. 2003).

Por otro lado, se ha observado, que en general, los vinos que inicialmente tienen un elevado contenido en compuestos fenólicos, son capaces de mantener altos niveles de estos compuestos durante su crianza (Revilla y González San José 2003).

Generalmente el envejecimiento de los vinos tintos en barricas nuevas, permite un refuerzo de su color, así como su estabilización bajo formas de combinaciones con los taninos de la uva. De hecho la mayor parte del color después del primer año de envejecimiento, está representado por estas formas estables, que aseguran una longevidad del color en el recipiente definitivo (botellas).

Al contrario que en las barricas, cuando el vino está en el depósito, el aumento de la intensidad colorante es menor, se forman pocas combinaciones tanino-antociano (T-A, 60% frente a un 85% en barricas nuevas) y, en las botellas se observa un desarrollo prematuro de los colores teja.

En barricas de cinco o más años, los resultados se sitúan entre estos dos modos precedentes de envejecimiento (Vivas 1998).

El que en un vino predominen un tipo u otro de reacciones depende de su composición original. Si el vino de partida contiene una concentración de antocianos mucho mayor que la de flavanoles y proantocianidinas, la reacción que predominará será la de degradación de antocianos por oxidación, lo que se manifestará por una

pérdida de color. Por el contrario si la concentración de antocianos es mucho menor que la de flavanoles, la reacción que predominará será la de su polimerización, lo que se traducirá en un aumento de la coloración amarilla a lo largo de la crianza.

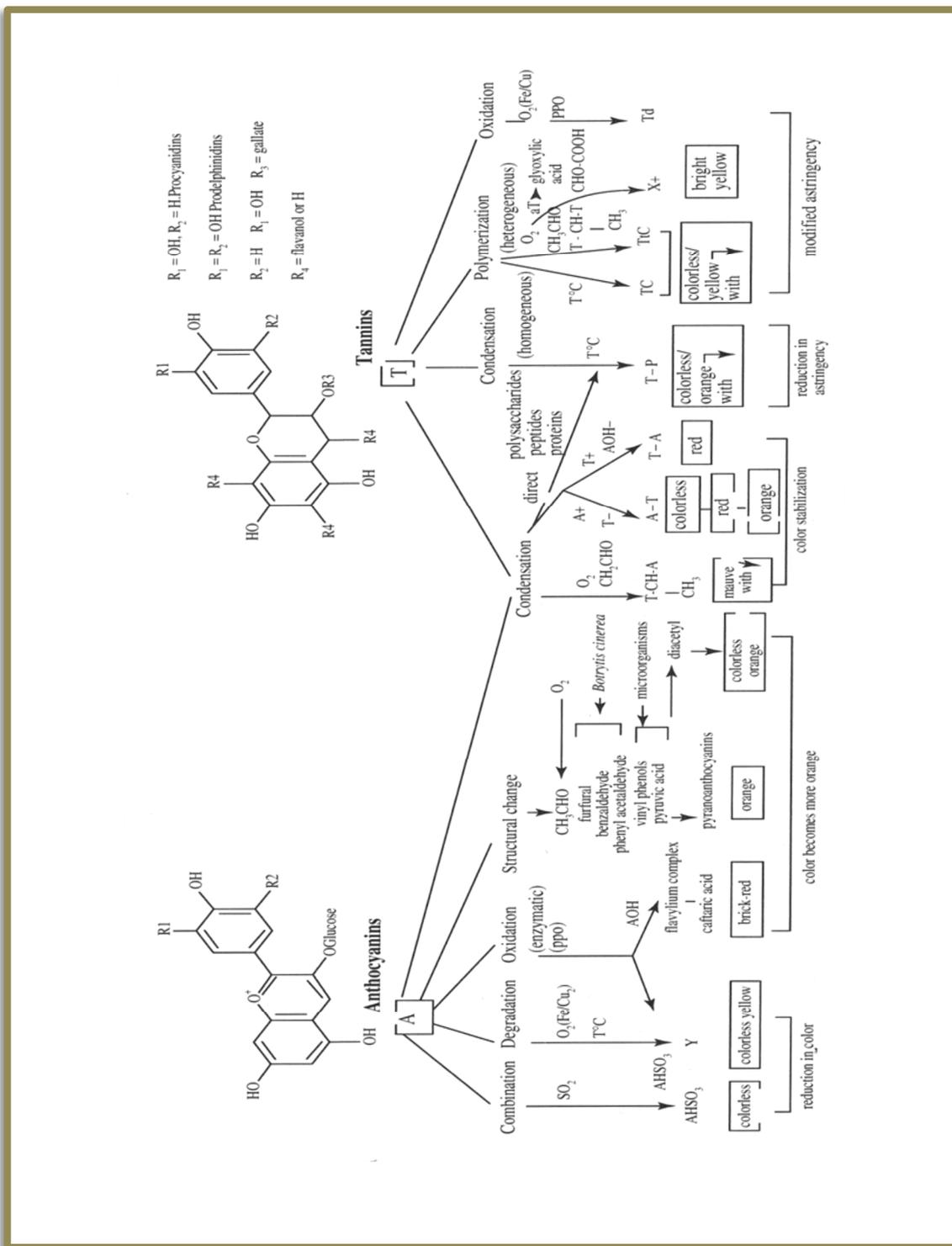


Figura 1.22 Cambios en los compuestos fenólicos (A: antocianos; T: taninos) en los vinos tintos durante su crianza y el impacto que producen dichas reacciones en las características organolépticas.

Sin embargo, si el vino contiene concentraciones de antocianos y flavanoles equivalentes, todas las reacciones serán igualmente probables. En consecuencia una crianza correcta conducirá a un vino de coloración estable y de características organolépticas muy equilibradas (Cacho 2009).

La bodega, por sus características, se comporta como un reactor químico (figura 1.22, Glories 2003 en Ribéreau-Gayon et al. 2006b)) en el que de forma lenta y continuada se va adicionando al vino oxígeno y compuestos fenólicos. Estos, por copigmentación o reacción, evolucionan generando las estructuras o compuestos que acabamos de describir los cuales configuran el color estable del vino criado.

Por otra parte los procesos de polimerización de los compuestos fenólicos bien controlados modificarán las características de astringencia y amargor del vino, dando como resultado un producto más aterciopelado, sedoso y de una permanencia más agradable.

I. 5. EL SUELO Y EL VINO

La influencia del suelo en la calidad de los vinos ha sido esbozada a lo largo de esta introducción y queda patente en la tabla I.3, donde se recogen los efectos que ejercen los distintos parámetros edáficos sobre la calidad del vino (Gómez Miguel 2011).

Es a través del suelo, y en particular de sus propiedades, como inciden los factores fundamentales del medio sobre la vid y sus productos (vendimia y vino). Frecuentemente, el estado nutricional de una determinada zona es de una gran irregularidad, sobre todo, en lo que se refiere a su distribución geográfica; y obviamente, aunque las cantidades de algunos elementos sean importantes, ni el equilibrio de la planta, ni los rendimientos son obligatoriamente elevados ya que por la ley del mínimo se sabe que es suficiente un factor desfavorable o factor limitante para que el suelo se comporte como si fuera pobre en todos los demás elementos (Gómez Miguel 2011).

Tabla I.3. Influencia de los parámetros edáficos en la calidad del vino.

PROPIEDADES		EFFECTOS SOBRE LOS PARÁMETROS DE LA CALIDAD
Perfil	Secuencia de horizontes	Condiciona el desarrollo del sistema radicular de la viña, causa última de una correcta alimentación mineral e hídrica de la planta. El laboreo y otras acciones pretenden adecuar el perfil a esta circunstancia y evitar las posibles limitaciones (Van Huyssteen, 1987): compactaciones, panes, contrastes granulométricos, barreras químicas, capa freática elevada, etc.
	Morfología	
	Profundidad efectiva	En general importante (>80 cm) y sin variaciones: condiciona la distribución del sistema radicular y garantiza la alimentación hídrica y nutricional. Relación directa con la producción
	Límites entre horizontes	Sin contrastes (texturales, por compacidad, por consistencia)
Propied. Físicas	Estructura Compacidad Porosidad	Estructuras masivas o laminares limitan la instalación y desarrollo del sistema radicular, la aireación y la circulación del agua: desequilibrios fisiológicos
	Elementos Gruesos	Influencia sobre la temperatura, el calor, la evapotranspiración potencia. Vinos de calidad con elevado grado alcohólico
	Arena	Vinos finos, pobres en extractos y en nitrógeno (albúminas)
	Limo	Propiedades físicas y químicas frecuentemente negativas. Cuando las partículas son de caliza toma las propiedades de esta (s. calizos)
	Textura	Vinos ricos en extractos, bien coloreados, aromáticos y de acidez correcta (arcillosos) y frecuentemente groseros (muy arcillosos). Los valores de arcilla superiores al 45% se consideran un factor desfavorable
	Arcila	
	Color	Influencia sobre la temperatura y el calor (microclima).
Propied. Químicas	Relaciones Suelo/Agua	El suelo es el recipiente donde se almacena el agua que regula la alimentación hídrica de la viña. Los suelos húmedos producen vinos con bajo grado alcohólico, muy ácidos y ricos en albúminas. El drenaje excesivo puede inducir al estrés hídrico y el imperfecto, al hidromorfismo (v. redox)
	Materia Orgánica	Alta: vinos groseros con capacidad de conservación reducida, ricos en albúminas (inestables) y en nitrógeno total, pobres en aromas
	Reacción/pH	Ligeramente ácidos: vinos delicados, sin excesiva riqueza en color, ni cuerpo pero de muy buena calidad
	Salinidad/C.E./Aniones/Cationes	Factor limitante a valores elevados (CE>3 dS/m). Interesa el tipo de sales: la existencia de sulfatos, p.e., afecta a las propiedades del mosto y a la fermentación
	Caliza/Carbonato equivalente	Vinos muy alcohólicos con baja acidez y calidad excelente. El exceso induce desequilibrios nutricionales. Clorosis férrica
	Condiciones redox/Fe	Vinos muy alcohólicos con baja acidez y calidad excelente.

Tabla I.3. Continuación.

PROPIEDADES	EFFECTOS SOBRE LOS PARÁMETROS DE LA CALIDAD	
CIC y Saturación de bases/V	Suelos fértiles (valores altos de ambas) se relacionan con un exceso de fertilidad, exceso de vigor y productividad: vinos de baja calidad	
Propied. Físico-Químicas y Fertilidad	<i>Ca</i>	Favorable para el bouquet. Incrementa el vigor de la planta. Su asimilabilidad es antagónica con el Mg
	<i>Mg</i>	Incrementa el azúcar y la calidad del mosto. Por su relación antagónica con el potasio disminuye este en el mosto y en el vino
	Bases de Cambio <i>K</i>	Incrementa el azúcar, la calidad del mosto y el pH del mosto y del vino. Por su relación antagónica con el magnesio disminuye este en el mosto.
	<i>Na</i>	Valores relativos altos se relacionan con desequilibrios fisiológicos importantes e incluso con la muerte de la planta. Alcalinidad
	<i>N</i>	Aumenta el vigor y la productividad y disminuye el azúcar y la calidad del mosto, eleva su pH y el del vino
<i>P</i>	Aumenta el vigor de la planta y los aromas del vino	
Oligoelementos	Evitan desequilibrios nutricionales y aumentan la productividad. Los bajos valores originan carencias y los elevados toxicidades. Particularmente son de interés en la viña: B, Fe, Mn, Cu, Zn	

* Capítulo II

OBJETIVOS

OBJETIVO GLOBAL:

Comprobar el efecto de la modificación del estado nutricional del suelo después de la incorporación de diferentes materiales encalantes y estudiar en qué medida estas actuaciones repercuten en la calidad de las cosechas y en la composición fenólica de los vinos elaborados con la variedad Mencía, en la D.O. Bierzo, durante el proceso de envejecimiento.

OBJETIVOS PARCIALES:

1. Estudiar la evolución de las concentraciones de los diferentes nutrientes esenciales del suelo en las épocas más significativas y de mayor demanda del cultivo de la vid (brotación, floración, cuajado, envero y parada vegetativa), así como el efecto corrector de los materiales encalantes sobre las concentraciones de aluminio iónico existente en estos suelos de acidez extrema.
2. Evaluar la incidencia que los diferentes tratamientos tienen sobre la nutrición de la planta mediante el examen visual y el análisis de material vegetal (hojas) en los estados fenológicos de cuajado y envero.
3. Determinar la influencia de la corrección nutricional sobre la composición iónica de las bayas y vinos.
4. Comprobar si la corrección edáfica repercute sobre los parámetros de vendimia (acidez total, concentración de azúcares, etc.) y enológicos (IPT, antocianos libres, taninos, etc.) y sobre los diferentes compuestos fenólicos individuales presentes en el vino.
5. Correlacionar los parámetros de suelo y planta después de la incorporación de las enmiendas, con la composición y evolución de los compuestos fenólicos estudiados en los vinos elaborados.

* Capítulo III

MATERIAL Y MÉTODOS

III. 1. ZONA DE ESTUDIO

La zona de estudio dónde se ha realizado el ensayo corresponde a un viñedo en la D.O. Bierzo, localidad de Valtuille de Arriba, municipio de Cacabelos, propiedad de la empresa Losada Vinos de Finca, S.A.

III. 1. 1. LA PARCELA

Para realizar el estudio se ha seleccionado un viñedo en explotación comercial localizado a 556 m de altitud en el municipio de Cacabelos (León) con coordenadas 42° 36' 36,14'' latitud N y 6° 45' 26,22'' longitud E. En este viñedo se ha realizado un seguimiento durante 3 años (2009-2011). El clima de la zona se puede clasificar como semiárido atendiendo a la clasificación climática de Thornthwaite (Ramírez et al. 1995). La evapotranspiración de referencia anual (FAO Penman-Monteith) se sitúa en 922 mm, mientras que la precipitación anual se sitúa en 616 mm, cálculo realizado para el período 2000-2011 (SIAR 2012). Desde un punto de vista bioclimático, atendiendo a nivel de termotipos, se clasificaría como mesomediterráneo superior, mientras que atendiendo a nivel de ombrotipos, correspondería a una región mediterránea de tipo subhúmedo medio (Alonso Herrero et al. 1995).

Según Aguado-Jolís Smolinski (1973), el suelo de la zona donde se asienta la parcela de ensayo se describiría como franco-limoso, tierras montuosas. Posee un relieve y drenaje de pendiente compleja, terreno montuoso, a veces ondulado. Por su escorrentía rápida, drenaje interno medio y moderada permeabilidad, se considera a estos suelos como moderadamente bien drenados.

Presenta un perfil 0-25 cm franco-limoso, sin elementos gruesos y de regular a poca pedregosidad, formada generalmente por cuarcitas redondeadas (Aguado-Jolís Smolinski 1973). Estructura en bloques subangulares de débil grado de agregación. Consistencia blanda. Límite ondulado con el horizonte inferior. Poder retentivo del 50%. Coeficiente higroscópico de 3,47. Equivalente de humedad de 21,7. Con poca rocosidad. Color pardo a pardo oscuro (7,5 YR 4/4) en húmedo y pardo a pardo fuerte (7,5 YR 5/5) en seco, según carta de colores de Munsell.

El perfil 25-85 cm, presenta textura franco-limosa, con escasos elementos gruesos. Estructura laminar. Consistencia dura. El grado de saturación es del 100%. Abundantes raíces. El color es rojo amarillento (5 YR 4/6) en húmedo y pardo a pardo oscuro (7,5 YR 5/5) en seco, según carta de colores de Munsell.

El viñedo sobre el cual se ha realizado la investigación, presenta plantas de *Vitis vinífera* L. cv. mencía injertada sobre patrón *Rupestris du Lot* que en el inicio de la toma de muestras presentaba 60 años de edad (Figura 3.1 y 3.2) con un marco de plantación de 1,5 x 1,6 de media. El sistema de conducción es en vaso, con 4-5 brazos. En la poda de invierno se deja un pulgar con dos yemas en cada brazo y aproximadamente en el mes de junio, se efectúa una poda en verde. El viñedo no presenta ningún sistema de riego de apoyo. No se ha aplicado ningún tipo de fertilizante o enmienda, excepto la planteada en esta investigación, durante el período de estudio.

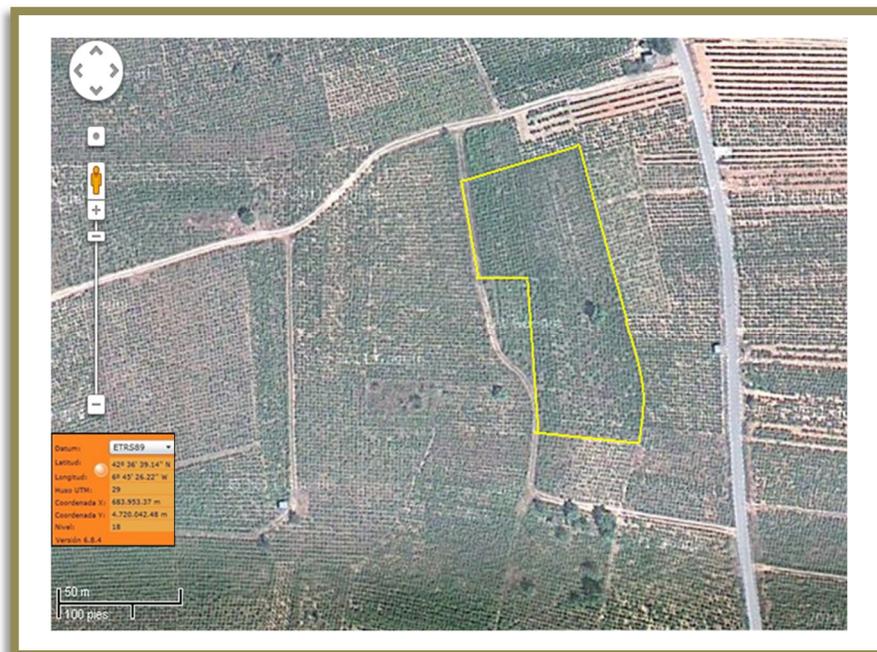


Figura 3.1. Imagen satélite de la parcela (Google Maps).



Figura 3.2. Imagen de la parcela.

III. 1. 2. PLANTEAMIENTO DEL ENSAYO

La parcela ha sido dividida en 9 subparcelas siguiendo el criterio de número de plantas necesarias para la obtención de aproximadamente 1000 kg de uva de producción por tratamiento con el objeto de elaborar una barrica de vino de 225 l de capacidad. El número de plantas y la superficie de cada una de las subparcelas se muestran en las tablas III.1-3 y en la figura 3.3.

En el suelo de las subparcelas se realizó la incorporación de los materiales encalantes, en unas espumas de azucarería (E), y en otras dolomita (D), dejando testigos (T) a los que no se les realizó ningún tipo de tratamiento.

La distribución de cada subparcela se realizó siguiendo el criterio de bloques al azar.

Tabla III.1. N° de plantas en cada subparcela.

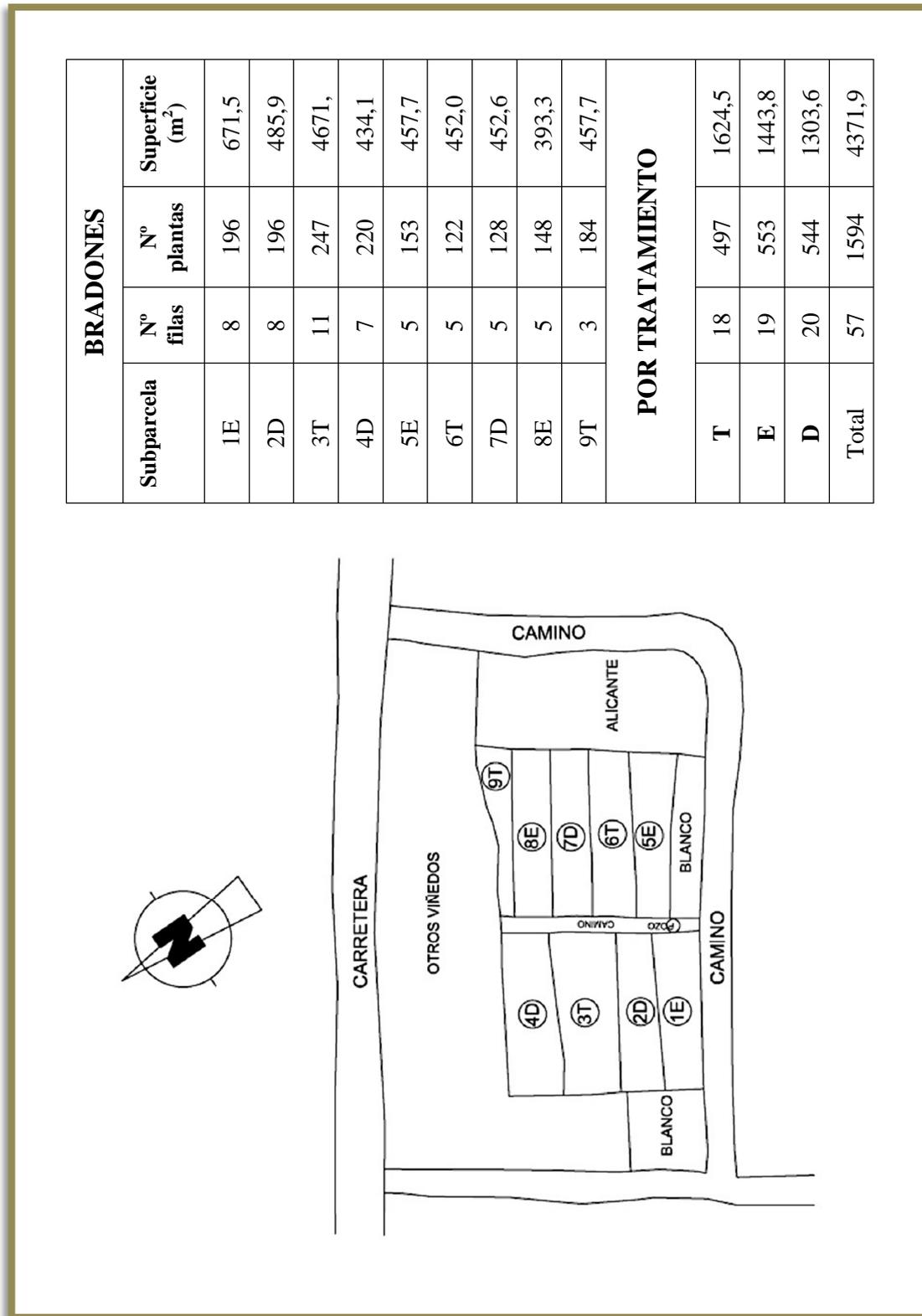
SUBPARCELA	N° Filas/Plantas	N° Plantas
1 E	8	196
2 D	8	196
3 T	11	247
4 D	7	220
5 E	5	153
6 T	5	122
7 D	5	128
8 E	5	148
9 T	3	184

Tabla III.2. N° de plantas en cada tratamiento.

TRATAMIENTO	N° Filas/Plantas	N° Total Plantas
(E) ESPUMA	18	497
(D) DOLOMITA	19	553
(T) TESTIGO	20	544
TOTAL		1594

Tabla III.3. Superficie de las subparcelas.

SUBPARCELA	m ² subparcela	m ² tratamiento
3 T	671,5	1624,5
6 T	485,9	
9 T	467,1	
1 E	434,1	1343,8
5 E	457,7	
8 E	452,0	
2 D	452,6	1303,6
4 D	393,3	
7 D	457,7	



BRADONES			
Subparcela	Nº filas	Nº plantas	Superficie (m ²)
1E	8	196	671,5
2D	8	196	485,9
3T	11	247	4671,
4D	7	220	434,1
5E	5	153	457,7
6T	5	122	452,0
7D	5	128	452,6
8E	5	148	393,3
9T	3	184	457,7
POR TRATAMIENTO			
T	18	497	1624,5
E	19	553	1443,8
D	20	544	1303,6
Total	57	1594	4371,9

Figura 3.3. Esquema de la parcela de ensayo.

III. 2. MATERIALES ENCALANTES

Los materiales más empleados son la cal, yeso, dolomita, conchas de moluscos trituradas y espuma de azucarería compuestos por carbonatos, óxidos, hidróxidos y silicatos de calcio y magnesio.

III. 2. 1. DOLOMITA

Es un mineral compuesto de carbonato de calcio y magnesio $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$, con un contenido mínimo (porcentaje en masa) del 29% CaO y 13% MgO , como se muestra en la tabla III.4 (Ministerio de la Presidencia Real Decreto 824/2005, Villa Bermejo 2005). La disociación natural de la dolomita por la acción del agua carbónica da lugar a calcita y magnesita según la reacción reversible:

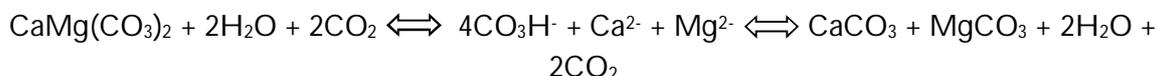


Tabla III.4. Composición de la dolomita empleada.

Composición	CaO (g×kg ⁻¹)	MgO (g×kg ⁻¹)	Na ₂ O (g×kg ⁻¹)	K ₂ O (g×kg ⁻¹)	Al (mg×kg ⁻¹)
Dolomita	310,9	184,0	1,2	3,5	9529
Composición	Fe (mg×kg ⁻¹)	Mn (mg×kg ⁻¹)	Zn (mg×kg ⁻¹)	Cu (mg×kg ⁻¹)	M.O. (g×kg ⁻¹)
Dolomita	10483	361	26	12	0,0

III. 2. 2. ESPUMA DE AZUCARERÍA

Según la legislación española, las espumas de azucarería corresponden al grupo de fertilizantes y enmiendas minerales y se definen como: “Residuo del proceso de fabricación de azúcar a partir de la remolacha cuyo contenido mínimo en principios activos (% en peso) será del 20% ($\text{CaO} + \text{MgO}$) y cuyo contenido en elementos fertilizantes se expresará en CaO total debiéndose además indicar su humedad y granulometría”.

Su composición media es muy variable dependiendo del proceso de fabricación; así encontramos espumas con un contenido en humedad que varía entre el 22,6% (espumas secas) y el 55,5% (espumas húmedas). La suma de carbonato e hidróxido cálcico presenta un valor medio del 89% sobre materia seca (s.m.s.), y en

todos los casos la riqueza en CaO supera el 20%. También es interesante destacar su contenido en materia orgánica, con una media del 8,5% s.m.s., y en macronutrientes como fósforo y magnesio, y micronutrientes como hierro, cobre y cinc. Los contenidos en aluminio, cobre y cinc son tales que, no son un peligro de contaminación tanto para el suelo como para el cultivo de la vid, a las dosis utilizadas como se presenta en la tabla III.5 (Villa Bermejo 2005).

El valor de las espumas para su empleo agrícola se debe a su elevado contenido en calcio de alta actividad, que actuará como mejorador de las condiciones desfavorables que presentan los suelos ácidos y como nutriente de los cultivos. Su contenido en materia orgánica actuará favorablemente en el mantenimiento del nivel húmico del suelo, y mejorará su contenido en nutrientes al aportar macronutrientes (magnesio, fósforo y potasio especialmente) y micronutrientes (hierro, cobre y cinc) esenciales (Urbano et al. 1998, Watson 2003, Ministerio de Agricultura, P. y A. Orden 11/07/1994).

Tabla III.5. Composición de la enmienda de espuma de azucarería empleada.

Composición	CaO (g×kg ⁻¹)	MgO (g×kg ⁻¹)	Na ₂ O (g×kg ⁻¹)	K ₂ O (g×kg ⁻¹)	Al (mg×kg ⁻¹)
Espuma	403,8	14,7	0,4	1,0	2469
Composición	Fe (mg×kg ⁻¹)	Mn (mg×kg ⁻¹)	Zn (mg×kg ⁻¹)	Cu (mg×kg ⁻¹)	M.O. (g×kg ⁻¹)
Espuma	1420	121	32	12	79,0

III. 2. 3. DOSIS DE ENMIENDA APLICADA

La dosis de enmienda caliza empleada ha sido calculada para las condiciones desfavorables en cuanto al porcentaje de saturación de aluminio del complejo de cambio del suelo (VeAl). Para ello se ha utilizado la fórmula propuesta por Cochrane (1980), en la que se ha establecido como objetivo alcanzar el 20% de porcentaje de saturación de aluminio en el complejo de cambio.

Teniendo en cuenta que la dolomita presenta un 31% de CaO y un 18,4% de MgO . La espuma, a su vez presenta un 40,4% de CaO , un 14,5% de MgO y una humedad del 44%. Se ha supuesto una eficacia del 90% por la incorporación manual de las enmiendas.

Los datos iniciales del suelo fueron los correspondientes al muestreo inicial en el horizonte A (0-30 cm de profundidad). Una CICE de $3,63 \text{ cmol}(+) \times \text{kg}^{-1}$ y una concentración inicial de Al^{3+} de $1,30 \text{ cmol}(+) \times \text{kg}^{-1}$. Teniendo en cuenta la textura franco-arcillo-limosa, se ha estimado la densidad aparente en $1,50 \text{ g/cm}^3$ (fuente www.mn.nrcs.usda.gov) según tablas de la USDA.

Los cálculos se realizaron según la fórmula:

$$\text{Ca (cmol}(+) \times \text{kg}^{-1}) = f \times [\text{Al} - \text{RAS (Al+Ca+Mg)/100}]$$

Donde f , es un factor que varía entre 1,5 y 2,0 en función de los requerimientos de cal estimados y del equivalente químico de cal del Al de cambio, RAS es el % de saturación de aluminio que se quiere conseguir, y $(\text{Al}+\text{Ca}+\text{Mg})$ es la suma de las concentraciones de dichos cationes en el suelo.

De esta forma se ha obtenido una dosis de $1940 \text{ kg CCE} \times \text{ha}^{-1}$ (CCE: Carbonato Cálcico Equivalente), que ha correspondido a $2125 \text{ kg} \times \text{ha}^{-1}$ de dolomita y $5065 \text{ kg} \times \text{ha}^{-1}$ de espumas de azucarería.

La dolomita (en estado pulverizado), ha sido proporcionada por la compañía Calfensa Proyectos, S. L. (Santa Comba, Lugo, España), mientras que las espumas de azucarería (en estado de aterronamiento), han sido proporcionadas por la fábrica de azúcar de La Bañeza (León, España), perteneciente a la compañía British Sugar.

III. 3. SUELOS

El suelo es uno de los pilares fundamentales en la producción de todo cultivo, por ello su estudio es fundamental a la hora de entender y poder subsanar los diferentes problemas que puedan presentar los cultivos que sobre él se asientan.

III. 3. 1. TOMA DE MUESTRAS

Se han tomado muestras de suelo a dos niveles de profundidad (0-30 y >30 cm) en los estados fenológicos de brotación, floración, cuajado, envero y caída de hoja durante tres campañas (2009 a 2011). Las muestras de suelo, de un peso

aproximado de 1 kg, fueron tomadas con una barrena Eijkelkamp modelo "Stony soil" (Eijkelkamp Agrisearch Equipment; Giesbeek; The Netherlands), posteriormente las muestras de suelo fueron secadas al aire y posteriormente se tamizaron a 2 mm de luz.

III. 3. 2. CARACTERÍSTICAS EDAFOLÓGICAS

III. 3. 2. 1. pH

Su medida se ha efectuado en una suspensión suelo/agua 1:2,5 (p/v) (Ministerio de Agricultura 1993), con un pH-metro CRISON modelo 2001, con corrector automático de temperatura.

A causa de la naturaleza ácida de los suelos en los cuales se ha llevado a cabo esta investigación, se efectuó la medición del pH en una suspensión 1:2,5 (p/v) de KCl 1 M, por su capacidad para desplazar del complejo de cambio los cationes acidificantes (Porta Casanellas 1982), tales como el aluminio en sus diversas formas.

En la tabla III.6 se muestran los intervalos de pH en suelos y los efectos esperados para los mismos (Soil Science Society of America 1987, Campillo y Sadzawka 2006).

Tabla III.6. Términos descriptivos de los suelos en función del pH y efectos esperables por rango..

Término descriptivo	Rango de pH en agua	Efectos esperables
Extremadamente ácido	< 4,5	Condiciones muy desfavorables
Muy fuertemente ácido	4,5 – 5,0	Toxicidad de Al ³⁺ y exceso de Co, Cu, Fe, Mn y Zn
Fuertemente ácido	5,1 – 5,5	Deficiencia de Ca, K, N, Mg, Mo, P y S Actividad bacteriana escasa
Moderadamente ácido	5,6 - 6,0	Adecuado para la mayoría de cultivos
Ligeramente ácido	6,1 – 6,5	Máxima disponibilidad de nutrientes
Neutro	6,6 – 7,3	Mínimos efectos tóxicos Bajo pH 7,0 no hay carbonato de calcio
Ligeramente alcalino	7,4 – 7,8	Suelos generalmente con CaCO ₃ Disminuye la disponibilidad de P
Moderadamente alcalino	7,9 – 8,4	Deficiencia creciente de Co, Cu, Fe, Mn y Zn Clorosis férrica
Fuertemente alcalino	8,5 – 9,0	En suelos no sódicos suele haber MgCO ₃ Mayores problemas de clorosis férrica Toxicidad de B
Muy fuertemente alcalino	> 9,0	Presencia de carbonato de sodio Suelo sódico toxicidad de B y Na Deficiencias de micronutrientes excepto Mo Actividad microbiana escasa Condiciones muy desfavorables

III. 3. 2. 2. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (C. E.)

La conductividad eléctrica es la capacidad que tiene una disolución de conducir la corriente eléctrica, constituyendo así una medida de la concentración iónica total que tiene la disolución.

La medida de la misma se realizó sobre una suspensión suelo/agua 1:2,5 (p/v) (Ministerio de Agricultura, P. y A. 1993), con un conductímetro CRISON modelo 522. Los resultados se han expresado en $\text{dS} \times \text{m}^{-1}$.

III. 3. 2. 3. MATERIA ORGÁNICA (M. O.)

Se determinó el carbono orgánico fácilmente oxidable, según el método de oxidación húmeda (Ministerio de Agricultura, P. y A. 1993), propuesto originalmente por Walkley y Black (1934), a excepción del indicador utilizado que fue orto-fenantrolina en lugar de difenilamina.

III. 3. 2. 4. CLASE TEXTURAL

La textura del suelo expresa las proporciones de las partículas individuales que contiene (arenas, limos y arcillas).

Se procedió a la separación de los agregados del suelo mediante una agitación de 30 minutos, en una solución dispersante compuesta por hexametáfosfato sódico y carbonato sódico.

Se determinaron los porcentajes de arena, limo y arcilla mediante el método del hidrómetro de Bouyoucos (1962), de tal forma que las clases texturales se obtuvieron gráficamente, trasladando los porcentajes de arena, limo y arcilla a un diagrama triangular U.S.D.A. (Figura 3.4).

El tamaño de las fracciones arena, limo y arcilla, expresado en mm, es el siguiente según U.S.D.A.:

Arenas = 2 – 0,05 mm de diámetro.

Limo = 0,05 – 0,002 mm de diámetro.

Arcilla = <0,002 mm de diámetro.

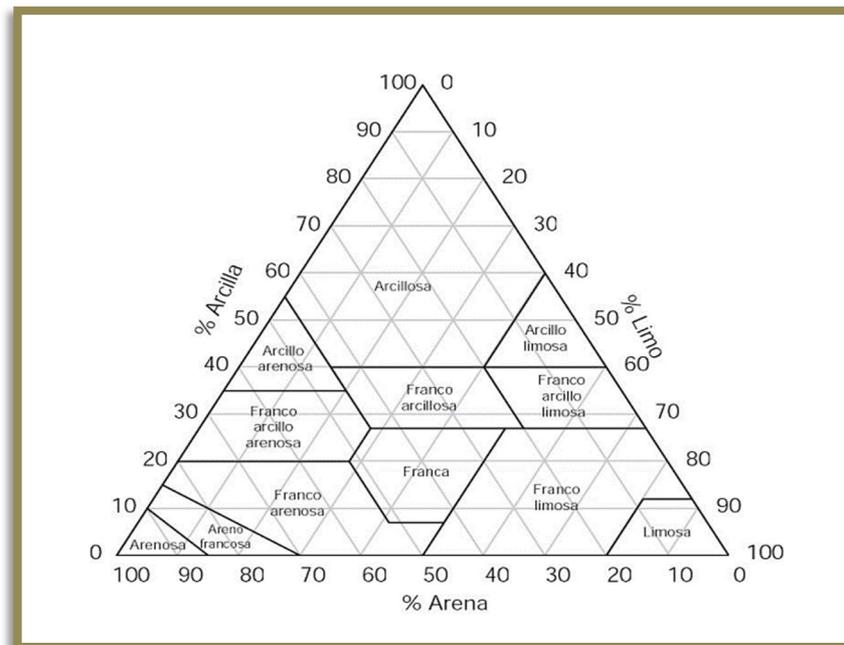


Figura 3.4. Triángulo clase textural U.S.D.A.

III. 3. 2. 5. BASES DE CAMBIO (Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+)

Los cationes intercambiables del suelo son extraídos mediante acetato amónico 1 N a pH= 7,0, con agitación durante 30 minutos (Ministerio de Agricultura, P. y A. 1993), cuantificándose su concentración en el extracto.

El Ca^{2+} y el Mg^{2+} , se determinaron por absorción atómica, y el K^+ por emisión de llama. Las determinaciones se realizaron en un espectrofotómetro de absorción atómica UNICAM SOLAAR Series 969, con lámparas de cátodo hueco a las longitudes de onda correspondientes para cada elemento (Ca^{2+} 239,9 nm, Mg^{2+} 285,2 nm y K^+ 766,5 nm). La concentración de las bases de cambio ha sido expresada en $cmol(+) \times kg^{-1}$.

III. 3. 2. 6. FÓSFORO ASIMILABLE. (MÉTODO OLSEN - WATANABE)

Se ha procedido a la determinación y cuantificación del fósforo soluble empleando la técnica propuesta por Olsen et al. (1954).

Se realiza una extracción con sucesivas alícuotas de bicarbonato sódico 0,5 M a pH 8,5, y se lleva a cabo una posterior cuantificación del fósforo mediante

espectrofotometría visible a una longitud de onda de 820 nm, empleando un espectrofotómetro SPECTRONIC 1201 Milton-Roy. Los resultados se han expresado en $\text{mg} \times \text{kg}^{-1}$ de suelo.

III. 3. 2. 7. MICRONUTRIENTES (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+})

Los elementos estudiados han sido extraídos con sucesivas alícuotas de una disolución de DTPA (Ácido Dietilén Triamino Pentaacético) y cloruro cálcico, tamponada a $\text{pH} = 7,3$ con trietanolamina (Lindsay y Norvell 1978) y posterior lectura en un espectrofotómetro de absorción atómica marca UNICAM SOLAAR modelo Series 969, con lámparas de cátodo hueco a las longitudes de onda correspondientes para cada elemento (Fe^{2+} 372 nm, Cu^{2+} 324,8 nm, Zn^{2+} 213,9 nm y Mn^{2+} 403 nm). La concentración de los micronutrientes ha sido expresada en $\text{cmol}(+) \times \text{kg}^{-1}$.

III. 3. 2. 8. ALUMINIO (Al^{3+})

El Al de cambio ha sido determinado desplazándolo del suelo con una solución de KCl 1 N (Lin y Coleman 1960, Lindsay y Norvell 1978, Little 1964), y posteriormente se ha medido mediante espectrofotometría de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) en un equipo PERKIN ELMER modelo Plasma 1000. Los resultados se han expresado en $\text{cmol}(+) \times \text{kg}^{-1}$.

III. 3. 2. 9. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC)

La Capacidad de Intercambio Cationico (CIC), ha sido determinada mediante saturación del suelo con acetato amónico 1N ($\text{pH}=7$). El amonio retenido se desplazó con NaCl siguiendo el método de Peech (1947), para posteriormente valorar el amonio desplazado del suelo en un destilador automático Kjeldahl. Los resultados se expresan en $\text{cmol}(+) \times \text{kg}^{-1}$.

III. 3. 2. 10. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO EFECTIVA (CICE)

Se calcula mediante la suma de la concentración en $\text{cmol}(+) \times \text{kg}^{-1}$, de los elementos Ca , Mg y K .

III. 4. MATERIAL VEGETAL (HOJAS)

III. 4. 1. TOMA DE MUESTRAS

De forma paralela a los muestreos de suelo, en los estados fenológicos de cuajado y envero, se ha realizado un seguimiento del viñedo empleando el diagnóstico foliar mediante análisis del contenido en nutrientes del material vegetal.

Se han tomado muestras de hojas (limbo y peciolo) de cada una de las subparcelas. Este material vegetal, fue transportado en condiciones de refrigeración hasta el laboratorio, en el cual se procedió a realizar un proceso de acondicionamiento del mismo, siguiendo las directrices de los métodos oficiales de análisis (Ministerio de Agricultura, P. y A. 1993).

III. 4. 2. ANÁLISIS FOLIARES

El material foliar (limbos y peciolos) ha sido lavado con detergentes no iónicos (solución H₂O/ HCl 1:1), para eliminar residuos de polvo y materiales fitosanitarios, posteriormente en estufa se realizó la desecación (72 horas a 60 °C) hasta peso constante (Villalbí y Vidal 1988). Una vez desecadas las hojas, se ha separado el limbo del peciolo y se han triturado por separado, utilizando un molino de martillos (marca CULATTI modelo DFH48 LL) hasta conseguir que pasen por un tamiz de 1 mm de luz para su posterior análisis.

Este material final, finamente triturado, ha sido mineralizado mediante ataque con una mezcla de ácidos, mezcla ternaria de ácidos sulfúrico, nítrico y perclórico en proporción 1:5:2 (Calleja 1978).

Después de este procedimiento de digestión húmeda en el material vegetal, se ha llevado a cabo una cuantificación de los nutrientes (calcio, magnesio, sodio y potasio) y micronutrientes (hierro, cobre, manganeso, zinc, y boro) a través de espectroscopia de emisión basada en la atomización con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) en un equipo PERKIN ELMER modelo Plasma 1000. El fósforo, ha sido cuantificado mediante lectura en espectrofotometría visible a una longitud de onda de 430 nm.

III. 5. UVAS

III. 5. 1. TOMA DE MUESTRAS

Durante los tres años del ensayo, en cada una de las subparcelas han sido tomadas, de forma previa a la vendimia, 300 bayas de forma aleatoria, de las cuales han sido pesadas 100 de las mismas para determinar el parámetro peso de 100 bayas. Las bayas han sido prensadas de forma manual, de tal forma que se ha obtenido un mosto libre de hollejos y semillas sobre el cual se han determinado los siguientes parámetros enológicos: pH, acidez total mediante valoración potenciométrica y sólidos solubles totales por medio de un refractómetro ZUZI Serie 300 (Ministerio de Agricultura, P. y A. 1993).

El momento de la vendimia ha variado para los tres años de seguimiento, de tal forma que las fechas de vendimia han sido las siguientes: 12 de septiembre en 2009, 20 de septiembre en 2010 y 11 de septiembre en 2011. Para determinar la fecha de vendimia, ha sido consensuado con el enólogo responsable del proceso de vinificación de la bodega colaboradora en la realización de esta tesis doctoral, de tal forma que entre otros, se han tenido en cuenta parámetros como la madurez tecnológica, el grosor del hollejo y color de semillas de las bayas (basado en la experiencia del enólogo) y teniendo en cuenta el trabajo en bodega, por lo que la fecha ha variado en cada año, sobre todo debido a la climatología. Se estableció un valor mínimo como referencia en la media de sólidos solubles totales (%Brix) de las subparcelas empleadas como control. Así, en el año 2009 este valor medio ha sido 23,2 °Brix, 22,7 °Brix en el año 2010 y 23,2 °Brix en el año 2011.

Las vendimias se realizaron de forma diurna en las primeras horas posteriores al amanecer. Las distintas subparcelas se vendimiaron a mano en cajas de 20 kg, separando los distintos tratamientos y siendo inmediatamente llevadas a bodega para su pesado y posterior vinificación, previo paso por mesa de selección. Las vinificaciones se llevaron a cabo en depósitos de acero inoxidable siempre llenos de 1000 litros de capacidad.

III. 5. 2. CONTROL DE LA MADURACIÓN

La madurez de la uva es un fenómeno complejo como se muestra en la figura 3.5 (Watson 2003). Se definen distintos tipos de madurez. La **madurez tecnológica** o

madurez de la pulpa corresponde al estado en el cual la acumulación de azúcares en la pulpa es máxima, la acidez es baja, y la relación azúcares/acidez (S/T) es elevada.

La **madurez fenólica** o madurez pelicular, es alcanzada cuando el potencial de antocianos es máximo, las paredes celulares se encuentran suficientemente degradadas para permitir una buena extracción de los antocianos y la contribución de los taninos de las semillas a la concentración total de taninos es baja (Saint-Cricq de Gaulejac et al. 1999a,b). Ambos tipos de maduración no son coincidentes en el tiempo, con lo que el momento óptimo de vendimia ha de decidirse llegando a una solución de compromiso, en función del tipo de vino que se va a elaborar.

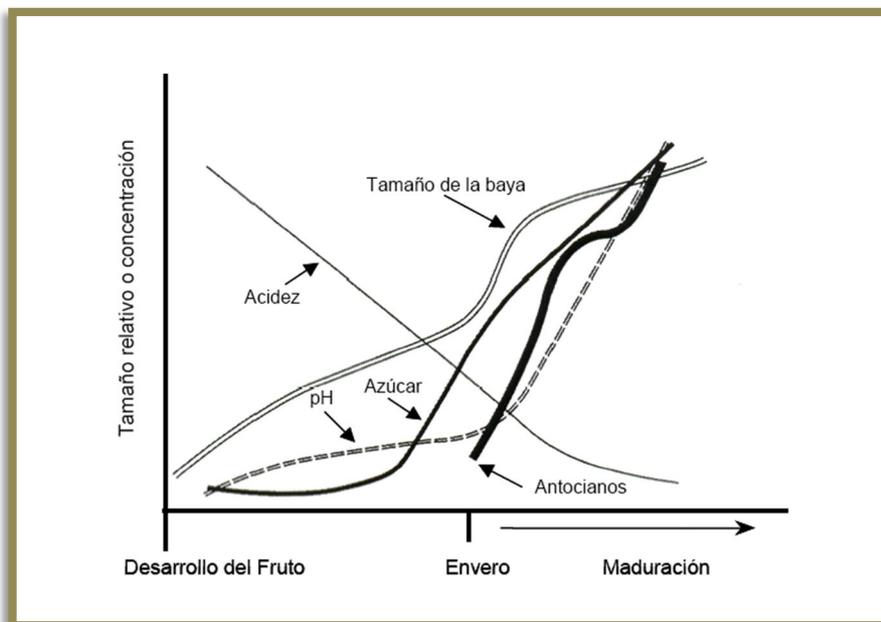


Figura 3.5. Cambios en la composición de la uva durante su maduración.

III. 5. 2. 1. MADURACIÓN TECNOLÓGICA

III. 5. 2. 1. a. PESO DE 100 BAYAS

Es una de las medidas habituales para comprobar el incremento de peso durante la fase de maduración de las uvas.

III. 5. 2. 1. b. GRADO BAUMÉ (°Be)

La medida se realizó en un refractómetro marca ZUZI serie 300. La escala Baumé corresponde a la concentración del potencial de etanol en porcentaje/volumen. Se basa en la densidad aparente (Jacobson 2006). La relación existente entre los grados Baumé y Brix es la siguiente:

$$^{\circ}\text{Be} \times 1,8 = ^{\circ}\text{Bx}$$

III. 5. 2. 1. c. GRADO ALCOHÓLICO PROBABLE (%Vol.)

La medida se realizó en un refractómetro marca ZUZI serie 300. Existe relación entre los grados Brix y el grado alcohólico probable, de tal forma que por cada 16,83 gramos de azúcar fermentable (Jacobson 2006) se produce un grado alcohólico en la fermentación (1 ml de etanol /100 ml vino).

III. 5. 2. 1. d. GRADO BRIX (°Bx)

La medida se realizó en un refractómetro marca ZUZI serie 300. Los grados Brix (°Bx), miden la relación total de sacarosa disuelta en agua, de tal forma que es una medida del peso en gramos de sacarosa por 100 g de solución (Jacobson 2006).

III. 5. 2. 1. e. ACIDEZ TOTAL (A. T.)

Se obtuvo por valoración potenciométrica con NaOH 0,1 M hasta pH = 7 a 20 °C, empleando un pH-metro CRISON modelo 2001, según método oficial CEE, Rgto. N° 2676/90.

Se prepara una disolución con 10 ml mosto + 10 ml agua destilada y se valora. La acidez total expresada en gramos de ácido tartárico por litro se calcula de la siguiente manera:

$$\text{A.T. (g Ác. Tartárico/litro)} = 0,75 \times 0,1 \text{ M NaOH} \times \frac{\text{ml NaOH empleados}}{\text{ml muestra}}$$

III. 5. 2. 1. f. pH

Su medida se ha efectuado con un pH-metro marca CRISON modelo 2001, con corrector automático de temperatura.

III. 5. 2. 2. MADURACIÓN FENÓLICA (MÉTODO GLORIES)

Durante la maduración de las bayas, los polifenoles se acumulan en el hollejo y en las semillas, pudiéndose medir utilizando el método propuesto por Y. Glories y desarrollado posteriormente en por Saint-Cricq de Gaulejac et al. (1998).

Este método consiste en extraer rápidamente los polifenoles que contienen las uvas, por un lado de modo suave (intentando reproducir las condiciones industriales de maceración), y por otro lado en condiciones extremas. La diferencia entre ambos resultados es el reflejo del grado de fragilidad de la membrana celular de los hollejos, que influye directamente en la capacidad de extracción de los polifenoles y por lo tanto en la maduración fenólica de las uvas.

Se parte de una muestra de 200 uvas (Figura 3.6), se trituran y se separan dos fracciones de 50 gramos, a una de ellas se le añaden 50 ml de una solución de ácido clorhídrico de pH = 1, a la otra fracción se le añaden 50 ml de una solución tampón de pH = 3,2 preparada con ácido tartárico, NaOH y etanol para simular un grado alcohólico de 12% vol.

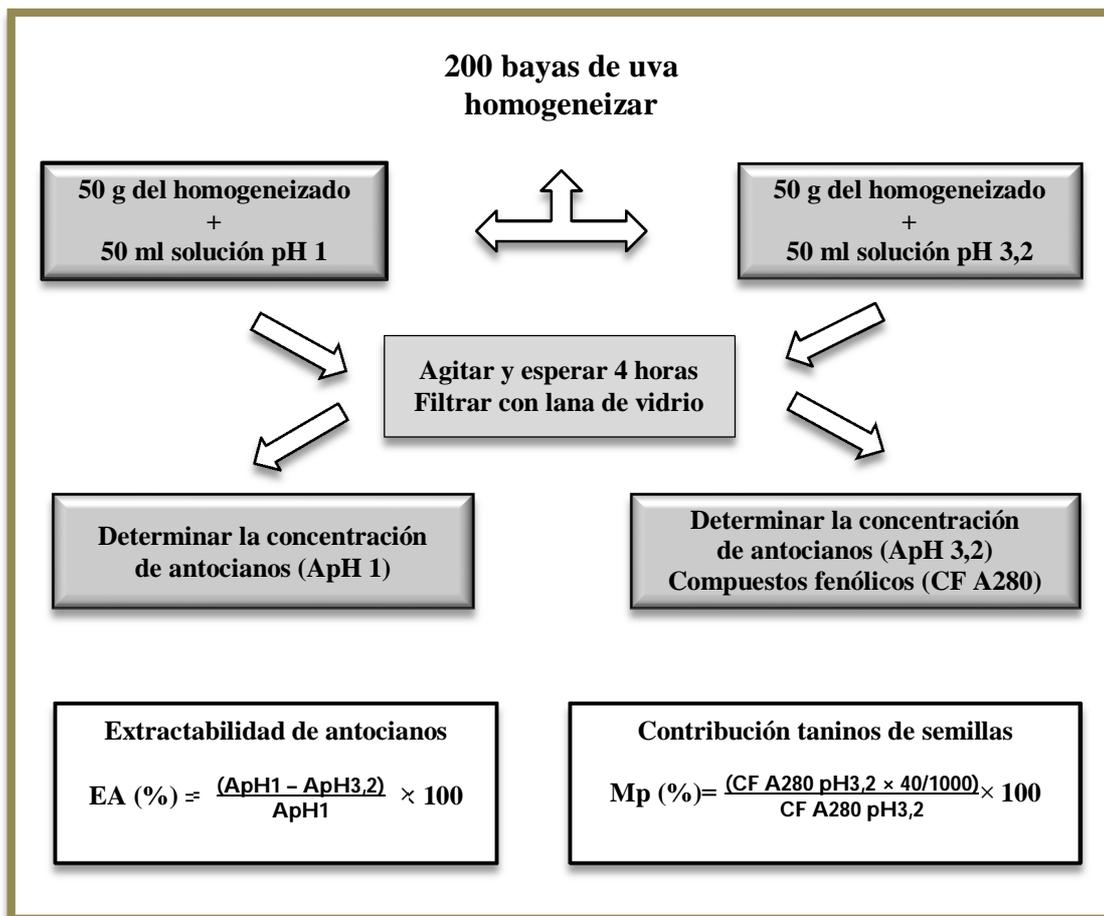


Figura 3.6. Método Glories para el estudio de la maduración fenólica.

Se homogeneizan las muestras mediante agitación manual y se dejan macerar durante 4 horas en estufa a 28 °C para simular las temperaturas de fermentación en tanques. Finalmente se filtran con lana de vidrio, igualándose los pH de ambas fracciones a 3,2, con el objeto de que los polifenoles se encuentren en el mismo estado, añadiendo a la fracción de pH=1 una solución de sosa 1N, y añadiendo también a la fracción de pH=3,2 el mismo volumen de un tampón de pH=3,2.

El valor ApH 1 indica el potencial total de antocianos que contienen las bayas, expresado en mg/l, variando en función de la madurez entre 500 y más de 2000 mg/l. Mientras que ApH 3,2, indica la cantidad de antocianos que pueden aproximadamente extraerse durante la fermentación alcohólica y su maceración.

Los valores de *extractabilidad de antocianos (EA(%))*, oscilan entre 20-70%, según variedades y grado de maduración, siendo mayor la extractabilidad cuanto menor sean los valores obtenidos.

La *contribución de los taninos de las pepitas (MP(%))* al contenido fenólico total, oscila entre 0-60%, dependiendo también del cultivar y el grado de maduración. Este porcentaje también disminuye al madurar las bayas.

III. 6 MOSTOS Y VINOS

El mosto es el precursor del vino, que es el producto final del proceso enológico. Es fundamental partir de una buena materia prima para poder elaborar un buen vino, y es fundamental tener la mayor información posible durante el proceso de elaboración para decidir el modo de elaborar ese vino.

III. 6. 1. VINIFICACIONES

Las elaboraciones se realizaron durante las cosechas de 2009, 2010 y 2011. Se llevaron a cabo de forma coordinada con el enólogo de la bodega de la manera que se describe en la figura 3.7. Posteriormente los vinos fueron elaborados con uvas procedentes de forma exclusiva de la variedad Mencía.

Se realizó un seguimiento de los mostos durante la fermentación-maceración, y de los vinos ya hechos, desde el momento del descube hasta su paso a bodega, así como durante su crianza por un periodo de 12 meses. Este seguimiento se realizó con el fin de comprobar la evolución de los compuestos fenólicos desde su paso de la

baya al mosto y a lo largo del periodo de crianza del vino. Las barricas empleadas fueron de 225 litros de roble francés de segundo año.

Los análisis realizados han tenido como objeto de estudio los compuestos fenólicos, ya que son los que aportan las características organolépticas más importantes a los vinos.

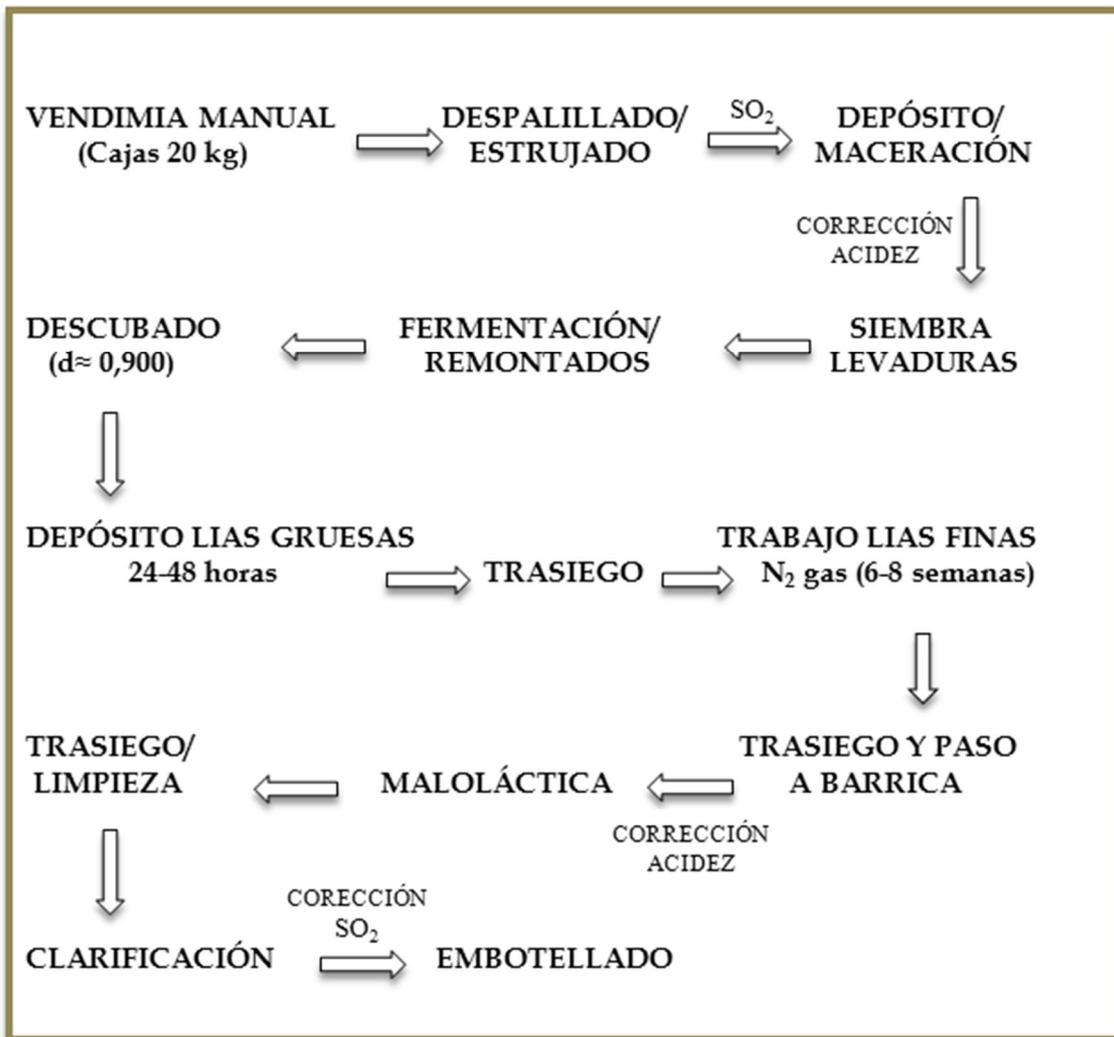


Figura 3.7. Diagrama de elaboración de los vinos.

III. 6. 2. PROCESO DE EXTRACCIÓN DE LOS COMPUESTOS FENÓLICOS DURANTE LA FASE DE MACERACIÓN-FERMENTACIÓN

Se realizó un seguimiento de la extracción de los compuestos fenólicos desde los hollejos y semillas hasta el vino a lo largo de la fase de maceración-fermentación con una periodicidad en la toma de muestras de 1-2 días hasta final del descubado. En esas muestras se analizaron los parámetros que se describen en los apartados siguientes.

III. 6. 2. 1. pH

Su medida se ha efectuado con un pH-metro marca CRISON modelo 2001, con corrector automático de temperatura.

Es interesante conocer su valor y su variación, ya que afecta al equilibrio de las formas químicas de los antocianos y por tanto, al color que dichos compuestos van a aportar al vino (Peña Neira 2006a) figura 3.8.

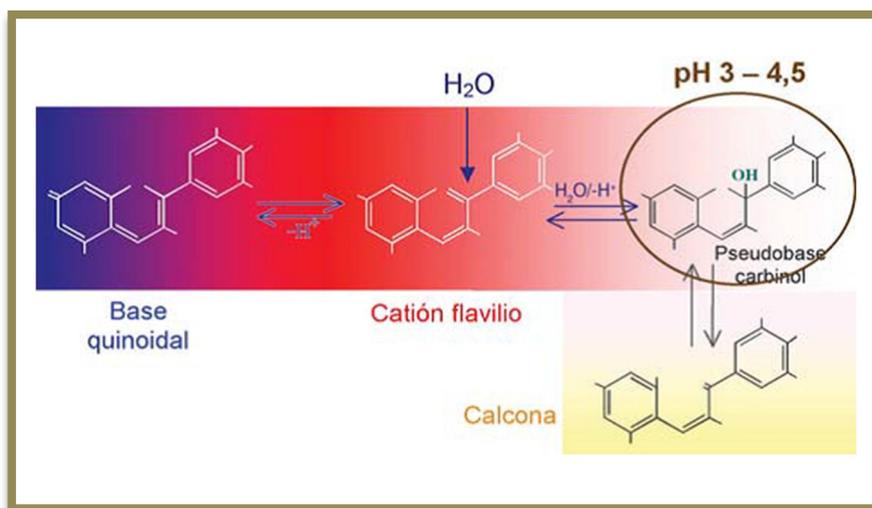


Figura 3.8. Efecto del pH sobre la coloración de los antocianos.

Los antocianos presentan un equilibrio en función del pH entre diversas formas químicas (Figura 3.9), lo cual condiciona de forma muy importante el color del vino (Catania y Avagnina 2008).

De esta forma, a pH muy bajo la forma mayoritaria presente en el vino es el cation flavilio, que presenta una coloración roja. A medida que el pH del medio

aumenta, el catión flavilio se transforma en una base quinoidal de color violáceo y en la pseudobase carbinol que es incolora. Por otra parte, la pseudobase carbinol puede transformarse en un compuesto conocido como calcona que presenta un ligero color amarillo. Esta última transformación se ve fuertemente favorecida por las temperaturas elevadas. Finalmente la calcona puede ser oxidada, dando lugar a ácidos fenólicos (Catania y Avagnina 2008). Todas estas reacciones son reversibles, con la única excepción de la reacción de oxidación, la cual implica una pérdida irreversible de color en el vino. Por lo tanto, la estabilidad del color del vino está muy relacionada con el pH y las temperaturas de conservación, las cuales al ser elevadas favorecen la pérdida de color (Peña Neira 2006a).

El pH condiciona la oxidación de los vinos, de tal manera que a medida que su valor se incrementa, la velocidad de oxidación de los vinos es mayor, siendo esta más acentuada en vinos blancos.

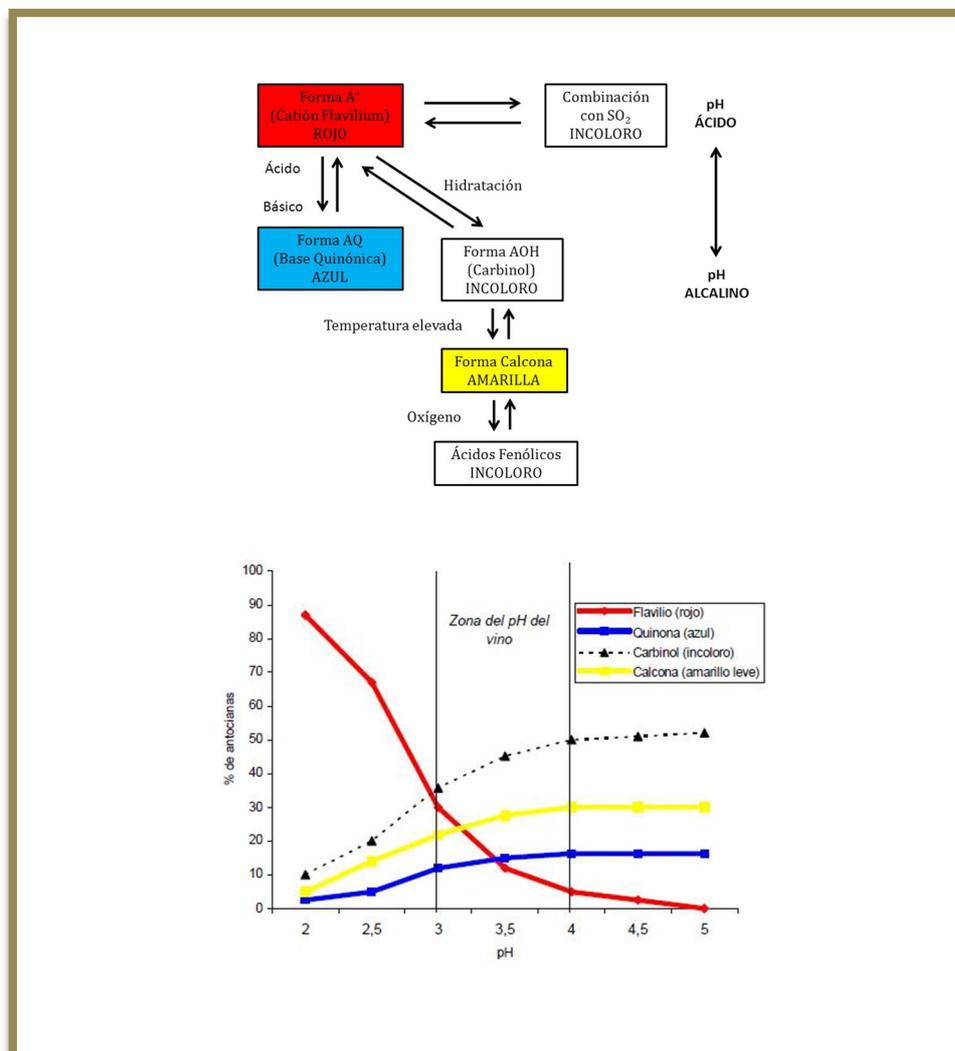


Figura 3.9. Diferentes formas de los antocianos en función del pH.

III. 6. 2. 2. INTENSIDAD DE COLOR (I. C.)

El color resulta de la absorción selectiva de ciertas radiaciones elementales, que constituyen el espectro visible. La tabla III.7 (Íñiguez et al. 1995) muestra la correspondencia entre la longitud de onda de las radiaciones absorbidas y el color aparente.

Tabla III.7. Longitudes de onda de absorción de los vinos y colores de dichas absorciones.

LONGITUD DE ONDA ABSORBIDA (nm)	Color absorbido	Color aparente
400 - 435	Violeta	Amarillo-verdoso
435 - 480	Azul	Amarillo
480 - 490	Verde-azulado	Naranja
490 - 500	Azul-verdoso	Rojo
500 - 560	Verde	Púrpura
560 - 580	Amarillo-verdoso	Violeta
580 - 595	Amarillo	Azul
595 - 605	Naranja	Verde-azulado
605 - 750	Rojo	Azul-verdoso

La caracterización del color se reduce a traducir por valores simples las curvas de absorción de los vinos como se puede observar en la figura 3.10 (Sudraud 1958).

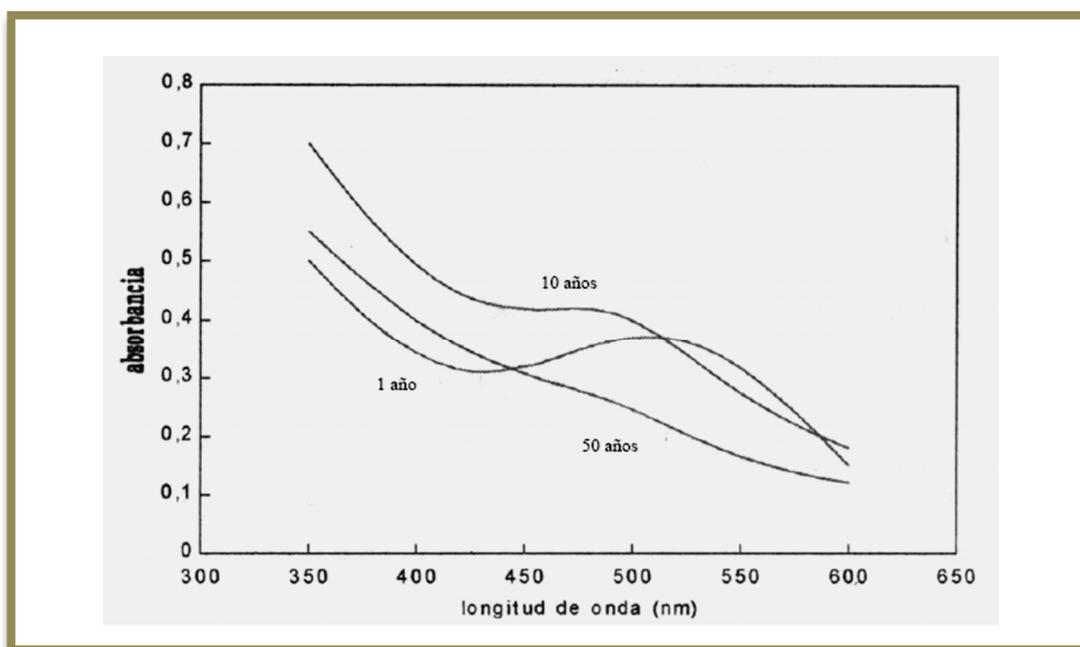


Figura 3.10. Curvas de absorción de los vinos tintos y su evolución a lo largo de los años.

Los vinos tintos jóvenes presentan un máximo de absorción a 520 nm, responsable del color rojo, debido principalmente a los antocianos libres procedentes de la uva. Durante el envejecimiento hay un aumento del color amarillo (absorción a 420 nm) en relación con el rojo, lo que explica la evolución del color rojo hacia un color rojo-amarronado (Sudraud 1958), siendo debido a la desaparición progresiva de los antocianos libres, al aumento de los complejos Antocianos-Taninos (A-T), a la oxidación de los ortodifenoles a formas quinónicas y a la formación de estructuras muy complejas de taninos condensados de alto peso molecular, a partir de procianidinas y también con polisacáridos y péptidos (Íñiguez et al. 1995).

La intensidad de color (I.C.) de los vinos, se obtiene mediante la suma de las absorbancias a 420 nm (componente amarilla), 520 nm (componente roja) y 620 nm (componente azul) de los vinos sin diluir, utilizando cubetas de 0,1, 0,2 ó 0,5 cm de paso óptico, o diluyendo 1:100 en cubetas de 1 cm de paso óptico (Ruiz Hernández 2002). Así pues, la I.C., mide la cantidad de materia colorante que contiene el vino.

$$IC = A_{420} + A_{520} + A_{620} \times \frac{\text{Dilución}}{\text{Paso óptico (cm)}}$$

Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro UV-vis SPECTRONIC 1201 Milton-Roy.

III. 6. 2. 3. TONO

La tonalidad es una medida del grado de oxidación o envejecimiento del vino, de tal manera que cuanto más se aproxime su valor a la unidad, o la supere, más oxidado se encontrará. Para vinos jóvenes los valores de tono son menores de la unidad, mientras que para vinos muy envejecidos es mayor de la unidad.

El tono, se calcula mediante el cociente entre las absorbancias a 420 nm y 520 nm, utilizando cubetas de 1 cm de paso óptico (Ruiz Hernández 2002, Saint-Cricq de Gaulejac et al. 1998, Ribéreau-Gayon et al. 2006b).

$$\text{Tono} = A_{420} / A_{520}$$

Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro UV-vis SPECTRONIC 1201 Milton-Roy.

III. 6. 2. 4. ÍNDICE DE POLIFENOLES TOTALES (IPT)

Se obtiene por lectura de la absorbancia a 280 nm, (Ribéreau-Gayon et al. 2006b, Ruiz Hernández 2002).

$$\text{IPT} = A_{280} \times \text{dilución}$$

Valores de referencia (Ruiz Hernández 2002):

Vinos tintos deficientes = 30 - 35

Vinos tintos correctos = 35 - 40 (jóvenes)

Vinos tintos para crianza = 50 - 60

Vinos tintos criados = 45 - 50

Valores de referencia (Ribéreau-Gayon et al. 2006b): Entre 6 y 120.

Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro UV-vis SPECTRONIC 1201 Milton-Roy.

III. 6. 2. 5. ANTOCIANOS LIBRES

Lectura de la absorbancia a 520 nm, y posterior lectura después de 30 minutos desde la adición de 0,5 ml de vino a 25 ml de HCl 0,1 N (Ruiz Hernández 2002, Puissant y Lèon 1967).

$$\text{Antocianos (mg/l)} = A_{520} \times 22,76 \times \text{dilución}$$

El término de la ecuación 22,76 es un factor de conversión entre el número de moléculas (medida de la absorbancia) y el peso de las mismas (unidades en las que se expresa el resultado) que tiene que ver con la media de los pesos moleculares de los antocianos presentes en el vino.

Indica el color rojo debido a los compuestos monoméricos.

Valores de referencia (Ribéreau-Gayon et al. 2006b): Entre 100 y 1500 mg/l.

(Flanzy 2003): Entre 500 y 3000 mg/kg.

Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro UV-vis SPECTRONIC 1201 Milton-Roy.

III. 6. 2. 6. ÍNDICE DE CLORHÍDRICO (I. (HCl))

Se basa en la inestabilidad de las procianidinas en un medio clorhídrico fuerte; su velocidad de precipitación estará condicionada por el grado de polimerización.

Las taninos condensados en las uvas y en los vinos son polímeros complejos de flaván-3-oles o catequinas, cuya estructura básica son unidades de (+)-catequinas y (-)-epicatequinas, que en condiciones adecuadas (calor y medio ácido) liberan carbocationes inestables que son convertidos en productos de condensación, principalmente cianidina (debido a esto estos compuestos también son llamados procianidinas). Así pues, el índice de clorhídrico refleja el estado de polimerización de los taninos en el vino, cuyo cambio depende de las condiciones de envejecimiento y/o crianza.

El procedimiento ha requerido la combinación de 10 ml de vino, 15 ml de HCl 12N y 5 ml de H₂O; esta dilución a su vez se ha diluido treinta veces con agua destilada, y habiéndose realizado en la misma una medida instantánea de la absorbancia (A₀), a 280 nm en cubetas de 1 cm de paso óptico. Se efectuó la misma operación transcurrida 7 horas y previa centrifugación, y se obtuvo un nuevo valor (A₁). El índice de clorhídrico viene dado por la relación (Ribéreau-Gayon et al. 2006b):

$$I. (HCl) = \frac{(A_0 - A_1)}{A_0} \times 100$$

Valores de referencia (Ribéreau-Gayon et al. 2006b):

Valores entre 5 - 10, al principio de la crianza en barrica en vinos muy ligeros.

Valores entre 10 – 25, vinos apropiados para la crianza.

Valores > 25, en vinos con una alta concentración en compuestos fenólicos altamente polimerizados.

Valores por encima de 35 – 40, los taninos precipitan, lo que disminuye su valor.

Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro UV-vis SPECTRONIC 1201 Milton-Roy.

III. 6. 3. EVOLUCIÓN DE LOS COMPUESTOS FENÓLICOS DURANTE LA CRIANZA DEL VINO

Se ha realizado un seguimiento de los compuestos fenólicos de los vinos desde su descubierta (semana 0) hasta su paso a barrica (semanas 8-10), así como durante su crianza en barricas a lo largo de 12 meses. Se analizaron los parámetros pH, intensidad de color (I.C.), tono, índice de polifenoles totales (IPT), antocianos totales e índice de clorhídrico empleando las técnicas descritas anteriormente para los mostos, y taninos totales siguiendo la técnica descrita a continuación.

III. 6. 3. 1. TANINOS

Para el análisis de los taninos (Ribéreau-Gayon et al. 2006b) se emplearon dos muestras de 4 ml de vino (dilución 1:50), 2 ml de H₂O y 6 ml de HCl 12N. Una de las muestras se calentó en un baño a 100° C durante 30 minutos y se le agregó 1 ml de etanol (95%) para solubilizar el color rojo que aparece. La otra muestra (referencia), no se calentó y se le adicionó 1 ml de etanol (95%). Se midieron los incrementos de absorbancia de la muestra con y sin calentamiento a 520, 470 y 570 nm empleando una cubeta de 1 cm de paso óptico. Con los datos obtenidos y aplicando las fórmulas abajo descritas, obtenemos tres valores de incremento de la absorbancia medida a 520 nm, de los cuales se utiliza el valor mínimo, que representa mejor la transformación de las procianidinas, ya que en función de la presencia de sustancias parasitarias, la reacción se amplifica hacia longitudes de onda mayores (malva) o hacia longitudes de onda menores (naranja-amarillo).

La concentración de taninos en vino (g/l) se obtiene a partir de las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned}\Delta A_{520} &= 1,1 \times \Delta A_{470} \\ \Delta A_{520} &= 1,54 \times \Delta A_{570}\end{aligned}$$

$$C \text{ (g/l)} = 15,7 \times \Delta A_{520}$$

Valores de referencia (Glories 1984, Ribéreau-Gayon et al. 2006b): Entre 1 y 4g/l.

(Ruiz Hernández 2002): Gran vino > 3 g/l.

Vino normal 2-2,5 g/l.

Vino mediocre < 2 g/l.

Vino joven < 2 g/l.

Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro UV-vis MILTON ROY Spectronic 1201.

III. 6. 3. 2. DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS POR HPLC (HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY)

Se llevó a cabo en dos fases. En primer lugar se realizó una extracción en fase sólida (SPE) y posteriormente se analizaron las muestras en HPLC (Pérez Magariño et al. 2008).

III. 6. 3. 2. a. EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA (SPE)

La SPE se llevó a cabo utilizando cartuchos **Oasis® HLB 6 cc (200 mg) de Waters** (N- vinilpirrolidona – divinilbenzeno copolímero), de tamaño medio de partícula/cantidad de sorbente: 30µm/200mg.

La filtración se ha realizado en un Manifold. Previamente se acondicionaron los cartuchos haciendo pasar sobre los mismos 3 ml de metanol y posteriormente 3 ml de agua milliQ. Las muestras de vino que han sido extraídas (2 ml) fueron previamente acidificadas con H₂SO₄ 1 N (0,5 ml). De forma posterior al paso de las muestras por los cartuchos, estos han sido lavados con 5 ml de agua milliQ. Finalmente se han eluido los compuestos fenólicos empleando 5 ml de etanol y fueron recogidos para su posterior desecación.

Las fracciones se evaporaron hasta sequedad en un SpeedVac, el cual trabaja a vacío y a temperatura ambiente. Después de la evaporación, se redisolviéron en 1 ml de solución metanol/agua (20:80) y se analizaron en HPLC.

III. 6. 3. 2. b. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICACIA (HPLC)

El cromatógrafo empleado fue de la marca **Waters**, modelo **Alliance 2695**, equipado con un detector marca **Waters**, modelo **2487 Dual λ** Absorbance. La separación cromatográfica se llevó a cabo en una columna modelo **XBridge™ C18 5 µm 4,6 x 250 mm**, de la marca Waters.

Las condiciones cromatográficas empleadas fueron modificadas a partir de las propuestas por Pérez Magariño et al. 2008b. Los solventes usados fueron:

FASE A: Agua/ Ác. Acético (98:2)

FASE B: Agua/ Acetonitrilo/ Ác. Acético (78:20:2)

La temperatura de la columna se mantuvo a 25 °C, y la de las muestras a 4 - 7° C. El volumen de inyección de las muestras fue de 10 µl, mientras que el flujo ha sido de 1 ml/minuto. Se utilizó un detector UVA-Vis y los compuestos se identificaron a una longitud de onda de 280 nm.

Se empleó un flujo en gradiente según se indica en la tabla III.8.

Para la determinación de los compuestos fenólicos, se utilizaron muestras previamente concentradas por SPE, excepto para la malvidina, donde las muestras simplemente se filtraron por malla de nylon de 0,45 µm de diámetro de poro.

Tabla III.8. Condiciones del flujo en gradiente empleadas.

Tiempo (min)	(%) Fase A	(%) Fase B
	100	0
15	75	25
35	30	70
60	0	100
65	0	100
70	100	0
85	100	0
87	100	0

La identificación de los distintos compuestos fenólicos se realizó por comparación con los espectros UV y los tiempos de retención (Rt) respecto a sus patrones externos. La cuantificación se llevó a cabo por el método del estándar externo (empleándose como tal el Cloruro de cianidina-3-O-latirósido (CyL), ya que es un polifenol que no aparece de forma natural en el vino, figuras 3.11 y 3.12), por lo que se adicionó una concentración conocida de estándar externo a todas los patrones y a todas las muestras, hallándose después la relación entre cada compuesto fenólico a determinar y éste, luego, esta relación se empleó en la ecuación de la recta para hallar las concentraciones de cada compuesto en cada muestra.

Los patrones empleados para las determinaciones cromatográficas pertenecen a las casas comerciales **Sigma-Aldrich** (Ácido gálico, ácido cafeico, ácido transferúlico, (+)catequina hidrato, (-)epicatequina y t-resveratrol) y **Extrasynthèse-Francia** (Cloruro de cianidina-3-O-latirósido, cloruro de malvidina-3-O-glucósido y ácido 2-Cumárico).

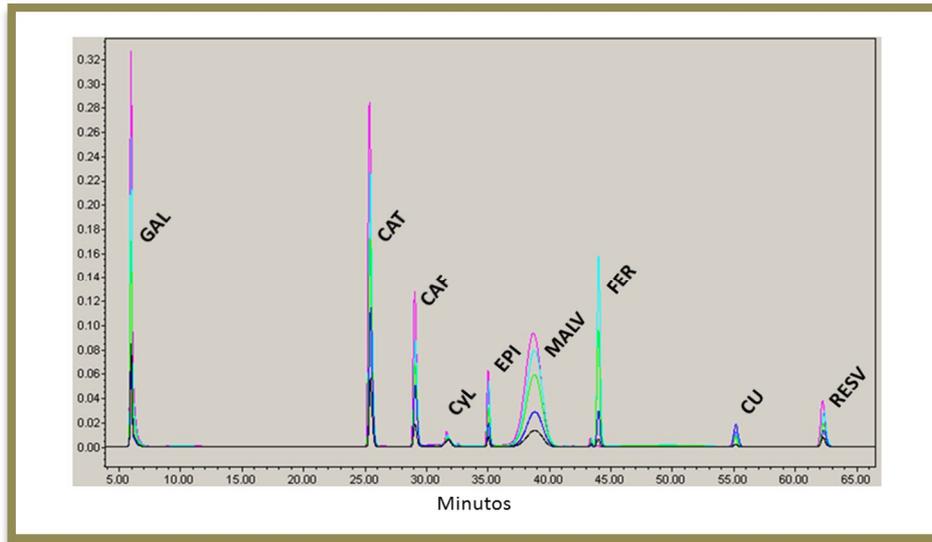


Figura 3.11. Cromatograma que muestra los patrones y sus Rt.

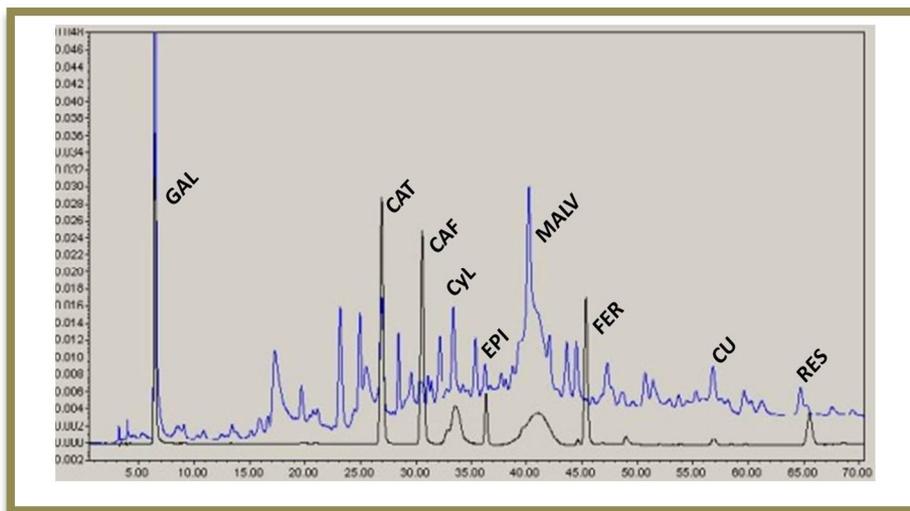


Figura 3.12. Cromatograma de muestra comparado con patrones para identificación de los compuestos a determinar.

Para la cuantificación de los compuestos polifenólicos elegidos, se realizaron rectas patrón y se obtuvieron las ecuaciones de las mismas, como se puede observar en la tabla III.9.

Tabla III.9. Compuestos determinados y tiempos de retención (Rt).

Compuesto (por orden de elución)	Abreviatura	Rt ± sd	Ecuación de la recta	R ²
ÁC. GÁLICO	GAL	6,14±0,19	y = 0,1214x + 0,2615	0,9969
(+)CATEQUINA	CAT	26,08±0,64	y = 0,0337x - 0,1014	0,9988
ÁC. CAFEICO	CAF	29,51±0,82	y = 0,2362x - 0,1212	0,9955
(-)EPICATEQUINA	EPI	35,35±0,45	y = 0,0423x + 0,1599	0,9900
*MALVIDINA	MALV	40,33±0,63	y = 0,2298x - 0,0226	0,9971
t-FERÚLICO	FER	44,55±0,94	y = 0,1930x - 0,0017	0,9956
ÁC. CUMÁRICO	CU	56,12±0,67	y = 0,0294x + 0,0719	0,9925
t-RESVERATROL	RESV	64,07±0,69	y = 0,2298x - 0,0226	0,9945

* Cloruro de malvidina-3-O-glucósido

Los polifenoles estudiados pertenecen a distintas familias como se detalla en la figura 3.13.

<p>- No flavonoides:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Ácidos fenólicos: Mayoritariamente en la pulpa. <ul style="list-style-type: none"> *Ácidos benzoicos: Ác. Gálico. *Ácidos hidroxicinnámicos: Ác. p-cumárico, Ác. Cafeico, Ác. Ferúlico. - Estilbenos Resveratrol. <p>- Flavonoides: Mayoritariamente en hollejos, semillas y raspón.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Flavanoles ó flavanos-3-oles ó 3-flavanoles = TANINOS Catequina y Epicatequina. - Antocianidoles ó antocianidinas = ANTOCIANOS Malvidina.
--

Figura 3.13. Familias y polifenoles analizados.

III. 7. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS DATOS

Los datos han sido tratados estadísticamente usando el programa SPSS. Previamente al análisis estadístico de los datos se ha procedido a la eliminación de los outliers cuya $Z \geq \mu \pm 2 \sigma$, siendo Z el valor tipificado de las distintas variables expresadas en unidades de desviación típica (s), al dividir por ella el efecto de la media ($Z = X_i - \bar{x} / s$).

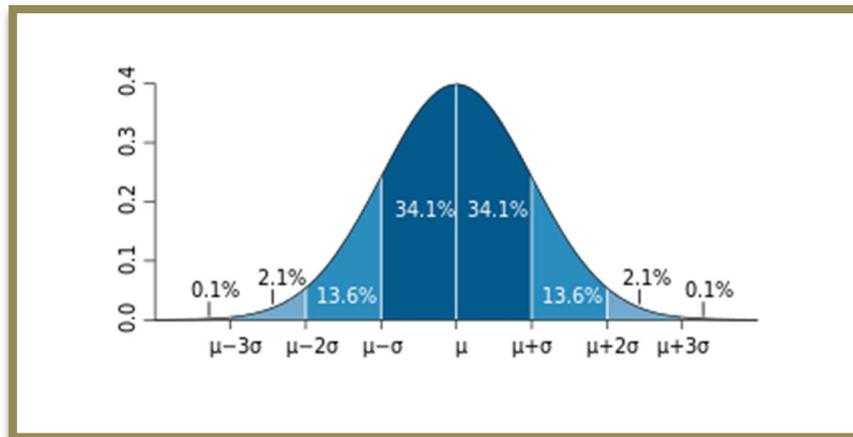


Figura 3.14. Distribución de probabilidad alrededor de la media en una distribución $N(\mu, \sigma)$.

Los outliers, son valores atípicos que surgen de un error de procedimiento, que ocurren por un hecho extraordinario pero que tienen explicación y/u observaciones extraordinarias sin explicación.

Así pues, en las distribuciones normales, en el rango de $\pm 2 \sigma$ con respecto de la media, se agrupan el 95,4% del total de los datos, por lo que como máximo se eliminarían el 4,6% del conjunto global de los datos.

III. 7. 1. ANÁLISIS DE VARIANZA (ANOVA)

Se han obtenido las medias y las desviaciones estándar como medida de dispersión de los datos obtenidos de cada repetición en cada muestreo a lo largo de los tres años del ensayo para todos los parámetros analizados de los materiales estudiados (suelo, material vegetal (hojas), vendimias, mostos y vinos).

El análisis de la varianza de un factor, o de una vía, se ha llevado a cabo, teniendo en cuenta el tipo de ensayo realizado y los objetivos inicialmente

planteados, tomando como variable independiente el tratamiento aplicado (siendo **T** el testigo o control, **E** espuma de azucarería y **D** dolomita). El fin buscado ha sido observar si existen diferencias significativas entre las medias de los distintos tratamientos en los parámetros analizados a nivel de suelo, hojas, vendimias, vinos y compuestos fenólicos individuales.

El modelo aplicado en este tipo de análisis estadístico sería:

$$X_{ij} = \mu_i + \varepsilon_{ij}$$

$$X_{ij} = \mu + (\mu_i - \mu) + \varepsilon_{ij}$$

$$X_{ij} = \mu + \alpha_i + \varepsilon_{ij}$$

donde $X_{ij} = \mu + \alpha_i$ es la cantidad que depende del tratamiento usado (descompuesta en una media global y un efecto del tratamiento) y ε_{ij} es la cantidad que depende solamente de la unidad experimental y que se identifica con el error experimental.

La hipótesis de que los distintos tratamientos no producen ningún efecto (o la de que las medias de todas las poblaciones son iguales, H_0) se contrasta mediante el análisis de la varianza de una vía, comparando la variabilidad entre grupos con la variabilidad dentro de los grupos.

$$H_0: \mu_1 = \dots = \mu_r = \mu$$

$$H_1: \mu_i \neq \mu_j$$

El análisis de la varianza se basa en la descomposición de la variabilidad total en dos partes, una parte debida a la variabilidad entre las distintas poblaciones o tratamientos (variabilidad entre grupos o variabilidad explicada por el diseño) y otra parte que puede considerarse como la variabilidad intrínseca de las observaciones (variabilidad dentro de los grupos o residual).

$$Q = Q_E + Q_R$$

La variabilidad entre grupos sería

$$Q_E = \sum_{i=1}^r n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2$$

mide la discrepancia entre los grupos y la media global, de forma que si no hay diferencias entre ellos (la hipótesis nula es cierta) obtendremos variabilidades

pequeñas. Si, por el contrario, la hipótesis nula es falsa, cabe esperar que la variabilidad entre grupos sea grande.

La variabilidad dentro de los grupos

$$Q_R = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$$

mide la variabilidad intrínseca de las observaciones, es decir, si el experimento está bien diseñado y no se incluyen factores de variación distintos al estudiado, debe ser error puramente aleatorio producido como resultado de la variabilidad biológica del material experimental.

El contraste del análisis de la varianza se basa en la comparación de la variabilidad entre y la variabilidad dentro, rechazaremos la hipótesis nula (H0) siempre que la variabilidad "entre" sea grande, pero utilizando como patrón de comparación la variabilidad "dentro". Es decir, aceptaremos un efecto de los tratamientos siempre que estos produzcan mayores diferencias en las unidades experimentales que las que habría sin la aplicación de los mismos.

III. 7. 2. ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES (ACP)

El análisis de componentes principales (ACP), o análisis factorial, es una técnica de reducción de datos que se emplea para encontrar grupos homogéneos a partir de un conjunto numeroso de variables. Esos grupos homogéneos se forman con las variables que correlacionan mucho entre sí y procurando, que unos grupos sean independientes de otros.

Es una técnica de reducción de la dimensionalidad de los datos. Su objetivo es buscar el número mínimo de dimensiones capaces de explicar el máximo de información contenida en los datos.

A diferencia de lo que ocurre en otras técnicas como el análisis de la varianza o la regresión, en el análisis factorial todas las variables cumplen el mismo papel, todas son independientes, es decir, no existe a priori, una dependencia conceptual de unas sobre otras.

Para llevar a cabo un ACP se siguen los siguientes pasos:

- **Análisis de la matriz de correlaciones**

Un análisis de componentes principales tiene sentido si existen altas correlaciones entre las variables, ya que esto es indicativo de que existe información redundante y, por tanto, pocos factores explicarán gran parte de la variabilidad total.

- **Selección de los factores**

La elección de los factores se realiza de tal forma que el primero recoja la mayor proporción posible de la variabilidad original; el segundo factor debe recoger la máxima variabilidad posible no recogida por el primero, y así sucesivamente. Del total de factores se elegirán aquéllos que recojan el porcentaje de variabilidad que se considere suficiente. A éstos se les denominará componentes principales.

- **Análisis de la matriz factorial**

Una vez seleccionados los componentes principales, se representan en forma de matriz. Cada elemento de esta representa los coeficientes factoriales de las variables (las correlaciones entre las variables y los componentes principales). La matriz tendrá tantas columnas como componentes principales y tantas filas como variables.

- **Rotación de los factores**

Con la rotación de los factores se intenta que a partir de una solución inicial, los factores sean fácilmente interpretables. Para ello se busca que la correlación entre cada variable y un factor se aproxime a 1. En nuestro ACP se ha empleado la rotación *varimax*, que es un método de rotación ortogonal que persigue que las cargas de las variables sobre los factores sean únicas, es decir, que cada variable sólo se apoye sobre un factor y además que estos factores sean ortogonales entre sí para no perder generalidad y simplificar la interpretación. El objetivo es que para cada factor, las correlaciones sean lo más dispersas posibles.

* **Capítulo IV**

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV. 1. RESULTADOS DE SUELOS

Se han llevado a cabo 16 muestreos, en los cuales se han determinado las características físico-químicas y biológicas de los suelos, en los que se han realizado todos los ensayos, las épocas de los muestreos corresponden a las de mayor demanda de los nutrientes por parte de la planta (Hidalgo 1999), brotación, floración, cuajado, envero y un último muestreo para comprobar el estado en el que ha quedado el suelo de cultivo correspondiente a la fase de agostamiento o parada vegetativa (tabla IV.1).

Los resultados de suelo obtenidos para cada tratamiento y en cada muestreo se pueden ver en el anexo I, tabla A.1.

Tabla IV.1. Estados fenológicos de los muestreos por año.

Año/Muestreo				Estado fenológico
2008	2009	2010	2011	
0				Parada vegetativa
	1	6	11	Brotación
	2	7	12	Floración
	3	8	13	Cuajado
	4	9	14	Envero
	5	10	15	Parada vegetativa

IV. 1. 1. RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS

A continuación se presenta la descripción de la estructura física del suelo y aquellos parámetros determinados que han mostrado los resultados de fertilidad más interesantes en las subparcelas estudiadas, teniendo en cuenta el problema inicial de los suelos ácidos y los objetivos que se habían propuesto.

IV. 1. 1. 1. CLASE TEXTURAL

Siguiendo el método expuesto en el apartado III. 3. 2. 4 del capítulo III (material y métodos), el suelo del viñedo objeto de estudio, presenta una textura de franca a franca-arcillosa, que se caracteriza por una elevada concentración de elementos finos (arcillas y limos), que se incrementan en profundidad.

Tabla IV.2. Análisis textural del suelo.

Profundidad (cm)	Arena %	Limo %	Arcilla %	Clase Textural (USDA)
0-30	21,50	48,21	30,29	Franco-arcillosa
30-60	17,50	50,21	32,29	Franco-arcillo-limosa

IV. 1. 1. 2. pH

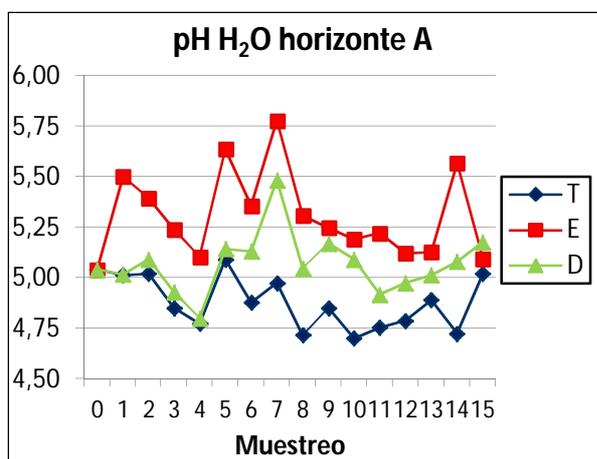
Este parámetro también denominado reacción del suelo, es la forma más rápida y fácil de determinar la concentración de protones en la solución del suelo y de diagnosticar los efectos perjudiciales potenciales de la acidez.

IV. 1. 1. 2. a. pH en H₂O (1:2,5)

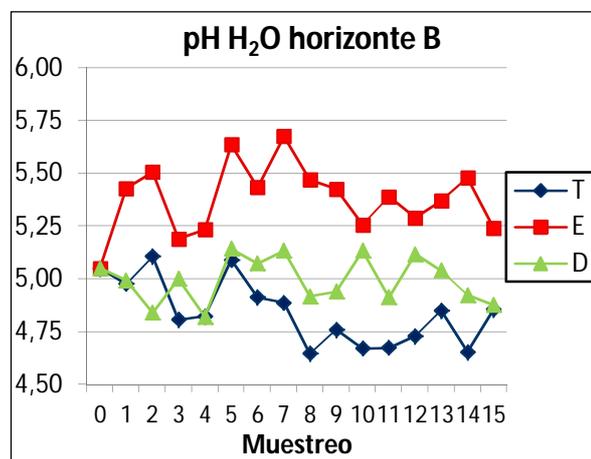
La evolución de la concentración de protones (H^+) en los horizontes superficial y subsuperficial, durante los años que ha durado el estudio, ha sido similar entre tratamientos en ambos horizontes, como se puede observar en las gráficas 4.1 y 4.2.

Asimismo se aprecia como el pH H₂O en el suelo denominado **Testigo**, ha sido inferior a los otros dos durante los tres años de estudio, siendo el tratamiento denominado **Espuma** en el que se ha obtenido un mayor incremento en los valores del pH en el suelo, como se puede ver en las gráficas 4.1 y 4.2.

El rango de pH más adecuado para el normal desarrollo de las plantas de vid, varía según diferentes autores; así podemos situar el rango óptimo en el intervalo de 5,3 a 6,8 (Bernier y Alfaro 2006), o podemos indicar que a pH < 6,0 se reduce el rendimiento de la vid (Urbano 2002).



Gráfica 4.1. Evolución de pH H₂O horizonte A.



Gráfica 4.2. Evolución de pH H₂O horizonte B.

Dentro de los dos horizontes de suelo descritos y estudiados, ha sido en el horizonte superficial, en el que se han apreciado valores superiores a los de partida (muestreo inicial) a lo largo de todo el ensayo.

Sin embargo, en el horizonte subsuperficial, el valor de pH en el tratamiento **Testigo**, ha disminuido entre el muestreo inicial y el final, mientras que en los tratamientos **Dolomita** y **Espuma** se ha producido un aumento de este valor durante el periodo de estudio, aunque en el tratamiento con **Espuma** este aumento se mantuvo hasta el final con un valor superior al inicial, mientras que el realizado con **Dolomita** este aumento no ha sido tan notable, mostrando al final valores similares al **Testigo**.

Se sabe que el aluminio adopta diferentes formas iónicas (Bohn et al. 2001) en función del pH del suelo, así el ion Al^{3+} fitotóxico predomina a $pH < 4,7$ (a partir del muestreo 8, correspondiente al estado fenológico de cuajado del año 2010, en el tratamiento **Testigo** en ambos horizontes), mientras que predomina la forma $Al(OH)_2^+$ a valores de pH comprendidos entre 4,7 – 6,5 (en los tratamientos **Espuma** y **Dolomita** en todo el estudio en ambos horizontes, y en el tratamiento **Testigo** entre los muestreos 0 y 8 en ambos horizontes, por efecto de la mayor acidificación del suelo en dicho tratamiento).

Los resultados obtenidos están en concordancia con los que obtuvieron Vidal et al. (2006), en los que también se observó que la **Espuma** presentaba valores significativamente más elevados de pH que la **Dolomita**, y esta a su vez también sobre el **Testigo**. Esos mismos resultados fueron obtenidos por González et al. (2003), aunque en este caso sólo sobre el horizonte A, mientras que en el horizonte B fue la **Dolomita** la que arrojó unos valores de pH superiores a la **Espuma**.

Así, el aumento del pH es un hecho importante, ya que era uno de los objetivos buscados con la utilización de estos materiales enmendantes, por que como se comentó en el capítulo I, la acidez de estos suelos es uno de los principales problemas para la nutrición de la vid, de modo que al incrementar el pH se mejoran las características físicas, químicas y biológicas del suelo (Porta Casanellas 1982), se aumenta la biodisponibilidad de nutrientes en el mismo (Jackson 2008, Fageria 2009), y se disminuye la fitotoxicidad causada por el Al^{3+} .

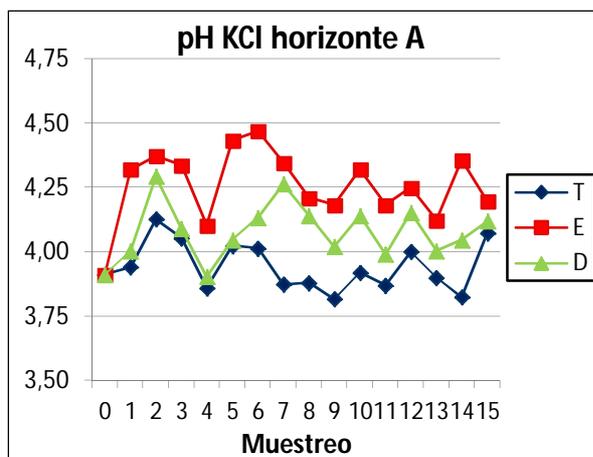
Además a pH de suelo extremadamente ácido se inhibe el desarrollo del sistema radicular de la planta debido a la alta concentración de Al^{3+} fitotóxico (Kirchhof et al. 1991). Por lo tanto, al incrementar el valor del pH y a la vez disminuir la concentración de Al^{3+} , se favorecerá el desarrollo radicular y así la planta tendrá

una mayor capacidad de exploración, lo que afectará de forma global a la mejora de las características del producto final (bayas) y por lo tanto del vino elaborado.

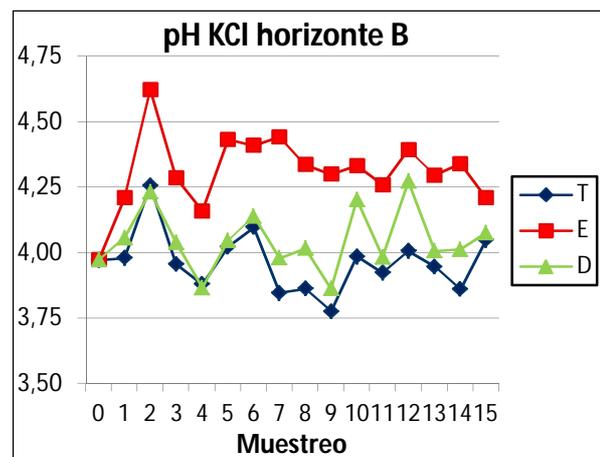
IV. 1. 1. 2. b. pH en KCl 1M (1:2,5)

En el caso de suelos ácidos, el pH determinado en KCl describe la reserva de acidez, por lo que también se le denomina acidez potencial o intercambiable. Este pH así medido, refleja la cantidad de protones fijados al complejo de cambio y que no están disociados pero que pueden hacerlo a medida que se neutralicen los existentes en la disolución del suelo (Navarro y Navarro 2003, Saña Vilaseca et al. 1996).

De forma similar a como sucede en el apartado anterior, los valores encontrados en pH KCl, han sido inferiores en el tratamiento **Testigo** en los horizontes A y B, a lo largo de los tres años de seguimiento, siendo más marcada la diferencia en el horizonte A que en el B. También se sigue observando que es el tratamiento **Espuma** en el que se ha producido un mayor incremento en los valores de pH KCl respecto al de **Dolomita**, y que dicho incremento se mantiene incluso hasta el muestreo final (gráficas 4.3 y 4.4).



Gráfica 4.3. Evolución de pH KCl horizonte A.



Gráfica 4.4. Evolución de pH KCl horizonte B.

Estos resultados son similares a los descritos por Urbano et al. (1998), donde las enmiendas empleadas en ese caso (caliza y espuma de azucarería), han incrementado el valor del pH KCl respecto al **Testigo**, aunque en nuestro estudio este incremento no ha llegado a ser tan notable siendo en nuestro caso inferior a 0,5 unidades para la **Espuma** y aproximadamente la mitad en la **Dolomita**, en el horizonte A.

IV. 1. 1. 2. c. Diferencia pH H₂O - pH KCl

Este valor indica la tendencia a la acidificación del suelo. Varía entre 0,5 - 1 unidades (Porta et al. 1999), siendo inferior el pH en KCl. Si la diferencia entre ambos pH es muy elevada (con valores próximos a 1 unidad o superior), debe suponerse que el complejo de cambio está ocupado mayoritariamente por protones (o por cationes de hidrólisis ácida, fundamentalmente aluminio en su forma iónica), se dice entonces que el complejo de cambio del suelo está desaturado; estos suelos presentan un gran problema para la corrección de su acidez, mientras que si la diferencia está entre 0,6 – 0,8, no existe tal riesgo.

Como se puede observar en nuestro caso (gráficas 4.5 y 4.6), los valores se encuentran en torno a 1 unidad de diferencia. En los suelos con cargas permanentes, es decir, con cargas no dependientes del pH, ocurre la siguiente reacción que se muestra en la figura 4.1, por lo que los valores de pH en KCl han de ser inferiores a los medidos en solución de H₂O, ya que el KCl desplaza los protones H⁺ del complejo de cambio, lo que acidifica más el medio.

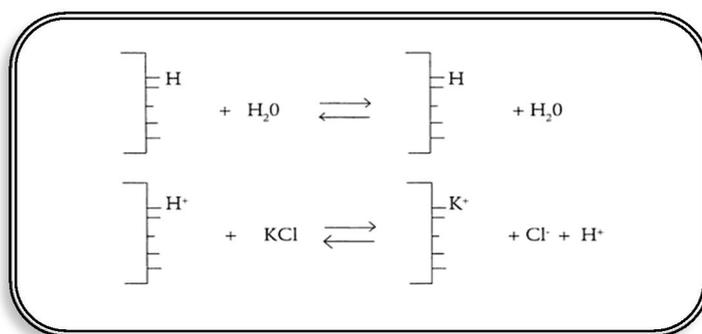
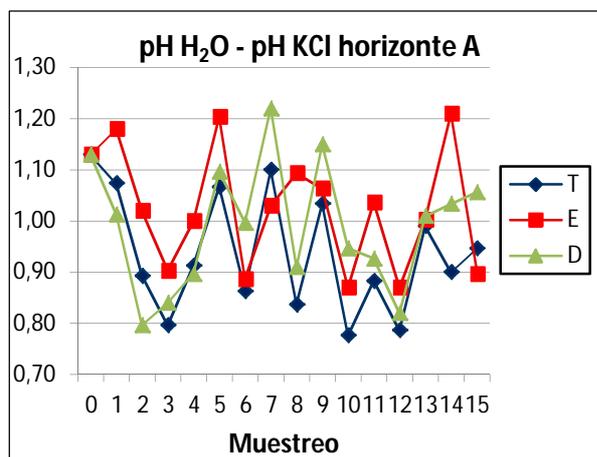
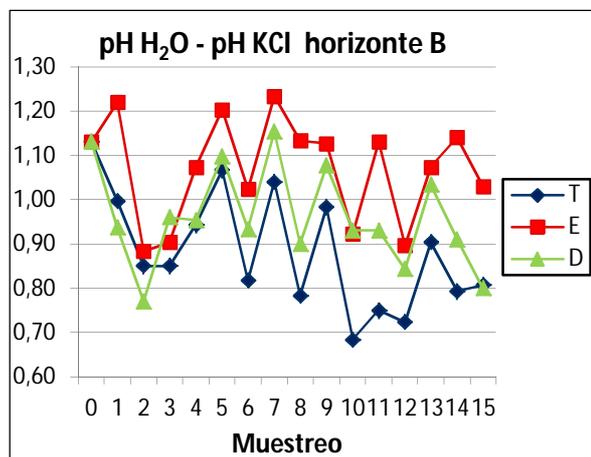


Figura 4.1 Reacción al tratar el suelo con H₂O o con KCl (Casanova 1991).



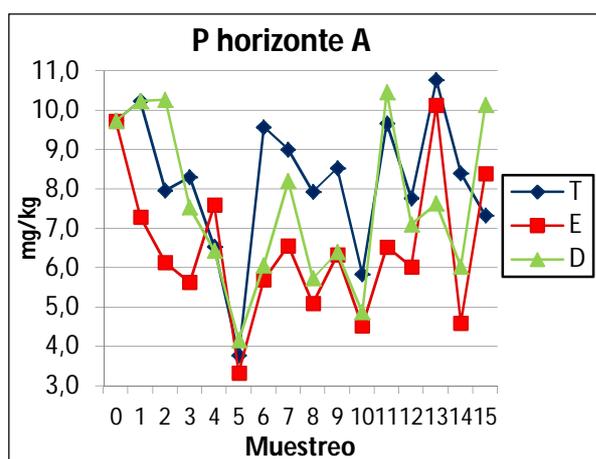
Gráfica 4.5. Evolución de pH H₂O – pH KCl horizonte A.



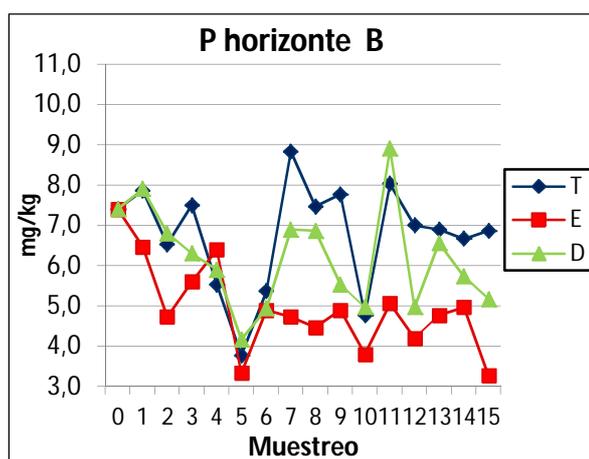
Gráfica 4.6. Evolución de pH H₂O – pH KCl horizonte B.

IV. 1. 1. 3. Fósforo

La concentración de fósforo encontrada en las parcelas analizadas es deficiente para el cultivo de la vid (Saña Vilaseca et al. 1996). Éste ha sufrido una disminución desde el muestreo inicial (muestreo 0) hasta el segundo año de estudio (muestreo 10), como se aprecia en las gráficas 4.7 y 4.8, siendo más pronunciada en el horizonte B (excepto para el **Testigo**) que en el horizonte A y a su vez en el tratamiento **Espuma** más que en los otros dos tratamientos. El tratamiento **Dolomita**, ha presentado una concentración intermedia entre el **Testigo** y la **Espuma**.



Gráfica 4.7. Evolución del P horizonte A.



Gráfica 4.8. Evolución del P horizonte B.

Los efectos de la aplicación de enmiendas calizas sobre la disponibilidad del *P* son diversos. Según algunos autores el efecto de las enmiendas calizas sobre el *P* del suelo puede aumentar, disminuir o incluso no tener ningún efecto sobre su disponibilidad (Fageria et al. 1988, Haynes 1982, Anjos y Rowell 1987). Según otros autores (Bernier y Alfaro 2006), la aplicación de enmiendas calizas no provoca un aumento en su contenido en el suelo (ya que no suelen contener *P* en su composición), ni provoca su liberación de formas retenidas, pero sí favorece su disponibilidad aplicado tras el encalado.

De este modo, en nuestros resultados las concentraciones de fósforo son inferiores en ambos tratamientos respecto al **Testigo**. Pérez et al. (2013), demostraron en otro experimento con espuma de azucarería aplicada en viñedo asentado sobre suelo ácido, que esta aumentaba la concentración de *P* en suelo respecto al control, aunque también se han obtenido concentraciones inferiores al control en otros estudios con dolomita aplicada sobre una raña (Vidal et al. 2006), aunque en este caso no sucedió lo mismo para la enmienda espuma.

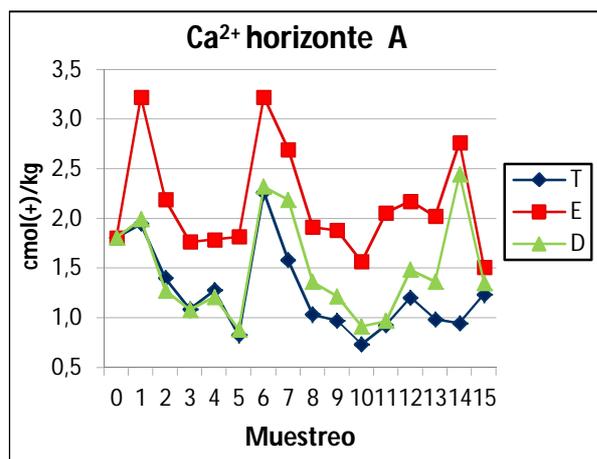
Estos resultados se explican debido al aumento de su disponibilidad, lo cual produce una mayor asimilación en las plantas correspondientes al tratamiento con **Espuma**, sobre todo a partir del segundo año de estudio, dada la mayor disponibilidad de este nutriente y al proceso de retroacción de los fosfatos por los puentes de calcio (corresponde al muestreo sexto en los suelos). Esta explicación se puede observar por el incremento del contenido en P en las hojas de vid analizadas, como se puede comprobar en el apartado correspondiente al material vegetal, disminuyendo así su concentración en los suelos donde fueron aplicadas.

IV. 1. 1. 4. Calcio

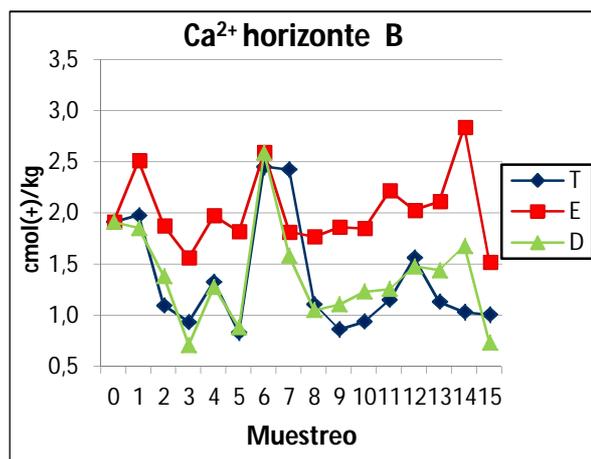
Teniendo en cuenta el bajo pH del suelo, la reducida capacidad de intercambio catiónico (CIC) y el elevado contenido en Al^{3+} , se observa que las concentraciones iniciales (muestreo 0) del Ca^{2+} corresponden a valores deficientes.

Como se puede observar en las gráficas adjuntas, el tratamiento correspondiente a la enmienda **Espuma** ha mostrado un incremento en los valores de este nutriente y dicho aumento y evolución ha sido similar a lo largo de los años de estudio en los horizontes superficial y subsuperficial.

El tratamiento con **Dolomita** ha presentado valores ligeramente superiores al tratamiento denominado **Testigo** a lo largo de dichos años, que no ha provocado una variación en los valores del Ca^{2+} (gráficas 4.9 y 4.10).



Gráfica 4.9. Evolución del Ca^{2+} horizonte A.



Gráfica 4.10. Evolución del Ca^{2+} horizonte B.

Así pues, se observa cómo el tratamiento más efectivo en el aumento de la concentración de Ca^{2+} ha sido el realizado con **Espuma**, que ha dado lugar a un

incremento medio de una unidad sobre los realizados con **Dolomita** y el denominado **Testigo**.

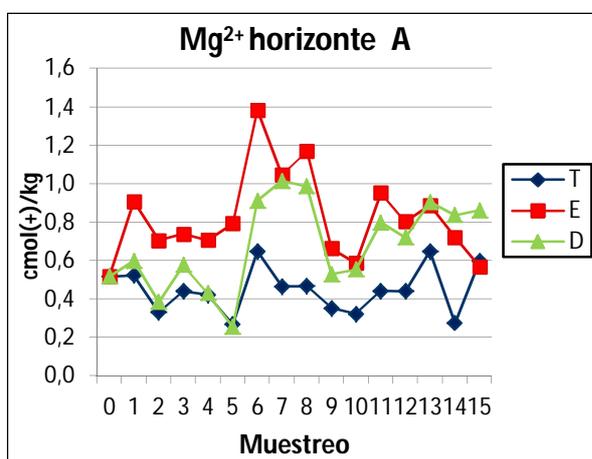
Estos resultados son explicados por la mejor y más rápida solubilización de la **Espuma**, lo que provoca que el Ca^{2+} actúe antes en el suelo y se encuentre en mayores concentraciones que el calcio existente en la **Dolomita** que tiene una evolución más lenta.

La enmienda **Espuma**, se ha mostrado igual de eficaz que en otros estudios realizados, sobre otros cultivos, y alcanzando valores similares de Ca^{2+} en el suelo ácido (Pérez et al. 2013). De forma contraria a lo que cabría esperar, la **Dolomita** no ha arrojado un aumento tan apreciable como sí se produjo en otros estudios (Vidal et al. 2006, González et al. 2005, Millán et al. 2010).

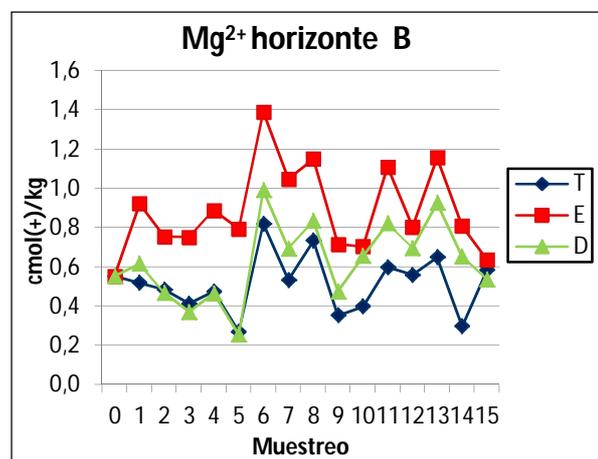
IV. 1. 1. 5. Magnesio

De manera similar al elemento anterior, los valores iniciales también eran deficientes, siendo las concentraciones adecuadas para la mayoría de cultivos entre 1-2 $cmol(+) \times kg^{-1}$ (Fageria 2001b, 2002b).

Se aprecia cómo los valores más elevados se obtienen con el tratamiento **Espuma** desde el muestreo uno en ambos horizontes, y cómo a partir del muestreo 6 (segundo año de estudio), los valores del Mg^{2+} en el tratamiento **Dolomita** casi se igualan a los de la **Espuma**, siendo superiores ambos a los del **Testigo** en el horizonte A. No obstante, los mejores resultados corresponden al realizado con **Espuma** en ambos horizontes con respecto al tratamiento **Testigo**, y en el horizonte B con respecto al **Testigo** y a la **Dolomita**, gráficas (4.11 y 4.12).



Gráfica 4.11. Evolución del Mg^{2+} horizonte A.



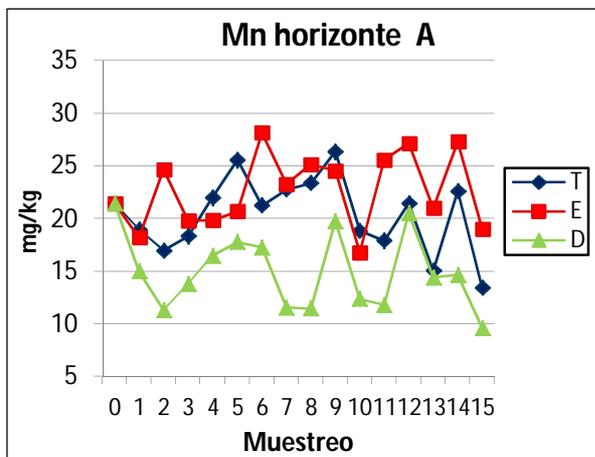
Gráfica 4.12. Evolución del Mg^{2+} horizonte B.

De forma similar a como sucede con el calcio, su mayor incremento en el tratamiento **Espuma** es debido a su mejor y más rápida solubilización que la **Dolomita**.

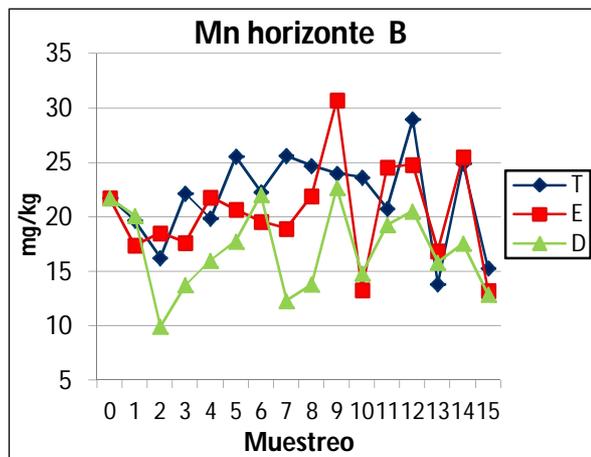
Los resultados obtenidos son diferentes a los mostrados por Vidal et al. (2006), ya que en nuestro estudio, la **Espuma** ha mostrado valores superiores al **Testigo** y a la **Dolomita**, obteniendo esta valores intermedios. También en nuestro caso se observa que los resultados obtenidos para el Mg^{2+} , son más efectivos en su aumento respecto al **Testigo** que los obtenidos por González et al. (2005) donde los resultados apenas difieren del **Testigo**.

IV. 1. 1. 6. Manganeso

El manganeso contribuye a la síntesis de importantes metabolitos secundarios que conducen a la producción de compuestos fenólicos, glucósidos cianogénicos y compuestos de la lignina (Burnell 1988).



Gráfica 4.15. Evolución del Mn horizonte A.



Gráfica 4.16. Evolución del Mn horizonte B.

Se observa que el tratamiento **Dolomita** es el que ha mostrado unas concentraciones menores durante los años de estudio en el horizonte A y prácticamente también en el horizonte B, esto es debido a su insolubilización por los carbonatos aportados por la enmienda **Dolomita**, lo cual hace que no sean extraíbles y por lo tanto tampoco asimilables por las plantas. Los tratamientos **Testigo** y **Espuma** han mostrado resultados similares entre ellos desde el inicio y durante los dos primeros años de estudio (hasta el muestreo 10), después el tratamiento **Espuma** mostró valores más elevados durante el último año (2011).

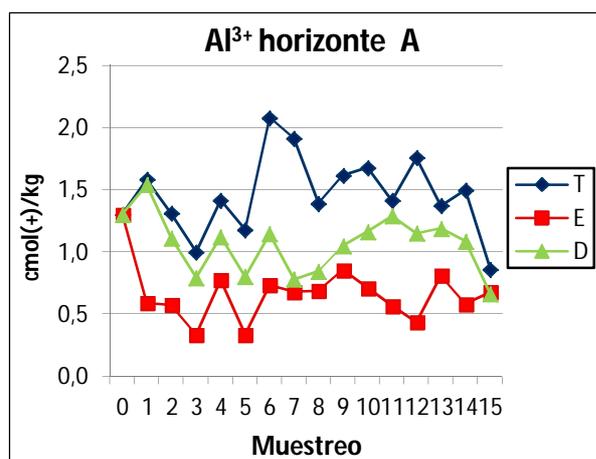
Se aprecia que los valores obtenidos en nuestro ensayo a lo largo de los tres años no se corresponden con los presentados en el estudio de Vidal et al. (2006), donde las enmiendas redujeron considerablemente los valores de Mn^{2+} con respecto al **Testigo**, siendo en ese caso mucho más efectiva la **Espuma**.

El manganeso en su forma iónica, aumenta su disponibilidad al disminuir el pH, aunque este no sea el único factor del que depende (White 2009, Saña Vilaseca et al. 1996), ya que también influye su concentración, el contenido en materia orgánica del suelo y las reacciones de oxidación-reducción (Fageria 2009).

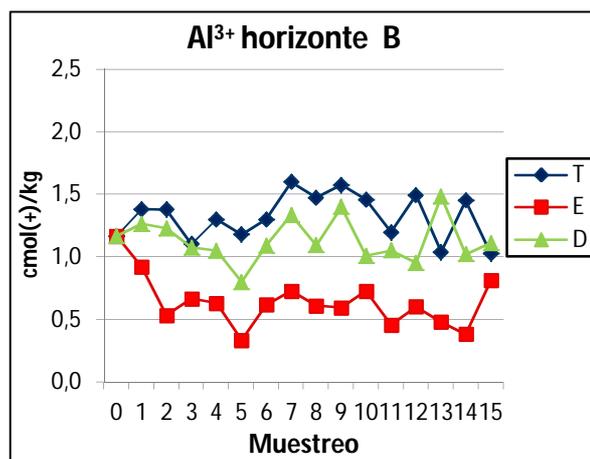
IV. 1. 1. 7. Aluminio

El Al^{3+} es el responsable de la fitotoxicidad existente en este tipo de suelos. El principal objetivo ha sido reducir su concentración a niveles no tóxicos para las plantas.

La intensificación del proceso de solubilización de las formas de aluminio presentes en el suelo, está íntimamente relacionada con el grado de acidificación causado por el proceso de lavado de las bases de cambio del suelo (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ y Na^+) dando como consecuencia la disminución del pH.



Gráfica 4.13. Evolución del Al^{3+} horizonte A.



Gráfica 4.14. Evolución del Al^{3+} horizonte B.

Como se observa en las gráficas 4.13 y 4.14, el descenso más marcado en la concentración del Al^{3+} lo ha mostrado el tratamiento **Espuma**, teniendo de media $1\text{cmol (+)} \times \text{kg}^{-1}$ menos que el tratamiento **Testigo** en ambos horizontes. A su vez, el tratamiento **Dolomita** ha resultado más efectivo en el horizonte A que en el B, donde se ha apreciado un descenso más importante de la concentración de Al^{3+} a partir del muestreo 4, mientras que en el horizonte B la enmienda **Dolomita**, aunque presenta

valores inferiores al tratamiento **Testigo**, no llega a acercarse a los valores mostrados por el tratamiento **Espuma**.

Los resultados obtenidos son similares a los encontrados en otros estudios aunque no tan notables en la reducción del Al^{3+} como los mostrados en los mismos (Vidal et al. 2006). Además, en nuestro caso, el tratamiento más efectivo en la disminución de este elemento ha sido la **Espuma**, en vez de la **Dolomita**, como aparece en el citado estudio, del mismo modo que sucede en el horizonte B en el ensayo llevado a cabo por González et al. (2005).

Como se ha dicho en el capítulo de introducción, el pH es indicativo de las formas iónicas que adopta el aluminio, de forma que el ion de cambio precipita como especie hidroxilo a medida que se produce un incremento de dicho valor disminuyendo su fitotoxicidad, se establece que por cada unidad de pH de incremento, las formas solubles se reducen a una milésima parte (Lindsay 1979). Por lo tanto, como observamos en el apartado IV. 1. 1. 2., al aumentar el pH como consecuencia de las enmiendas aplicadas, ha habido un descenso marcado en la concentración de Al^{3+} , que se relaciona perfectamente con cada uno de los tratamientos. Así, el mayor descenso en la concentración del Al^{3+} , se ha correspondido con el mayor aumento de pH en el tratamiento con **Espuma**, y esto ha sucedido como hemos resaltado anteriormente, debido a su mejor y más rápida solubilización que la enmienda realizada con **Dolomita**.

Todo esto también ha ayudado a mejorar el estado de la raíz de la planta y con ello se ha contribuido a aumentar la absorción de nutrientes desde el suelo.

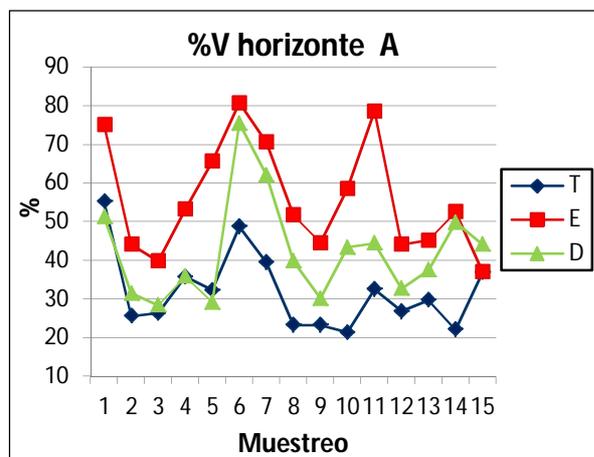
V. 1. 1. 8. Porcentaje de saturación de bases (%V)

Se puede alcanzar el máximo rendimiento de un suelo, si en el complejo de cambio (arcilla y materia orgánica humificada principalmente, también llamado complejo arcillo-húmico) de este existe una adecuada proporción de Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+ (Eckert 1987).

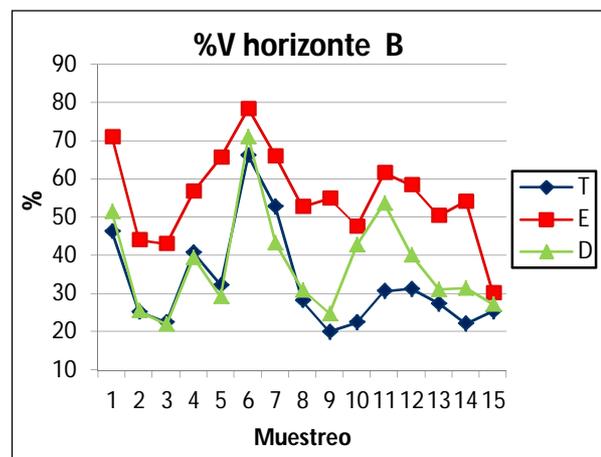
Se observa un mayor porcentaje de saturación en el tratamiento realizado con **Espuma**, que ha permitido alcanzar un valor del 20% más de media que el **Testigo**, y también mayor, aunque en menor medida que el tratamiento con **Dolomita** en ambos horizontes y a lo largo de los tres años de estudio. El tratamiento con **Dolomita** muestra valores superiores al **Testigo** (sobre un 15% de media) a partir del muestreo de brotación del año 2010 (muestreo 6) en el horizonte A y a partir del muestreo de parada vegetativa del año 2010, en el horizonte B.

Estos resultados son los esperados, aunque no están de acuerdo con los mostrados en el ensayo realizado por Millán (2011), donde el porcentaje de saturación de bases fue inferior en los suelos donde se incorporaron las enmiendas, siendo en ese estudio explicado por qué el aumento de las cargas variables negativas, fruto del pH del extractante utilizado (acetato amónico a pH 7), no es compensado por el incremento de los cationes básicos derivados de la aplicación, siendo recomendable utilizar extractos amortiguados a pH superior al de los suelos evaluados, particularmente cuando los suelos han tenido encalados previos.

A mayor % de saturación de bases mayor % de Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+ están presentes en el complejo de cambio y pueden ser cedidos a la solución del suelo y ser asimilados por las plantas. Por lo tanto no se trata sólo de que los elementos minerales se encuentren en el suelo en las cantidades necesarias, sino que además han de estar en la forma química adecuada y han de poder pasar a la solución del suelo para ser retenidos por las plantas y no mostrar síntomas de deficiencia.



Gráfica 4.17. Evolución del %V horizonte A.

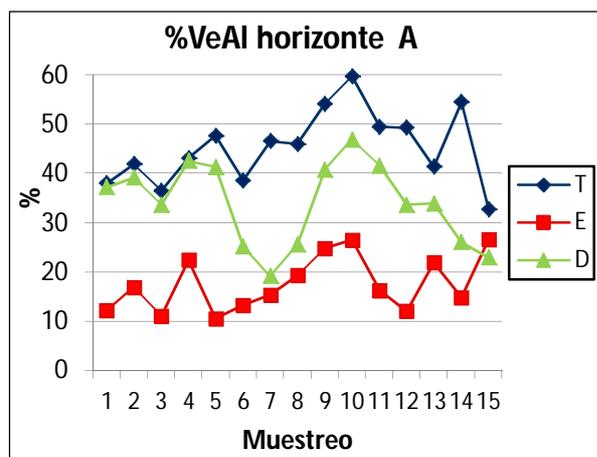


Gráfica 4.18. Evolución del %V horizonte B.

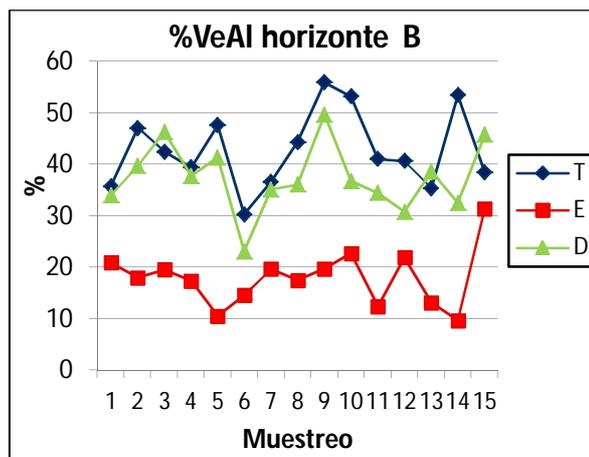
IV. 1. 1. 9. Porcentaje de saturación de aluminio (%VeAl)

Como se observa en las gráficas 4.19 y 4.20, el porcentaje de saturación de Al se ha mantenido con valores (sobre el 45% y el 50% de media en los horizontes A y B respectivamente) en el **Testigo**, mientras que el tratamiento **Espuma** ha mostrado un gran descenso en este parámetro, presentando valores comprendidos entre el 15% y 20% de media en ambos horizontes. Por su parte, el tratamiento con **Dolomita**, ha mostrado unos valores intermedios entre los otros dos tratamientos, notándose más su acción sobre el horizonte A, sobre todo a partir del muestreo de brotación del año 2010 (correspondiente al sexto), mientras que su respuesta sobre el horizonte B

apenas ha provocado variación, permaneciendo sus valores alrededor del 40%, similares al **Testigo**.



Gráfica 4.19. Evolución del %VeAl horizonte A.



Gráfica 4.20. Evolución del %VeAl horizonte B.

Por lo tanto, se puede observar que el problema de fitotoxicidad provocado por el Al^{3+} ha sido corregido en el tratamiento con **Espuma** (disminuyendo su porcentaje de saturación por debajo del 20%). Por su parte, el tratamiento **Dolomita** también ha disminuido este valor (siendo apreciable a partir del segundo año), aunque no llega a valores tan bajos como la **Espuma** hasta el muestreo final en el horizonte A. Esto es debido, como se ha comentado anteriormente, a que la **Dolomita** tiene una descomposición más lenta e inicialmente presenta gran parte del calcio en formas insolubles que no son arrastradas al horizonte subsuperficial.

En el **Testigo** el complejo de cambio se encuentra saturado en un porcentaje elevado por aluminio (alrededor del 40% en ambos horizontes).

En resumen, tras el periodo de estudio y los análisis realizados de todos los parámetros, se observa una clara mejora en los suelos en los que se han incorporado las enmiendas con **Espuma** y **Dolomita**, como se ha confirmado en las gráficas de evolución. Las parcelas en las que se ha incorporado la **Espuma** presentan los valores más adecuados tras su acción, incrementando el valor del pH en media unidad en ambos horizontes, situándose en valores de 5,30, provocado por el aumento de las concentraciones de Ca^{2+} y de Mg^{2+} que se mostraron inicialmente deficientes, así como el porcentaje de saturación de bases; también se ha producido la disminución de Al^{3+} y su porcentaje de saturación, reduciéndose el efecto fitotóxico.

Estos resultados, aumento del pH, Ca^{2+} , Mg^{2+} , disminución del Al^{3+} e incremento del porcentaje de saturación de bases de cambio, muestran concordancia con otros estudios sobre otros tipos de cultivos realizados por otros autores (Vidal et al. 2006, Fageria 2001a).

También se observa, como sucede en otros trabajos (Edmeades 1982), un aumento en la capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICE), que es uno de los factores que controla el movimiento de los cationes a través del suelo y por lo tanto, su incremento sugiere un aumento en la retención de cationes. Así, se puede apreciar en la tabla IV.3, correspondiente a los resultados de los ANOVAs, que el tratamiento con **Espuma** en el primer y tercer año muestra valores más elevados con respecto a los otros dos tratamientos, mientras que la **Dolomita** sólo en el tercer año de estudio, presenta valores intermedios entre el tratamiento con **Espuma** y el **Testigo**, volviendo a poner de manifiesto su más lenta evolución.

IV. 1. 2. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE RESULTADOS

IV. 1. 2. 1. ANOVAs SUELOS

Los resultados son los promedios y desviaciones estándar de los parámetros analizados en los suelos por años y sin tener en cuenta el factor profundidad (horizonte), ya que se ha visto que no es significativo para la mayoría de los parámetros analizados. Previamente se procedió a la eliminación de los outliers cuyo valor $Z \geq \mu \pm 2 \sigma$.

Tabla IV.3. Resultados de los ANOVAs en suelo.

AÑO	TTO.	pH (1:2,5) H_2O	pH (1:2,5)KCl	pH H_2O -pHKCl	C.E. (dS . m ⁻¹)	% M.O.
2009	T	4,96 ± 0,26 a	3,98 ± 0,12 a	0,93 ± 0,17 a	0,050 ± 0,010 a	1,75 ± 0,46 a
	E	5,39 ± 0,33 b	4,33 ± 0,25 b	1,05 ± 0,17 b	0,052 ± 0,012 a	1,84 ± 0,25 a
	D	4,99 ± 0,21 a	4,06 ± 0,16 a	0,92 ± 0,20 a	0,052 ± 0,011 a	1,72 ± 0,54 a
2010	T	4,80 ± 0,23 a	3,90 ± 0,12 a	0,91 ± 0,16 a	0,048 ± 0,007 a	1,93 ± 0,36 b
	E	5,38 ± 0,035 c	4,34 ± 0,28 c	1,04 ± 0,18 b	0,045 ± 0,011 a	1,64 ± 0,31 a
	D	5,13 ± 0,30 b	4,10 ± 0,14 b	1,01 ± 0,19 ab	0,045 ± 0,010 a	1,82 ± 0,28 ab
2011	T	4,77 ± 0,25 a	3,92 ± 0,11 a	0,86 ± 0,15 a	0,050 ± 0,010 b	1,80 ± 0,32 a
	E	5,24 ± 0,27 c	4,26 ± 0,22 c	1,01 ± 0,14 b	0,045 ± 0,010 ab	1,62 ± 0,33 a
	D	5,00 ± 0,25 b	4,07 ± 0,18 b	0,93 ± 0,12 ab	0,044 ± 0,006 a	1,70 ± 0,25 a

Letras distintas en la misma columna indican diferencias significativas entre las medias con un nivel de significación de 5% (Prueba HSD de Tukey).

Tabla IV.3. Continuación.

AÑO	TTO.	NH ₄ ⁺ (mg . kg ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg . kg ⁻¹)	P (mg . kg ⁻¹)	Ca ²⁺ (cmol(+) . kg ⁻¹)	Mg ²⁺ (cmol(+) . kg ⁻¹)
2009	T	2,61 ± 1,38 a	6,35 ± 3,67 a	6,58 ± 2,07 a	1,18 ± 0,46 a	0,39 ± 0,23 a
	E	2,42 ± 1,47 a	7,62 ± 4,58 a	5,42 ± 1,85 a	1,95 ± 0,48 b	0,81 ± 0,21 b
	D	2,73 ± 1,67 a	6,65 ± 4,15 a	6,50 ± 1,79 a	1,21 ± 0,54 a	0,42 ± 0,26 a
2010	T	0,79 ± 0,63 ab	14,37 ± 4,23 a	7,51 ± 2,57 b	1,26 ± 0,64 a	0,45 ± 0,31 a
	E	1,27 ± 1,01 b	12,63 ± 4,86 a	4,85 ± 1,31 a	2,01 ± 0,64 b	0,89 ± 0,34 b
	D	0,75 ± 0,60 a	13,72 ± 5,01 a	5,92 ± 1,37 a	1,50 ± 0,72 a	0,73 ± 0,36 b
2011	T	1,28 ± 0,78 a	17,63 ± 6,41 a	7,94 ± 2,09 b	1,12 ± 0,58 a	0,51 ± 0,33 a
	E	1,62 ± 0,33 a	15,97 ± 5,28 a	5,12 ± 1,56 a	2,13 ± 0,83 b	0,85 ± 0,36 b
	D	1,70 ± 0,25 a	14,96 ± 3,59 a	7,00 ± 2,11 b	1,36 ± 0,62 a	0,74 ± 0,39 b
AÑO	TTO.	K ⁺ (cmol(+) . kg ⁻¹)	Fe (mg . kg ⁻¹)	Mn (mg . kg ⁻¹)	Cu (mg . kg ⁻¹)	Zn (mg . kg ⁻¹)
2009	T	0,15 ± 0,07 a	87,28 ± 21,41 a	19,28 ± 6,98 b	2,77 ± 1,52 a	0,64 ± 0,23 a
	E	0,16 ± 0,07 a	82,33 ± 14,23 a	19,95 ± 5,77 b	2,86 ± 1,47 a	0,60 ± 0,27 a
	D	0,14 ± 0,06 a	86,58 ± 20,57 a	15,20 ± 4,90 a	2,41 ± 1,25 a	0,57 ± 0,19 a
2010	T	0,15 ± 0,06 a	84,68 ± 7,93 a	22,65 ± 8,16 b	2,88 ± 1,14 a	0,77 ± 0,21 b
	E	0,13 ± 0,06 a	80,68 ± 4,69 a	21,11 ± 6,80 b	2,33 ± 1,52 a	0,60 ± 0,17 a
	D	0,12 ± 0,04 a	81,21 ± 5,77 a	15,18 ± 6,36 a	2,62 ± 1,33 a	0,57 ± 0,16 a
2011	T	0,19 ± 0,08 a	90,47 ± 4,44 a	18,80 ± 7,23 ab	2,31 ± 0,68 a	0,70 ± 0,27 ab
	E	0,20 ± 0,06 a	86,63 ± 14,47 a	22,52 ± 8,57 b	2,33 ± 1,02 a	0,72 ± 0,24 b
	D	0,16 ± 0,04 a	90,53 ± 6,58 a	14,46 ± 6,05 a	2,26 ± 0,92 a	0,54 ± 0,26 a
AÑO	TTO.	Al ³⁺ (cmol(+) . kg ⁻¹)	CIC (cmol(+) . kg ⁻¹)	% V	CICE (cmol(+) . kg ⁻¹)	VeAl (%)
2009	T	1,25 ± 0,45 b	5,56 ± 1,31 a	32,53 ± 12,78 a	3,07 ± 0,65 a	41,97 ± 15,03 b
	E	0,50 ± 0,31 a	5,78 ± 0,90 a	55,87 ± 18,80 b	3,55 ± 0,62 b	14,98 ± 10,12 a
	D	1,05 ± 0,36 b	5,15 ± 1,05 a	32,18 ± 12,64 a	2,84 ± 0,76 a	39,31 ± 16,49 b
2010	T	1,53 ± 0,38 c	6,07 ± 0,98 a	32,54 ± 16,47 a	3,49 ± 0,88 a	45,34 ± 16,29 c
	E	0,70 ± 0,34 a	5,47 ± 0,99 a	60,65 ± 21,36 b	3,87 ± 0,85 a	17,26 ± 9,90 a
	D	1,05 ± 0,45 b	5,72 ± 0,99 a	42,57 ± 19,06 a	3,46 ± 0,78 a	28,75 ± 14,08 b
2011	T	1,27 ± 0,53 b	6,49 ± 0,79 a	25,89 ± 11,99 a	3,10 ± 0,50 a	43,66 ± 20,82 c
	E	0,55 ± 0,36 a	6,32 ± 1,64 a	48,45 ± 16,78 c	3,75 ± 0,82 b	15,56 ± 12,23 a
	D	1,05 ± 0,47 b	6,19 ± 1,35 a	37,28 ± 15,39 b	3,40 ± 0,69 ab	32,74 ± 17,69 b
AÑO	TTO.	Ca/Mg	K/Mg	Al/Ca		
2009	T	3,48 ± 1,49 b	0,45 ± 0,31 b	1,08 ± 0,58 b		
	E	2,67 ± 0,64 a	0,23 ± 0,18 a	0,29 ± 0,24 a		
	D	3,06 ± 0,95 ab	0,41 ± 0,28 b	0,94 ± 0,64 b		
2010	T	2,82 ± 1,25 b	0,52 ± 0,50 b	1,42 ± 1,00 b		
	E	2,35 ± 0,78 ab	0,18 ± 0,11 a	0,35 ± 0,26 a		
	D	2,09 ± 0,86 a	0,19 ± 0,11 a	0,95 ± 1,19 b		
2011	T	2,55 ± 0,88 b	0,50 ± 0,36 b	1,24 ± 0,83 b		
	E	2,57 ± 0,65 b	0,29 ± 0,19 a	0,29 ± 0,28 a		
	D	1,84 ± 0,58 a	0,26 ± 0,15 a	1,30 ± 1,59 b		

Letras distintas en la misma columna indican diferencias significativas entre las medias con un nivel de significación de 5% (Prueba HSD de Tukey).

Así se observa que hay diferencias significativas entre tratamientos en algunos de los parámetros, de los que a continuación se comentan los que más interés presentan para el estudio realizado.

- **pH H₂O** y **pH KCl**, se observan diferencias significativas entre el tratamiento **Espuma (E)** y los tratamientos **Testigo (T)** y **Dolomita (D)**, en el primer año (2009), y entre los tres tratamientos en los años sucesivos en el orden **E > D > T**. Por lo tanto se ve que el tratamiento más efectivo para aumentar el pH es la **Espuma**, el cual se aprecia desde el primer año, ya que como se ha comentado con anterioridad se solubiliza más rápidamente. El tratamiento **D** también ha mostrado diferencias significativas en ambos parámetros frente al tratamiento **T** a partir del segundo año (2010), por lo que también ha resultado efectivo en el aumento de los valores de pH del suelo y se constata su actuación más lenta.

- **Ca²⁺** y **Mg²⁺**, para el primero de estos elementos, sólo ha mostrado diferencias significativas el tratamiento **Espuma**, con respecto a los otros dos tratamientos en los tres años de estudio, mostrándose como el más efectivo en el aporte de **Ca²⁺**. Sin embargo, aunque no se aprecian diferencias significativas entre el tratamiento **Dolomita** y **Testigo**, sí se observa una tendencia a mostrar valores más elevados el tratamiento **D** que el **T**.

Para el nutriente **Mg²⁺**, el tratamiento **E** muestra diferencias significativas desde el primer año de estudio, confirmando que tiene mayor rapidez de acción que el tratamiento **D**, el cual comienza a mostrar diferencias significativas a partir del segundo año.

Por lo tanto se observa que ambos tratamientos se muestran efectivos en el aporte de bases de cambio al suelo, siendo el más efectivo (actuación más rápida y mayores valores en suelo) el tratamiento **E**.

- **Mn**, se observan diferencias significativas en los tres años de estudio entre el tratamiento **D**, que ha mostrado valores menores, y los tratamientos **T** y **E**. En el último año de estudio se aprecian diferencias entre los tres tratamientos en el orden **D < T < E**.

- **Al³⁺**, se ha producido un descenso significativo en la concentración de **Al** fitotóxico, claramente patente en el tratamiento **Espuma** a lo largo de los tres años. El tratamiento **Dolomita** sólo ha mostrado diferencias significativas en el segundo año, aunque la tendencia, tanto en el primer como en el último año, ha sido la de tener valores intermedios entre los tratamientos **E** y **T**, aunque si el análisis de la varianza

se hiciese de forma global, del conjunto de datos de los tres años, sí se mostraría significativamente diferente en el orden $E < D < T$.

- **Porcentaje de saturación de bases (%V)**, se aprecia un aumento significativo e importante del tratamiento *Espuma* respecto a los otros dos tratamientos en los tres años de estudio. El tratamiento *Dolomita* aunque no se muestra significativamente diferente hasta el tercer año, se observa cómo a partir del segundo año muestra valores más elevados que el tratamiento *Testigo*. Finalmente se ve que existen diferencias significativas entre los tres tratamientos en el tercer año, siguiendo el orden $E < D < T$.

Se confirma que las dos enmiendas calizas aplicadas son útiles para aumentar el porcentaje de saturación de bases del suelo, y como se ha venido observando en todo lo comentado anteriormente, la enmienda *Espuma* presenta una acción más rápida que la enmienda *Dolomita*.

- **Porcentaje de saturación de Al (%VeAl)**, se observa un descenso muy significativo del tratamiento *Espuma* respecto a los otros dos tratamientos en los tres años de estudio. Por su parte, el tratamiento *Dolomita*, se ha mostrado diferentemente significativo a partir del segundo año de estudio con respecto a los otros dos tratamientos, así dichas diferencias se muestran a partir de dicho año según el orden $E < D < T$.

Se considera que un porcentaje de saturación de aluminio $\leq 20\%$ es el adecuado para todos los cultivos en los que no se conoce la resistencia a la toxicidad por el ion aluminio (Urbano 2002, Campillo y Sadzawka 2006, Bernier y Alfaro 2006), así pues, el tratamiento realmente efectivo en ambos horizontes ha sido la *Espuma*, mientras que en el tratamiento con *Dolomita* se aprecia una mejoría importante al final del presente estudio sobre todo en el horizonte A.

No obstante, a la hora de determinar si una enmienda caliza ha resultado eficaz se tienen que tener en cuenta también el pH del suelo, contenido de materia orgánica, tipo de suelo (contenido y tipo de arcilla) y las características de la enmienda que se ha aplicado como son su composición y pureza y el tamaño de partícula que presentan (Alfaro y Bernier 2008, Bernier Villarroel 1999), así como la climatología durante el periodo de estudio.

IV. 1. 2. 2. ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES: SUELOS

Este análisis se ha llevado a cabo para el conjunto global de los datos de suelo, sin tener en cuenta el factor profundidad, ya que se observó que no mostraba diferencias significativas para la mayoría de las variables, como se muestra en las tablas A.3 – A.5 del anexo I.

Previamente se procedió a la eliminación de los outliers cuyo valor $Z \geq \mu \pm 2\sigma$. Tras el contraste de normalidad (test de Kolmogorov-Smirnov, para un nivel de significación del 5%, $p \geq 0,05$), algunas variables han tenido que ser transformadas para su ajuste como se muestra a continuación en la tabla IV.4.

En la tabla IV.5 se observa el estadístico de Kaiser-Meyer-Olkin, con el cual se comprueba si con la medida de la población muestral, el patrón de correlaciones se muestra difuso o no, por lo tanto, el número de componentes extraídos resultará confiable atendiendo al criterio de tamaño muestral apropiado.

Asimismo, teniendo en cuenta el test de esfericidad de Bartlett, se constata que la matriz de correlaciones no constituye una matriz identidad, de tal forma que las variables objeto de estudio no son perfectamente independientes unas de otras. A partir de este test de Bartlett, se contrasta la hipótesis nula (H_0) de que la matriz de correlaciones es una matriz identidad, de tal forma que si no pudiésemos rechazar esta suposición se debería de reconsiderar la validez del Análisis de Componentes Principales (ACP).

Tabla IV.4. Test de K-S y estadísticos descriptivos para el conjunto global de los datos sin outliers (parámetros edáficos transformados).

Parámetro	N	Media	DS	Sesgo	Curtosis	Sig. (K-S)
pH H ₂ O	259	5,07	0,34	0,42	-0,15	0,53
*Dif. pH	263	0,96	0,17	0,10	-0,51	0,65
M.O.	258	1,76	0,35	-0,06	-0,32	0,65
**Ln P	260	1,79	0,33	-0,06	-0,18	0,92
Ca ²⁺	262	1,53	0,72	0,37	-0,27	0,21
***Sqrt Mg ²⁺	262	0,77	0,24	-0,12	-0,81	0,18
K ⁺	262	0,16	0,06	0,29	-0,11	0,84
Fe	250	83,63	9,88	-0,39	0,32	0,09
Mn	262	18,84	7,43	0,42	-0,72	0,05
**Ln Cu	256	0,81	0,46	0,01	-0,73	0,92
Zn	255	0,64	0,23	0,39	-0,37	0,21
Al ³⁺	262	1,00	0,53	0,37	-0,64	0,31
%V	261	40,85	19,05	0,47	-0,32	0,28
***Sqrt %VeAl	262	5,33	1,78	-0,03	-0,88	0,21

* Dif. pH = (pH H₂O – pH KCl), **Ln = Logaritmo neperiano, ***Sqrt = Raíz cuadrada.

Tabla IV.5. Estadístico KMO y test de esfericidad de Bartlett (suelo).

Medida de adecuación muestral de Kaiser-Meyer-Olkin.		0,78
Prueba de Esfericidad de Bartlett	Chi-cuadrado aproximado	1957,83
	gl	91
	Sig.	0,00

Tabla IV.6. Matriz de correlaciones.

Correlación	pHH ₂ O	DifpH	MO	LnP	Ca	SqrtMg	K	Fe	Mn	LnCu	Zn	Al	%V	SqrtVeAl
pHH ₂ O	1,00	0,72	-0,03	-0,55	0,70	0,72	-0,29	-0,24	-0,05	-0,14	-0,11	-0,81	0,74	-0,83
DifpH	0,72	1,00	0,07	-0,35	0,43	0,50	-0,21	-0,23	-0,12	-0,13	-0,11	-0,50	0,54	-0,50
MO	-0,03	0,07	1,00	0,28	0,15	0,24	0,10	0,38	-0,31	0,48	0,13	0,05	-0,12	-0,09
LnP	-0,55	-0,35	0,28	1,00	-0,33	-0,36	0,44	0,27	0,05	0,50	0,13	0,57	-0,41	0,49
Ca	0,70	0,43	0,15	-0,33	1,00	0,77	-0,15	0,10	0,09	0,00	0,15	-0,66	0,79	-0,85
SqrtMg	0,72	0,50	0,24	-0,36	0,77	1,00	-0,17	0,09	-0,10	-0,04	0,02	-0,73	0,72	-0,85
K	-0,29	-0,21	0,10	0,44	-0,15	-0,17	1,00	0,22	0,28	0,30	0,15	0,21	-0,22	0,17
Fe	-0,24	-0,23	0,38	0,27	0,10	0,09	0,22	1,00	-0,09	0,34	0,39	0,12	-0,17	0,00
Mn	-0,05	-0,12	-0,31	0,05	0,09	-0,10	0,28	-0,09	1,00	-0,01	0,32	0,07	0,04	0,00
LnCu	-0,14	-0,13	0,48	0,50	0,00	-0,04	0,30	0,34	-0,01	1,00	0,26	0,14	-0,17	0,04
Zn	-0,11	-0,11	0,13	0,13	0,15	0,02	0,15	0,39	0,32	0,26	1,00	0,09	-0,07	-0,02
Al	-0,81	-0,50	0,05	0,57	-0,66	-0,73	0,21	0,12	0,07	0,14	0,09	1,00	-0,64	0,93
%V	0,74	0,54	-0,12	-0,41	0,79	0,72	-0,22	-0,17	0,04	-0,17	-0,07	-0,64	1,00	-0,77
SqrtVeAl	-0,83	-0,50	-0,09	0,49	-0,85	-0,85	0,17	0,00	0,00	0,04	-0,02	0,93	-0,77	1,00

Como se aprecia en la tabla IV.6, los coeficientes de correlación más elevados se dan entre las variables *Al* – *SqrtVeAl* (0,93) y *pH H₂O* - %V (0,74), de forma positiva, y entre *SqrtVeAl* – *Ca* – *SqrtMg* (-0,85), de forma negativa. También presentan coeficientes de correlación elevados las variables *pH H₂O* – *Dif. pH* - *Ca* – *SqrtMg* (0,72; 0,70; y 0,72 respectivamente), de forma positiva. El resto de variables se correlacionan de una manera moderada entre sí, no mostrando coeficientes de correlación elevados.

Así pues, podemos establecer dos grupos claramente bien diferenciados, por un lado tenemos *pH*, *Dif. pH*, *Ca*, *SqrtMg* y %V y por otro lado tenemos *Al* y *SqrtVeAl* que presentan elevadas correlaciones de forma positiva entre ellos, y se observan elevadas correlaciones de forma negativa entre ambos grupos. De este hecho, se

constata que ambos grupos están inversamente relacionados, como se puede comprobar a través de los resultados obtenidos y presentados anteriormente. Es decir, cuando en el suelo existe una elevada concentración de *Al*, este elemento posee un elevado porcentaje de saturación en el mismo (*VeAl*), y por consiguiente, en el suelo existe un bajo *pH* y *diferencia de pH* (agua:KCl), una baja concentración de *Ca* y *Mg* y por ello un bajo porcentaje de saturación de bases (*%V*), y viceversa.

Cabe destacar que al contrario que cabría esperar, el *K*, no presenta coeficientes de correlación reseñables con las bases (*Ca* y *Mg*) ni con el porcentaje de saturación de bases (*%V*).

También se observan coeficientes de correlación moderados entre el *Cu* - *M.O.* y entre el *Cu* - *P*. Está ampliamente demostrada la relación entre el *Cu* y la *M.O.*, este es inmovilizado por la materia orgánica del suelo, y el ión Cu^{2+} se liga fuertemente a los compuestos orgánicos del suelo (Fageria 2009, Mengel et al. 2001, Hodgson et al. 1966). Y también se ha observado un efecto sinérgico en la absorción de *P*, *K* y *Mn* tras la aplicación de *Cu* a nivel de suelo (Fageria 2002a).

Las únicas variables que no presentan coeficientes de correlación destacables con ninguna otra son el *Fe* y el *Mn*.

Para la extracción del número de componentes, se han tenido en cuenta los autovalores de los componentes con valor ≥ 1 , según el criterio de Kaiser. De este modo se han extraído 4 componentes.

Tabla IV.7. Tabla de extracción de los componentes principales según el porcentaje de varianza acumulada.

Varianza total explicada									
Componente	Autovalores iniciales			Sumas de las saturaciones al cuadrado de la extracción			Suma de las saturaciones al cuadrado de la rotación		
	Total	% de la varianza	% acumulado	Total	% de la varianza	% acumulado	Total	% de la varianza	% acumulado
1	5,69	40,66	40,66	5,69	40,66	40,66	5,40	38,59	38,59
2	2,42	17,29	57,96	2,42	17,29	57,96	2,05	14,61	53,20
3	1,52	10,87	68,83	1,52	10,87	68,83	1,64	11,75	64,95
4	1,00	7,15	75,98	1,00	7,15	75,98	1,54	11,02	75,98

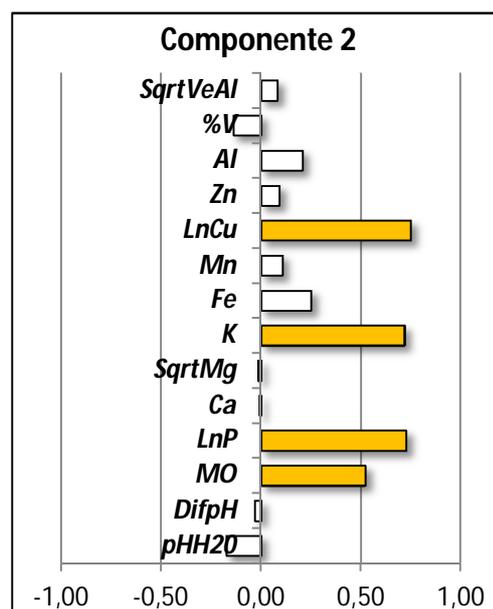
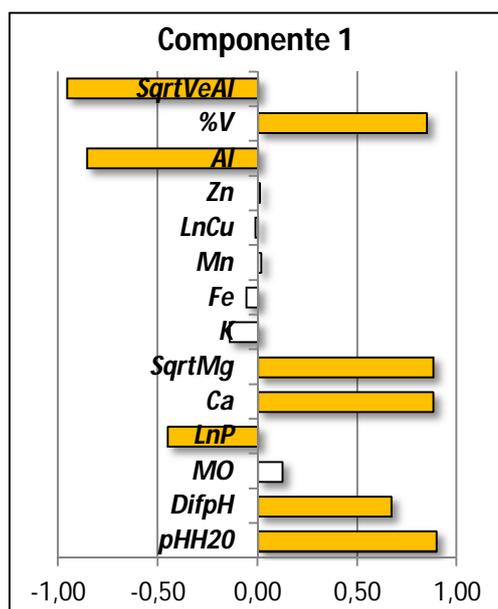
Con el objeto de facilitar la interpretación en la relación existente entre las variables y los componentes extraídos, los ejes de los componentes se han rotado. Se ha realizado una rotación ortogonal a través del procedimiento *Varimax*. Dicha

rotación asegura la independencia entre los componentes, de tal forma que con esta rotación ortogonal se maximizan las correlaciones elevadas y se minimizan aquellas cuyos valores sean inferiores. Las correlaciones entre los parámetros edáficos y los componentes (puntuaciones de los parámetros edáficos en cada uno de los componentes extraídos), se muestran con sus valores numéricos en la tabla IV.7.

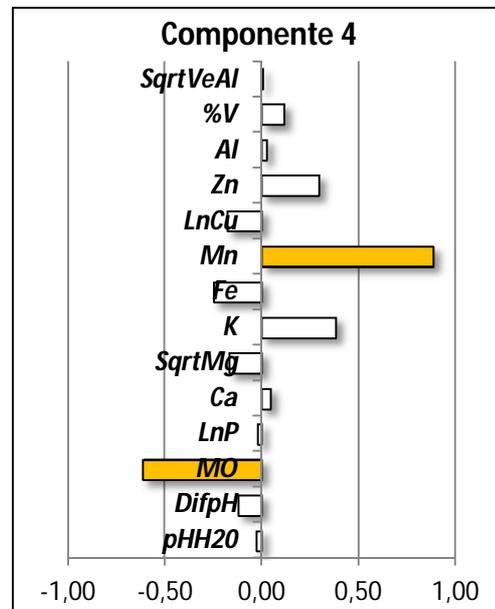
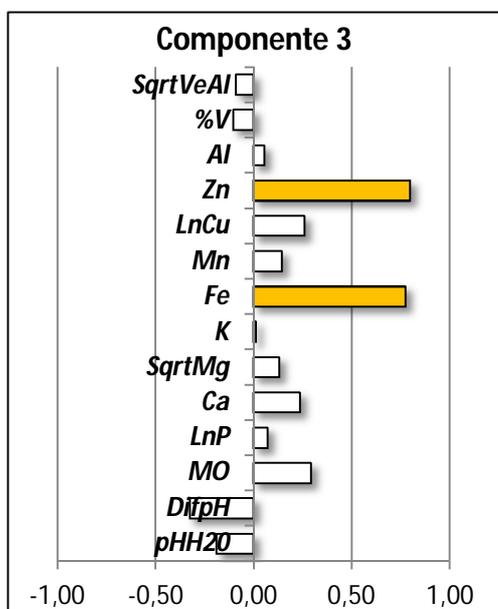
Tabla IV.8. Matriz de componentes rotados (Varimax) en Suelos.

	Componente			
	1	2	3	4
pHH₂O	0,90	-0,17	-0,19	-0,03
DifpH	0,67	-0,03	-0,32	-0,12
MO	0,12	0,52	0,29	-0,61
LnP	-0,45	0,72	0,07	-0,02
Ca	0,88	-0,01	0,24	0,05
SqrtMg	0,88	-0,02	0,13	-0,17
K	-0,14	0,72	0,01	0,38
Fe	-0,06	0,25	0,77	-0,25
Mn	0,02	0,11	0,15	0,88
LnCu	-0,02	0,75	0,26	-0,18
Zn	0,01	0,09	0,80	0,30
Al	-0,86	0,21	0,06	0,03
%V	0,85	-0,14	-0,10	0,12
SqrtVeAl	-0,96	0,08	-0,09	0,01

En la tabla IV.8 y en las gráficas 4.21 - 4.24 se pueden ver las diferentes correlaciones que presentan las distintas variables con cada componente.



Gráfica 4.21. Puntuaciones componente 1 suelo. **Gráfica 4.22.** Puntuaciones componente 2 suelo.



Gráfica 4.23. Puntuaciones componente 3 suelo. Gráfica 4.24. Puntuaciones componente 4 suelo.

Las variables que más se correlacionan con el **componente 1** (color naranja) de forma positiva son $pH H_2O$, Ca , $SqrtMg$, $\%V$ y $DifpH$, y de forma negativa $SqrtVeAl$, Al , y en menor medida LnP . De este modo el componente 1, queda definida por la **acidez activa** del suelo, que se relaciona positivamente con las bases de cambio presentes en el suelo (principalmente Ca y Mg y su porcentaje de saturación ($\%V$) en el mismo. También se observa una evolución opuesta con el Al y con su porcentaje de saturación ($VeAl$), y con el fósforo de cambio, cuyas formas iónicas también están muy influenciadas por el pH del suelo, siendo fuertemente retenido por los coloides del complejo arcillo-húmico mediante cationes (Al^{3+}) con una energía que aumenta al disminuir el pH (Saña Vilaseca et al. 1996, Fageria 2009), y apareciendo precipitados de iones fosfato (Čoga et al. 2009).

En el **componente 2**, las mayores correlaciones se dan entre $LnCu$, LnP , K y $M.O.$ todas ellas de manera positiva. Podría definirse este componente como **orgánico**, aunque no sea la $M.O.$ la que presente mayor puntuación sobre este componente sí que se observa que influye de manera determinante sobre las otras tres variables con más altas puntuaciones ($LnCu$, LnP y K). Además se ha observado que el Cu presenta un significativo efecto sinérgico con la asimilación del P y del K , entre otros (Fageria 2002a). También ha sido descrita una interacción positiva entre el P y el K , así como un incremento en la absorción de Cu debido a la incorporación de K (Dibb y Thompson 1985), como se puede apreciar en este caso. La materia orgánica ($M.O.$) juega un papel importante en la retención del Cu en el suelo (Besnard et al. 2001), y en suelos ácidos se encuentra retenido en un porcentaje elevado por la fracción orgánica del suelo (Nóvoa Muñoz et al. 2007, Parat et al.

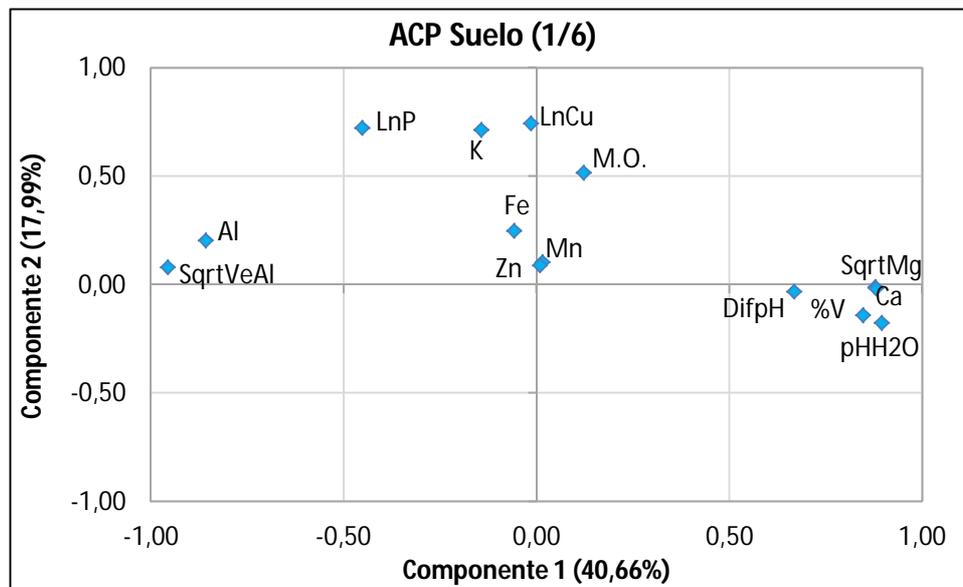
2002). También el *K* es inmovilizado por los microorganismos y los coloides del suelo. La fracción orgánica del *P* puede variar ampliamente en el suelo y estar comprendida entre el 20-80% del total del *P* en la superficie del suelo (Brady y Weil 2002).

En el **componente 3**, las variables *Zn* y *Fe* presentan las mayores puntuaciones sobre este componente también de manera positiva, por lo que podríamos definir este componente como la **fracción oxidable**. Al oxidarse, forman óxidos de hierro y zinc ($ZnFe_2O_4$), los cuales controlan el equilibrio de solubilidad del Zn^{2+} por el efecto del pH (a pH más bajo mayor solubilidad y biodisponibilidad para su absorción por las plantas y al aumentar el pH se ve drásticamente disminuida su solubilidad y por consiguiente su biodisponibilidad y absorción por las plantas). Como ha sido descrito, esto quiere decir que si se excede en la solución del suelo la concentración de equilibrio, el *Zn* precipitará en forma de óxido, y se disolverá en el caso contrario, lo cual provee al suelo de un sistema de buffer de dicho elemento (Barker y Pilbeam 2007, Fageria 2009).

Finalmente en el **componente 4**, las mayores puntuaciones se observan en el *Mn* de forma positiva y la *M.O.* de forma negativa. Se sabe que el *Mn* es quelado por la materia orgánica y adsorbido por los compuestos orgánicos presentes en el suelo, siendo estos fenómenos unas de las principales causas de la depleción del *Mn* en el suelo. De este modo, a mayor contenido en materia orgánica o compuestos orgánicos en el suelo, menos disponibilidad de *Mn* para las plantas, así se explica la elevada correlación negativa que aparece en este componente entre estas variables (Fageria 2009).

A continuación se presenta la gráfica más representativa que relaciona el componente 1 y 2 (la cual representa el mayor porcentaje de varianza total acumulada con un 57,96% entre ambos, mostrándose estas entre paréntesis para cada componente individual), en ella se aprecia de manera más visual las correlaciones que se establecen entre las distintas variables en el ACP. El resto de las gráficas se pueden observar en el anexo I.

En la gráfica 4.25, se observan claramente tres agrupaciones de variables bien diferenciadas. La primera estaría formada por el *pH H₂O* - *Diferencia de pH* - *Porcentaje de saturación de bases (%V)* - Ca^{2+} - Mg^{2+} , lo cual nos indica la gran influencia que tienen las bases de cambio sobre el pH del suelo, actuando de forma positiva sobre este, es decir, el pH aumenta al aumentar las bases de cambio del mismo y disminuirían al disminuir este.



Gráfica 4.25. Gráfica (1/6) de componentes principales en suelo con rotación Varimax.

La segunda agrupación de variables estaría formada por el Al^{3+} - *Porcentaje de saturación del Al (VeAl)*, dichas variables se encuentran situadas de forma opuesta en el componente 1 a la agrupación del *pH*, lo que nos indica que se relacionan de forma inversa con dicha variable, es decir, estas variables aumentan al disminuir el *pH* y viceversa, como se ha venido explicando hasta ahora.

Finalmente, la tercera agrupación está formada por *M.O.* - *Cu* - *Fe* - *Mn* - *Zn* - *P* - *K*, donde se aprecia la influencia notable que ejerce la *M.O.* del suelo sobre la disponibilidad de la mayoría de los nutrientes minerales, como se ha descrito anteriormente.

IV. 2. RESULTADOS DE MATERIAL VEGETAL

La concentración de nutrientes en una muestra vegetal es variable dependiendo del tejido de que se trate, edad, estado fenológico y la carga en fructificación, la variedad y el portainjerto empleado (Kliewer 1991, Bloom et al. 1985, Christensen 1984, Fregoni 1980). Para la correcta interpretación de los resultados del análisis foliar, es imprescindible disponer de unos niveles de referencia adecuados al material vegetal: las condiciones climáticas, edafológicas y agronómicas de la zona concreta donde se aplique (Tardáguila et al. 1992). Todos

estos factores pueden introducir una gran variabilidad en la composición mineral de los tejidos vegetales.

En la tabla siguiente se referencian concentraciones de nutrientes esenciales en material vegetal de vid, para limbo y peciolo (Robinson 2005).

Tabla IV.9. Valores nutricionales foliares de referencia en vid.

Nutriente	Limbo	Peciolo
P (%)	0,25 – 0,40	0,25 – 0,50
Ca (%)	1,2 – 2,8	1,2 – 2,5
Mg (%)	0,3 – 0,6	> 0,4
Na (%)		< 0,1
K (%)	1,0 – 1,8	1,8 – 3,0
Fe (mg/kg)		> 30
Mn (mg/kg)	30 - 200	30 – 60
Zn (mg/kg)	35 - 60	> 26
Cu (mg/kg)	10 - 100	6 – 11
B (mg/kg)	30 - 200	35 - 70

IV. 2. 1. RESULTADOS NUTRICIONALES

La influencia del suelo en la composición de las uvas y en la calidad final de los vinos es difícil de explicar. Se sabe que el suelo, por sus propiedades físico-químicas y microbiológicas, afecta directamente al desarrollo del sistema radicular y en consecuencia al aporte de agua y compuestos minerales de la planta (Ribéreau-Gayon et al. 2006a).

Los elementos nutritivos presentan distinta movilidad dentro de la planta, así tenemos iones móviles a través del floema (*N, P, K, S, Mg, Na* y *Cl*) que pueden ser redistribuidos a órganos en desarrollo desde las hojas e iones inmóviles a través del floema (*Ca* y *B*) que no pueden ser redistribuidos, mientras que el *S, Cu* y *Zn* presentan cierta movilidad.

Los nutrientes también tienen diferente evolución en cuanto a la concentración a lo largo del ciclo vegetativo anual, de este modo el *N, P* y *K* disminuyen tanto en limbo como en peciolo, mientras que el *Ca* y el *Mg* incrementan sus niveles al avanzar el ciclo. Respecto al *Fe, Mn* y *Zn* existe una gran variabilidad dentro de cada

muestreo por lo que es muy difícil establecer tendencias, aunque parece que el *Mn* tiene una tendencia descendente durante el ciclo de cultivo.

Por otro lado, el *B* incrementa su concentración hasta el estado de cuajado de forma más notable en el limbo, y posteriormente va disminuyendo hasta el envero. Finalmente el *Cu* mantiene la concentración relativamente constante hasta antes del envero, como ha quedado reflejado en los diferentes trabajos de investigación realizados sobre cv. Tempranillo (González y Martín 2006, García-Escudero et al. 2012, Romero et al. 2004-2005).

En nuestros resultados (gráficas 4.26 – 4.45, y tablas B.1 y B.2 del anexo II), también apreciamos un descenso en la concentración del *K*, e incremento para los nutrientes *Mg* y *Ca* a lo largo del ciclo vegetativo, siendo apreciada en este último en el segundo y tercer año. El fósforo presenta evoluciones contradictorias durante el periodo de estudio. Mientras que en los nutrientes *Fe*, *Mn* y *Zn* también existe una gran variabilidad en nuestros resultados aunque en el caso del *Zn* sí que se aprecia una tendencia de incremento de concentración entre cuajado y envero.

Otro aspecto reseñable es la acumulación para los nutrientes en las diferentes partes de la hoja (limbo y peciolo), presentando mayores concentraciones en los **limbos** para los nutrientes *Ca*, *Fe*, *Mn*, en la fase de cuajado y envero, pero para el boro solo en la fase de cuajado, mientras que los valores superiores de los nutrientes *P*, *K*, *Mg* se dan en el **peciolo** mientras que el zinc sólo en la fase de envero (González y Martín 2006, García-Escudero et al. 2012).

Las concentraciones de los nutrientes en el material vegetal, teniendo en cuenta los tres años de estudio, muestran resultados similares para el *Fe* (limbos) y para el *Cu* (limbos) en las fases de cuajado, en envero, para *K* y *Mg* (peciolos), para el *Zn* (peciolos) en las fases de cuajado y envero. Por otro lado lo contrario para el *Ca* y *Mn*, puesto que se aprecia una mayor concentración en peciolos. Para el boro no se han obtenido resultados claros.

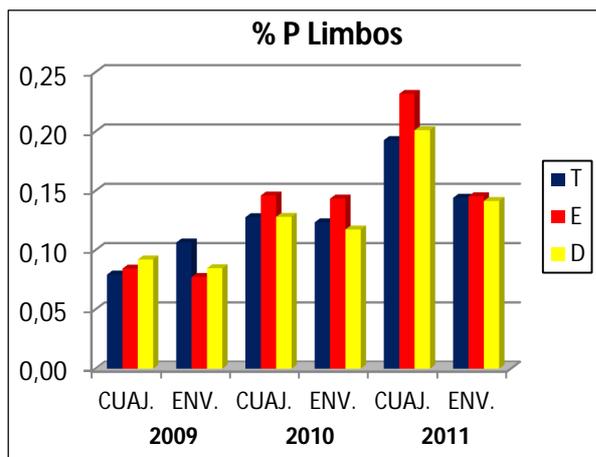
Por último, para poder estimar adecuadamente el nivel nutricional, se sugiere tener una base de datos propia obtenida a partir de resultados de los viñedos de cada zona recogidos a lo largo de años. De este modo, se estimaría el nivel nutricional en cada momento del ciclo vegetativo y sobre el tejido que presenta menor variabilidad, así Romero et al. (2004-2005) sugieren el envero para dar referencias para cv. Tempranillo y se recomienda analizar *N*, *P*, *K*, *Mg*, y *Zn* en limbo, *Fe* y *B* en peciolo, y *Ca* y *Cu* en cualquiera de ambos tejidos. Para el *Mn*, sería recomendable el análisis del limbo en envero o del peciolo en floración.

Teniendo en cuenta la menor variabilidad de los resultados, nuestra recomendación sería el análisis del peciolo en la fase de cuajado para los nutrientes *Ca*, *Fe*, *Zn*, *Cu* y *B*, y del limbo en la fase de envero la de los nutrientes *P*, *K* y *Mn*, mientras que sería igual de válido el análisis del limbo tanto en la fase de cuajado como de envero para el *Mg*.

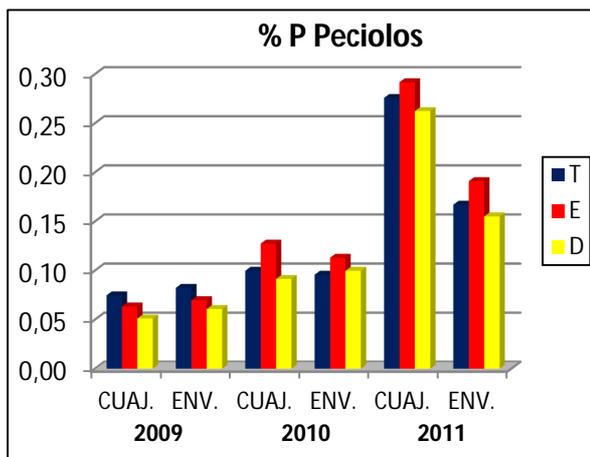
IV. 2. 1. 1. Fósforo

El *P* es fundamental en las plantas ya que forman parte de las principales moléculas encargadas de acumular y aportar energía, como son el Adenosín-trifosfato y el Adenosín-difosfato (ATP Y ADP), que actúan en la mayoría de los procesos fisiológicos que tienen lugar en las plantas (Wood 1998). También actúa favoreciendo el normal desarrollo de frutos y semillas, así como de hojas y del sistema radicular (Baligar et al. 1998, Mengel et al. 2001, Halsted y Lynch 1996).

No existe ninguna relación directa entre el *P* y la formación de los compuestos fenólicos. Aunque se puede advertir una relación indirecta mediante las funciones anteriormente descritas, debido a su acción sobre frutos y semillas, lugar donde se van a acumular dichos compuestos.



Gráfica 4.26. Concentración *P* en Limbos.



Gráfica 4.27. Concentración *P* en Peciolos.

La acumulación del *P* parece seguir el mismo patrón tanto en limbos como en peciolos a partir del segundo año (2010) como se aprecia en las gráficas 4.26 y 4.27, donde se observa que es el tratamiento **Espuma** el que presenta valores algo superiores a los otros dos tratamientos, que poseen valores similares entre ellos. No obstante, según los valores de referencia antes citados (tabla IV.9, Robinson 2005) el *P* se muestra deficiente en general, tanto en limbos como peciolos (< 0,25%).

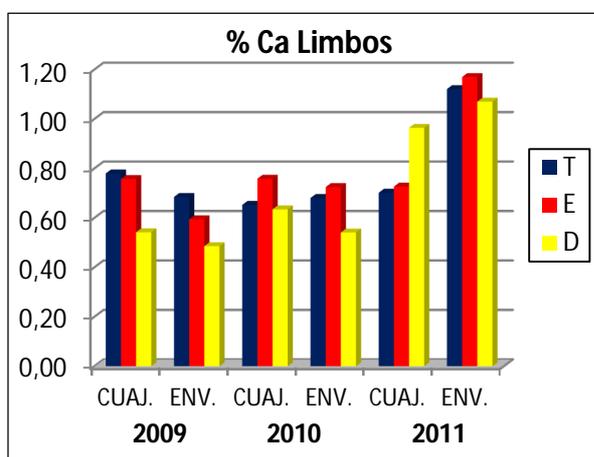
Este incremento apreciable en la asimilación del *P* por las plantas es producido por varios procesos. Por un lado, el incremento del pH en el suelo provoca una mayor solubilidad de las especies químicas insolubles (Haynes 1982) de las que forma parte el fósforo, sobre todo compuestos de *Fe* y *Al* (Bowden et al. 1980). También la incorporación de enmiendas calizas se traduce en una mayor concentración de Ca^{2+} , como se ha visto anteriormente, lo cual va a tener un efecto sinérgico sobre la absorción de fósforo por las plantas.

Finalmente, por otro lado, la mejora de las condiciones del suelo y su pH conlleva un efecto beneficioso para los microorganismos del mismo, favoreciendo una mejora en la evolución del fósforo lo que incrementa su disponibilidad (Halstead et al. 1963).

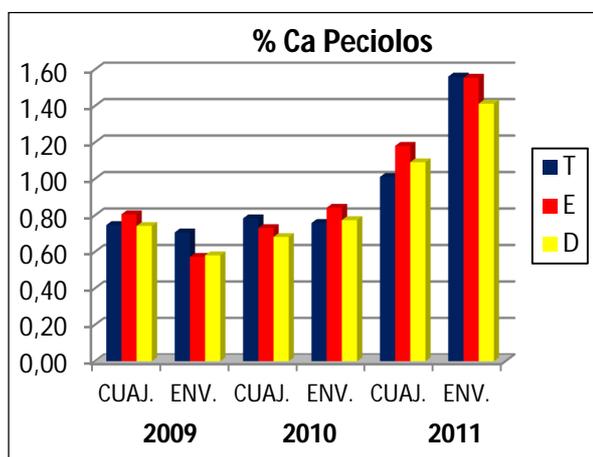
IV. 2. 1. 2. Calcio

El *Ca* participa activamente en la división y elongación celular y en el mantenimiento de la permeabilidad de la membrana (Fageria et al. 2011). Tiene un papel activo e importante en el balance nutritivo de los tejidos impidiendo la toxicidad provocada por los metales pesados. Cataliza algunas enzimas que intervienen en la hidrólisis del ATP y fosfolípidos.

En condiciones de deficiencia de *Ca*, el crecimiento de la raíz se ve severamente restringido y está más expuesto a infecciones por microorganismos. Protege a la membrana celular de los efectos nocivos de los iones H^+ y Na^+ en condiciones de acidez o de salinidad del suelo respectivamente (Epstein y Bloom 2005). También tiene función reguladora en la translocación de los carbohidratos, e interviene activamente en el transporte iónico a través de la membrana celular.



Gráfica 4.28. Concentración Ca en Limbos.



Gráfica 4.29. Concentración Ca en Peciolos.

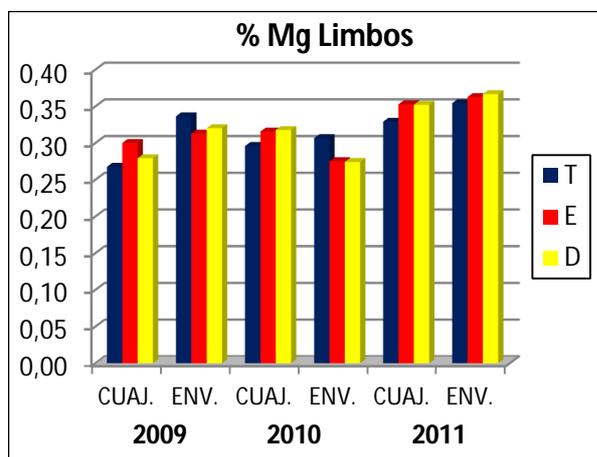
La evolución de la asimilación del Ca se aprecia en las gráficas 4.28 y 4.29, donde se ve que no hay un patrón de comportamiento similar entre limbos y peciolo, siguiendo ambas partes patrones diferentes de acumulación para los mismos tratamientos dentro del mismo año y para ambas partes (limbo y peciolo).

La concentración del Ca también se muestra deficiente tanto en limbos como en peciolo (inferior al 1,2%), a lo largo de los tres años de seguimiento, incrementándose de forma importante en el segundo muestreo del año 2011 para los tres tratamientos.

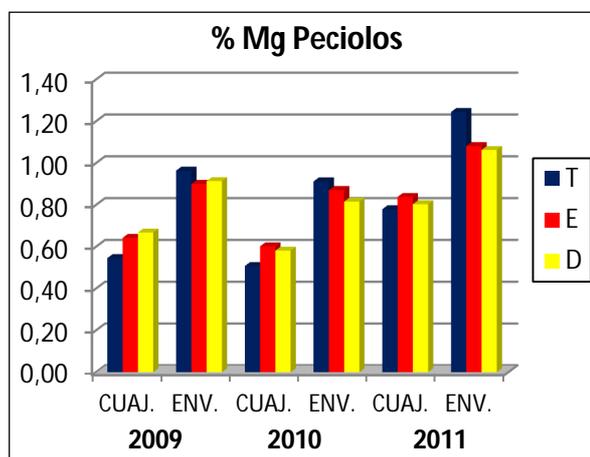
IV. 2. 1. 3. Magnesio

El Mg^{+2} tiene múltiples funciones en las plantas, siendo las más importantes activador enzimático y componente de las moléculas de clorofila, por lo que participa activamente en la fotosíntesis. También está involucrado en el metabolismo del fosfato, el proceso de respiración, y en la activación de varios sistemas enzimáticos relacionados con el metabolismo energético (Fageria y Gheyi 1999). Además ayuda en la formación de los azúcares, aceites y grasas y activa la formación de las cadenas de polipéptidos de los amino ácidos (Tisdale et al. 1985). Es esencial para el crecimiento de los microorganismos del suelo.

Como se aprecia en las gráficas 4.30 y 4.31, al igual que sucedía con el elemento anterior, presenta una evolución de incremento, dentro del ciclo anual, para limbos y peciolo. Se observa un mayor porcentaje de Mg en los peciolo respecto a los limbos siendo la diferencia del doble. Las diferencias entre tratamientos en los diferentes muestreos no son muy elevadas.



Gráfica 4.30. Concentración Mg en Limbos.

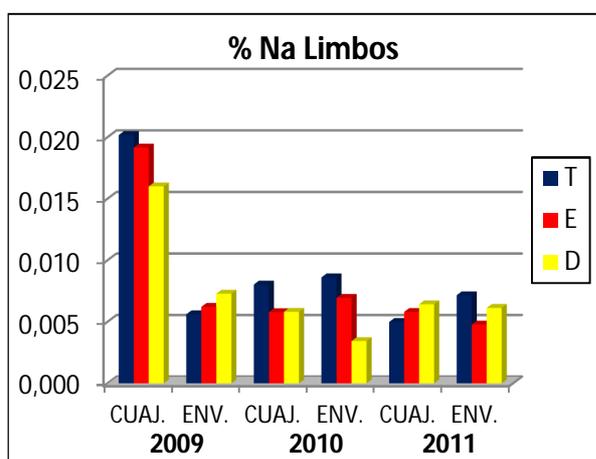


Gráfica 4.31. Concentración Mg en Peciolo.

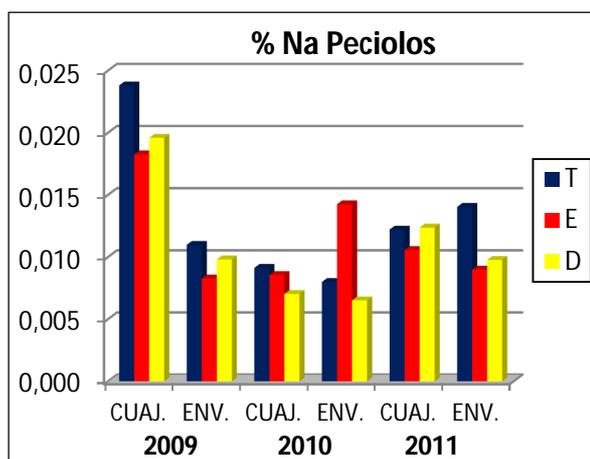
Las concentraciones en limbos estarían en general dentro del rango óptimo según las referencias citadas (0,3 – 0,6%), al igual que los peciolos (> 0,4%).

IV. 2. 1. 4. Sodio

El Na no es considerado un nutriente como tal, ya que no se le tiene por un elemento esencial, aunque se le denomina elemento beneficioso.



Gráfica 4.32. Concentración Na en Limbos.



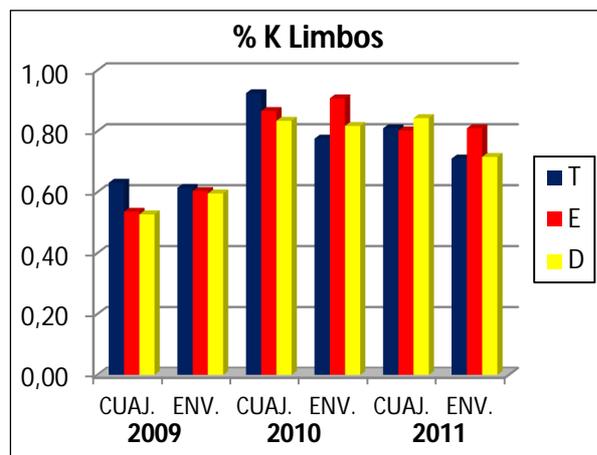
Gráfica 4.33. Concentración Na en Peciolos.

No suele ser importante en la mayoría de los suelos, salvo en los suelos salinos donde suelen causar problemas para la mayoría de las plantas, aunque ese no sea el caso en el estudio que nos ocupa.

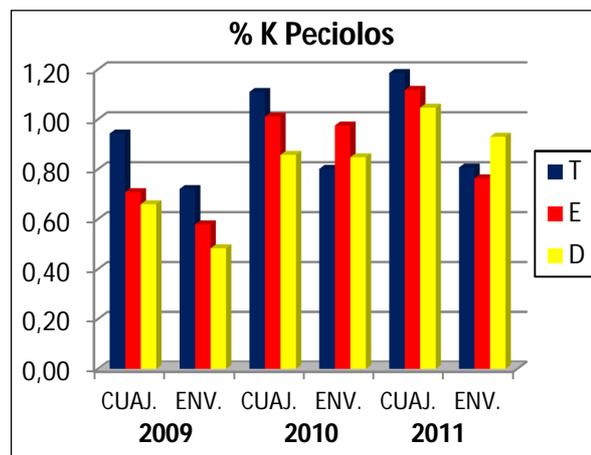
Las concentraciones que presenta en este caso (gráficas 4.32 y 4.33), son muy bajas respecto al resto de macronutrientes analizados.

IV. 2. 1. 5. Potasio

Las principales funciones del K en las plantas son estimular el desarrollo radicular y mejorar la absorción de agua y nutrientes, interviene en la activación de multitud de sistemas enzimáticos que participan en el desarrollo vegetal, participa en el proceso fotosintético, actúa en la translocación de azúcares y almidón, aumenta el contenido en proteína de las plantas, interviene a nivel celular para reducir las pérdidas hídricas (prevención del marchitamiento), en estados de carencia se produce la destrucción de la molécula de clorofila, neutraliza los ácidos producidos durante el metabolismo de los hidratos de carbono a nivel celular, y también está implicado en el aumento de la absorción y transporte de Fe (Fageria y Gheyi 1999).



Gráfica 4.34. Concentración K en Limbos.



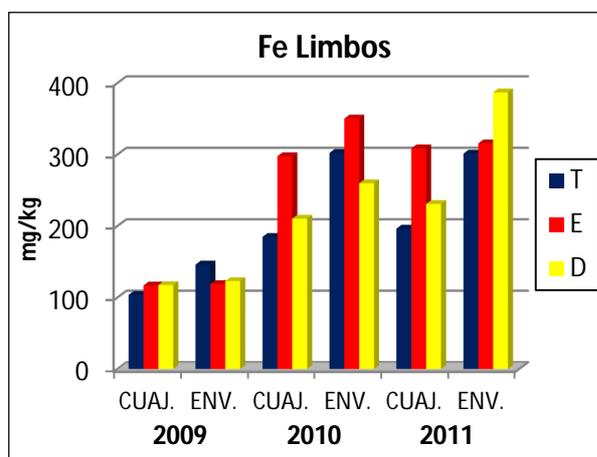
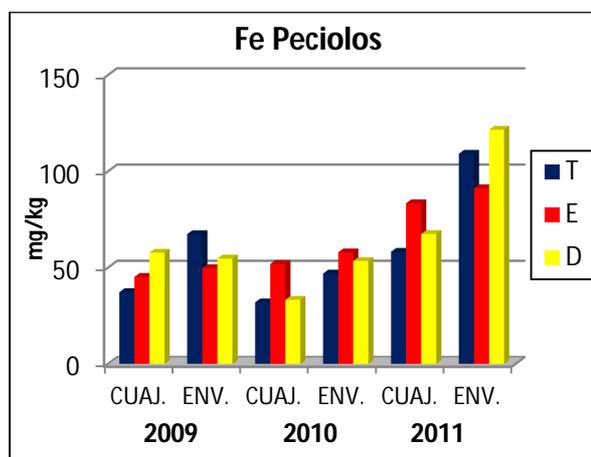
Gráfica 4.35. Concentración K en Peciolos.

Como se observa en las gráficas 4.34 y 4.35, su acumulación presenta un patrón similar en limbos y peciolos en el primer y segundo año de muestreo, siguiendo la secuencia $T > E > D$, y siendo un poco superior su acumulación en los peciolos. En el tercer año no hay una pauta definida de acumulación ni dentro del mismo año ni entre limbos y peciolos. Se aprecia una acumulación en los peciolos en el primer muestreo del año mayor que en el segundo para los tres tratamientos, lo que no sucede en los limbos.

Nos encontramos con concentraciones bajas de potasio según los valores de referencia expuestos en la tabla IV.9, tanto a nivel de limbos (valores $< 1,0\%$) como de peciolos (valores $< 1,2\%$).

IV. 2. 1. 6. Hierro

El *Fe* es esencial para la síntesis de la clorofila. Interviene en la fijación del nitrógeno, en la fotosíntesis y en los procesos de transferencia de electrones. Es necesario en la síntesis proteica, formando parte de diversas enzimas y está involucrado en sistemas enzimáticos asociados a los procesos de respiración (Bennet 1993). Posee función catalítica que depende de su estructura electrónica y esta a su vez de su estado de oxidación. Forma parte de la estructura de diversas proteínas que intervienen en la síntesis de la clorofila, de las estructuras tilacoidales y en el proceso fotosintético. También promueve el desarrollo del sistema radicular en algunas especies (Fageria 1992).

Gráfica 4.36. Concentración de *Fe* en Limbos.Gráfica 4.37. Concentración de *Fe* en Peciolo.

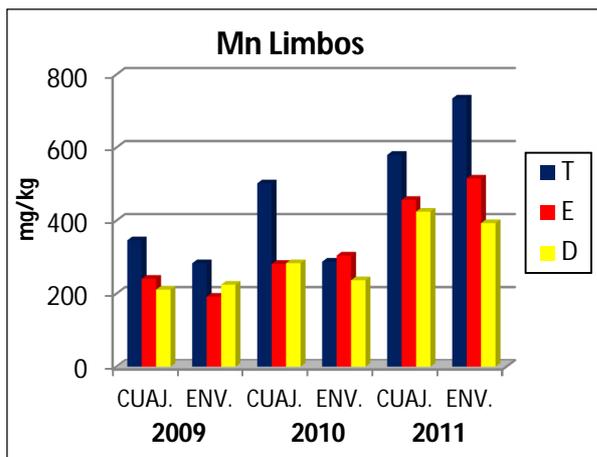
Los resultados obtenidos muestran una acumulación paralela entre limbos y peciolo (gráficas 4.36 y 4.37) a lo largo de los tres años, excepto en el último muestreo de 2011 (envero). Sin embargo no parece haber un patrón de acumulación similar entre los distintos años ni entre los diferentes tratamientos. El porcentaje de acumulación es muy superior en los limbos, oscilando entre el doble y el triple que en los peciolo. Las concentraciones encontradas son adecuadas ($> 30\text{mg/kg}$).

IV. 2. 1. 7. Manganeso

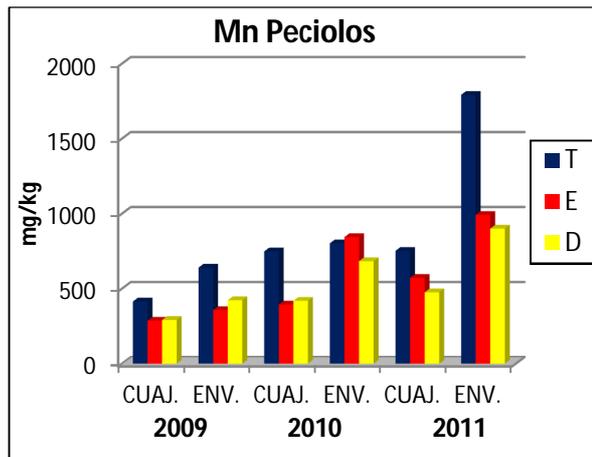
El *Mn* está relacionado con muchas funciones bioquímicas, principalmente actuando como activador de enzimas relacionadas con la respiración, la síntesis de amino ácidos, de lignina, fenoles, glucósidos cianogénicos y hormonas, todos ellos con funciones defensivas (Burnell 1988). Está involucrado en reacciones de óxido-reducción (Amesz 1993). También participa en la evolución fotosintética del O_2 en los cloroplastos, por ello puede inhibirse el proceso de fotosíntesis incluso con deficiencias moderadas de *Mn* (Kriedemann et al. 1985). Acelera los procesos de germinación y madurez. También participa como componente estructural de diversas metaloproteínas. Se encuentra involucrado en el metabolismo del *Fe* y en la asimilación del *N* en forma de NO_3^- . Las plantas deficientes en manganeso, presentan una mayor sensibilidad a los daños por frío, y en ellas los carbohidratos solubles disminuyen, de forma particular en el sistema radicular. Provee resistencia a las plantas frente a organismos patógenos (Fageria y Gheyi 1999).

Como se puede observar en las gráficas 4.38 y 4.39, las concentraciones que existen entre limbos y peciolo son similares, siendo iguales también en los diferentes años de estudio y siguiendo siempre la secuencia $T > E > D$. La

concentración es superior en peciolo frente a limbos, y cabe destacar, según la tabla de referencia anteriormente expuesta (tabla IV.9), que las concentraciones encontradas son muy superiores a las recomendadas como normales (30 – 200 mg/kg para limbos y 30 – 60 mg/kg para peciolo), existiendo un alto riesgo de toxicidad por *Mn* (Fregoni 1985, Urbano 2002).



Gráfica 4.38. Concentración de *Mn* en Limbos.



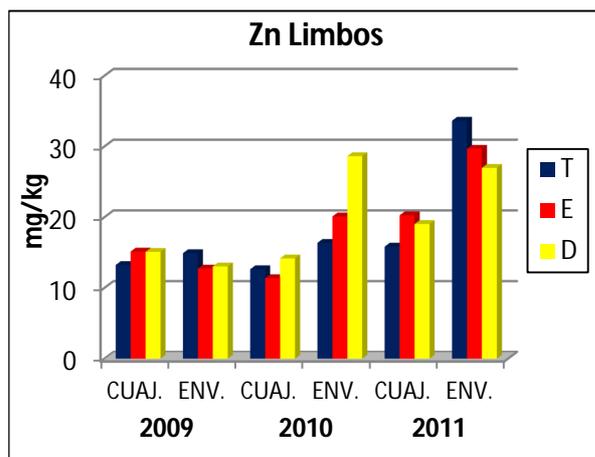
Gráfica 4.39. Concentración de *Mn* en Peciolo.

La absorción del *Mn* por las plantas depende principalmente del pH del suelo (mayor disponibilidad a menor pH), de la capacidad de la rizosfera de las plantas para oxidar el *Mn* (Rengel 2003) y del potencial redox. También influye la composición mineralógica de las arcillas del suelo, el contenido en materia orgánica y los microorganismos presentes en el medio.

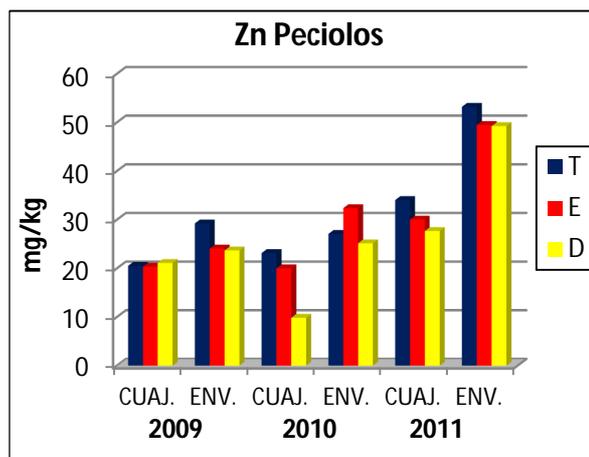
IV. 2. 1. 8. Zinc

El *Zn* tiene diversas funciones bioquímicas en las plantas. Es necesario en la síntesis de la clorofila y de los carbohidratos. Ayuda en el crecimiento de las plantas mediante su participación en sistemas enzimáticos. Está intensamente relacionado con el metabolismo del *N* en las plantas. Es necesario en la síntesis de triptófano que es precursor del ácido indolacético (AIA) y posiblemente también participa en la síntesis del almidón. En situaciones de carencia marcada, los procesos de floración y desarrollo del fruto se ven drásticamente disminuidos, así como la actividad de la enzima alcohol deshidrogenasa (ADH) que juega un papel importante en la respiración anaeróbica del sistema radicular (Römheld y Marschner 1991) y en casos de carencia menos estricta disminuye la actividad fotosintética (Alloway 2004) así como la eficacia en el aprovechamiento del agua lo que puede reducir el crecimiento de la planta (Duffy 2007). Influye en la integridad de las membranas biológicas, por eso su deficiencia puede producir un incremento de la susceptibilidad frente a

enfermedades fúngicas (Sparrow y Graham 1988). También beneficia el desarrollo del sistema radicular. Tiene un papel esencial en la expresión de los genes (Klug y Rhodes 1987). Forma parte de la estructura enzimática de la anhidrasa carbónica (AC) que actúa en el proceso de fijación de CO_2 en las plantas (Cakmak y Engels 1999).



Gráfica 4.40. Concentración de Zn en Limbos.



Gráfica 4.41. Concentración de Zn en Peciolo.

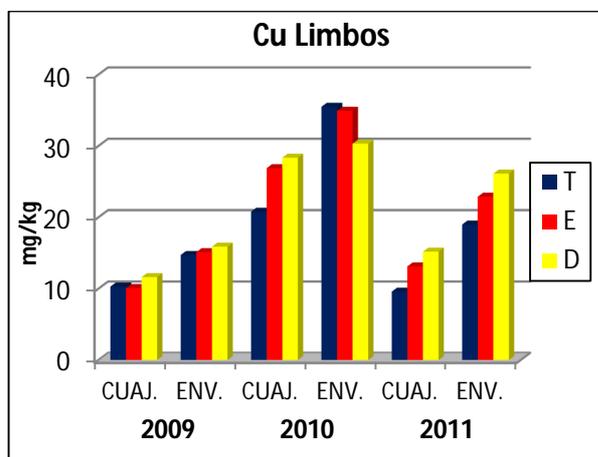
Como se aprecia en las gráficas 4.40 y 4.41, la acumulación de Zn no sigue ninguna pauta ni entre limbos y peciolo ni entre tratamientos dentro del mismo año, ni en los tres años.

Su concentración es deficiente (35 – 60 mg/kg) en limbos en los tres años de estudio según Robinson (tabla IV. 9), y también en peciolo (>26 mg/kg) hasta el segundo muestreo de 2010 (envero). Esto puede deberse a que su concentración en los tejidos de las plantas disminuye con la edad de estas (Fageria 1992), y recordamos que son plantas de más de 60 años de edad.

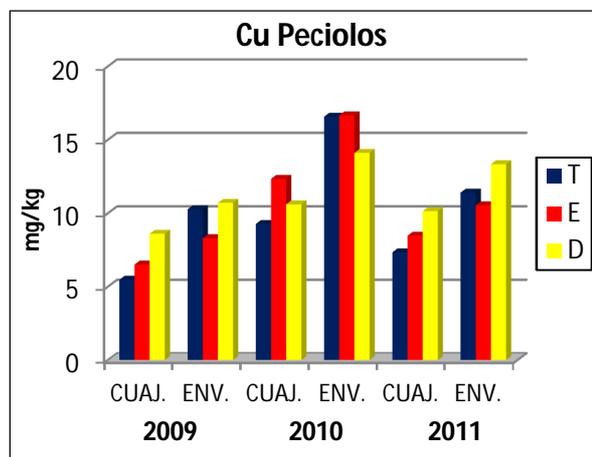
También puede deberse a su baja concentración inicial en suelo, como así parece ser (no superando el valor de 1 mg/kg de suelo en las subparcelas de estudio en la mayoría de los muestreos realizados a lo largo de los tres años, como se aprecia en el anexo I). También ha sido descrita su deficiencia en suelos con bajo contenido en materia orgánica (Fageria et al. 2002c). Puede ser que en estos suelos se encuentre ocluido en óxidos o hidróxidos de Al, siendo no disponible para las plantas. Otra causa podría ser que el Zn se encuentre ligado a las arcillas debido principalmente a la tendencia de estas para participar en procesos de sorción de forma preferencial con especies hidrolizadas (Tiller 1968).

IV. 2. 1. 9 Cobre

El *Cu* es constituyente de un número importante de enzimas oxidasas, entre la que se encuentra la citocromo oxidasa. Es importante en los procesos de fotosíntesis y metabolismo de proteínas y carbohidratos (Fageria et al. 2002c). Es constituyente de proteínas como plastocianinas (que participan en la transferencia de electrones), peroxidasas (oxidan monofenoles a difenoles) y las proteínas multi-*Cu*, con acción oxidasa (Sandermann y Boger 1983). En procesos carenciales de cobre en las plantas, los carbohidratos de naturaleza soluble disminuyen durante el período de desarrollo vegetativo y en consecuencia las producciones de cosechas se ven mermadas (Marschner 1995). Está involucrado en la formación de la pared celular (Tisdale et al. 1985). Y también estimula el desarrollo del sistema radicular, lo que presenta gran importancia para el suministro hídrico y de nutrientes a las especies vegetales (Fageria 1992).



Gráfica 4.42. Concentración de *Cu* en Limbos.



Gráfica 4.43. Concentración de *Cu* en Peciolo.

La concentración del *Cu* se encuentra dentro de valores normales según lo expuesto en la tabla IV.9. En limbos, la tendencia es mostrar valores superiores en el segundo muestreo con respecto al primero. En general, la concentración se muestra creciente en el orden **D > E > T**. En los peciolo, también se encuentran mayores concentraciones en el segundo muestreo respecto al primero. Sin embargo entre tratamientos no hay un patrón claro de distinción.

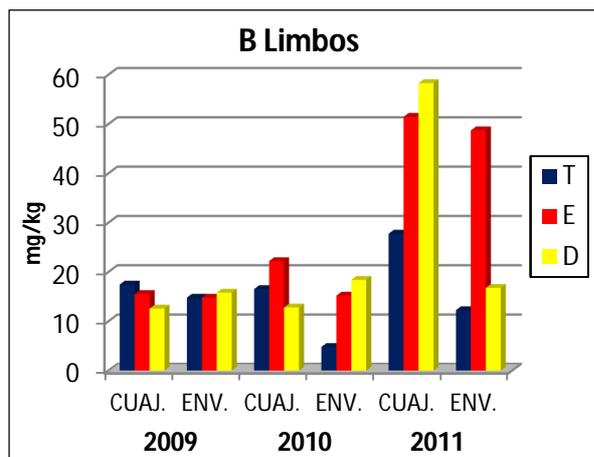
IV. 2. 1. 10. Boro

El *B* fue ampliamente estudiado por Fageria y Gheyi (1999) viéndose que es fundamental para la germinación de los granos de polen así como para el desarrollo del tubo polínico. Es esencial en la formación de la pared celular viéndose alterado su

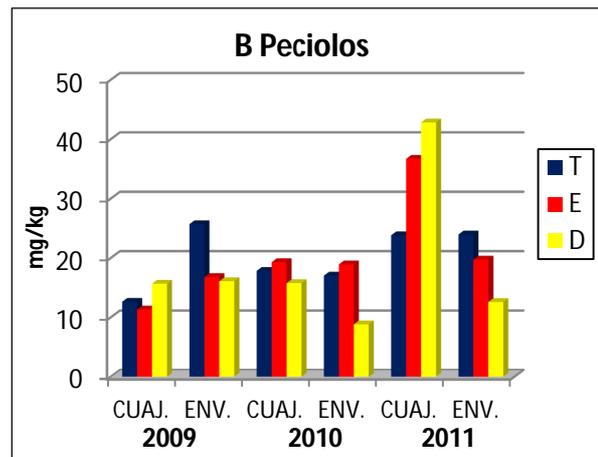
desarrollo y sus características físicas en carencia de este elemento (Hu y Brown 1994). También es muy importante en la formación de las semillas y de las proteínas, de tal modo que cuando hay carencia de *B* disminuye el rendimiento (Gupta 1979). En estados carenciales de *B*, la síntesis de citoquininas se deprime. Es un elemento de considerable importancia en la síntesis de los ácido nucleicos. Facilita la translocación de azúcares en las plantas. Participa de forma significativa en el transporte de nutrientes por las membranas vegetales. Las plantas con un pobre suministro de *B*, acumulan $N-NO_3^-$ en raíces, tallos y hojas, inhibiéndose la reducción del NO_3 y la síntesis de aminoácidos. Influye en el desarrollo y elongación celular, viéndose este reducido cuando el *B* se encuentra en concentraciones deficientes. Está involucrado en el metabolismo del *N* y el *P*.

En las gráficas 4.44 y 4.45 no se observa ningún patrón de acumulación entre limbos y peciolos, ni entre años ni en los muestreos del mismo año, tampoco aparece entre tratamientos.

Si se tienen en cuenta los valores de referencia de la tabla IV.9, se observa que el *B* se encuentra en deficiencia (30 – 200 mg/kg) tanto en limbos (excepto en el año 2011 para el tratamiento *E*, y en el muestreo de cuajado también *D*), como en los peciolos, 35 – 70 mg/kg (excepto en el primer muestreo del 2011 para los tratamientos *E* y *D*).



Gráfica 4.44. Concentración de *B* en Limbos.



Gráfica 4.45. Concentración de *B* en Peciolos.

En resumen, de forma general, se aprecia un incremento en la absorción de los elementos nutritivos *P*, *K* (limbos y peciolos) y *Fe* (en limbos) a partir del segundo año en todos los tratamientos, probablemente debido a un incremento en las precipitaciones (gráficas 4.100 – 4-105) lo que ha facilitado su mejor disolución en la solución del suelo y una mayor absorción.

Como se ha descrito, se aprecia deficiencia de casi todos los nutrientes estudiados, a excepción del *Mn* que se encuentra en exceso, teniendo en cuenta los valores usados como referencia (tabla IV.9, Robinson 2005). No obstante no se observaron síntomas a nivel de planta ni de carencia ni de fitotoxicidad, por lo que sería necesario establecer unas referencias para el cv. Mencía, teniendo en cuenta los portainjertos que se emplean y las características edafoclimáticas de la zona de estudio, hechos que fueron señalados con anterioridad.

IV. 2. 2. ANOVAs MATERIAL VEGETAL (HOJAS)

Los resultados observados en la tabla B.2. del anexo II, son los promedios y desviaciones estándar de los parámetros analizados en hojas en los dos muestreos (cuajado y envero) en cada año. Previamente al análisis de la varianza se ha procedido a la eliminación de los outliers cuya $Z \geq \mu \pm 2\sigma$. Para ello se han analizado por separado los datos de los limbos y de los peciolos.

Dichos resultados no ofrecen diferencias significativas entre tratamientos para ninguno de los parámetros analizados a lo largo de los años de estudio, apareciendo alguna diferencia de forma puntual, lo cual no es destacable. Por ello, teniendo en cuenta los resultados obtenidos, no es posible establecer si alguno de los tratamientos empleados mejora la nutrición de las plantas respecto al **Testigo**.

IV. 2. 3. ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES: MATERIAL VEGETAL (HOJAS)

El ACP del material vegetal, se ha llevado a cabo para el conjunto global de los datos de hojas, sin tener en cuenta la parte de la hoja (limbo o peciolo), ya que se comprobó que no existía diferencia. Previamente se procedió a la eliminación de los outliers cuyo valor $Z \geq \mu \pm 2\sigma$. Tras el contraste de normalidad (test de Kolmogorov-Smirnov, anexo II, tabla B.3), para un nivel de significación del 5%, $p \geq 0,05$, algunas variables han tenido que ser transformadas para su ajuste normal como se muestra en la tabla B.3, del anexo II.

Tabla IV.10. Estadístico KMO y test de esfericidad de Bartlett (hojas).

Medida de adecuación muestral de Kaiser-Meyer-Olkin.		0,561
Prueba de esfericidad de Bartlett	Chi-cuadrado aproximado	245,58
	gl	45
	Sig.	0,00

Como se puede observar en la tabla IV.10, la medida de adecuación muestral KMO (Kaiser-Meyer-Olkin) está en el límite (0,50) ya que los valores pequeños indican que el análisis factorial puede no ser una buena idea, dado que las correlaciones entre los pares de variables no pueden ser explicadas por otras variables. La prueba de esfericidad de Bartlett contrasta la hipótesis nula de que la matriz de correlaciones es una matriz identidad, con un p-valor de 0, por lo que se rechaza la hipótesis nula, es decir, las variables están relacionadas entre sí y por tanto tiene sentido realizar un análisis factorial.

Las interacciones entre nutrientes y las necesidades de los mismos en las plantas van a depender de la concentración de dichos nutrientes en el suelo, la temperatura, la intensidad de luz, la pluviometría, la aireación del suelo, el pH del suelo, la arquitectura de la raíz del cultivo, el grado de transpiración y respiración de las plantas, la edad de la planta y la relación de crecimiento, la especie del cultivo, y en nuestro caso el patrón o portainjerto, la concentración interna de las plantas en cada nutriente y las prácticas de laboreo que se lleven a cabo (Fageria 2009, Fregoni 1985).

Han sido descritas varias interacciones nutricionales entre distintos elementos nutricionales, aunque algunas no están claras ya que existen relaciones sinérgicas y antagonistas entre los mismos elementos (Fageria 2002a, Lexmond y Vorm 1981, Mocquot et al. 1996).

Como se aprecia en la tabla IV.11, el coeficiente de correlación positiva más elevado se da entre $1/\text{SqrtMg} - \text{LnFe}$ (0,70). Después cabe destacar correlaciones positivas más moderadas, como las que se establecen entre $\text{Zn} - \text{LnMn}$ (0,57), $\text{LnMn} - \text{K}$ (0,53), $\text{Cu} - \text{LnFe}$ (0,53) y $\text{Zn} - \text{Ca}$ (0,47). Mientras que sólo se aprecia una correlación negativa destacable entre las variables $\text{Zn} - 1/\text{SqrtMg}$ (-0,48).

Las puntuaciones moderadas entre los pares de variables observadas en la matriz de correlaciones anterior, está de acuerdo con el valor obtenido en la prueba de KMO (0,56), tabla IV.10, siendo este bajo y pudiendo resultar no muy adecuada

la realización del análisis factorial para este conjunto de variables, aunque por otro lado, queda patente, como hemos comentado antes, que las variables están relacionadas entre sí, como lo demuestra la prueba de esfericidad de Bartlett.

Tabla IV.11. Matriz de correlaciones variables Hojas.

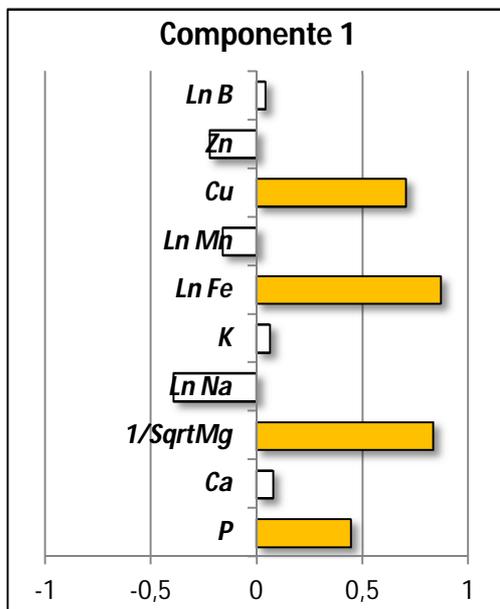
Correlación	P	Ca	1/SqrtMg	Ln Na	K	Ln Fe	Ln Mn	Cu	Zn	Ln B
P	1,00	0,34	0,17	-0,28	0,27	0,42	0,23	0,10	0,16	0,01
Ca	0,34	1,00	-0,17	0,04	0,08	0,19	0,35	0,05	0,47	0,15
*1/SqrtMg	0,17	-0,17	1,00	-0,26	-0,10	0,70	-0,41	0,40	-0,48	-0,13
**Ln Na	-0,28	0,04	-0,26	1,00	0,03	-0,41	-0,01	-0,22	0,09	0,25
K	0,27	0,08	-0,10	0,03	1,00	-0,15	0,53	0,19	0,22	-0,02
**Ln Fe	0,42	0,19	0,70	-0,41	-0,15	1,00	-0,10	0,53	-0,02	-0,13
**Ln Mn	0,23	0,35	-0,41	-0,01	0,53	-0,10	1,00	0,07	0,57	0,06
Cu	0,10	0,05	0,40	-0,22	0,19	0,53	0,07	1,00	0,12	-0,05
Zn	0,16	0,47	-0,48	0,09	0,22	-0,02	0,57	0,12	1,00	-0,01
**Ln B	0,01	0,15	-0,13	0,25	-0,02	-0,13	0,06	-0,05	-0,01	1,00

* 1/Sqrt = Inverso de la raíz cuadrada, **Ln = Logaritmo neperiano.

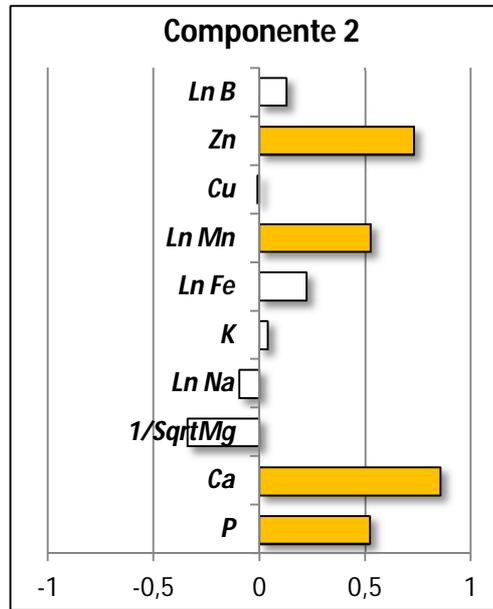
En la tabla IV.12 y en las gráficas 4.46 - 4.49 se pueden ver las diferentes puntuaciones que presentan las distintas variables en cada componente. Cabe destacar que todas las puntuaciones destacables son positivas.

Tabla IV.12. Matriz de componente rotados (Varimax) en Hojas.

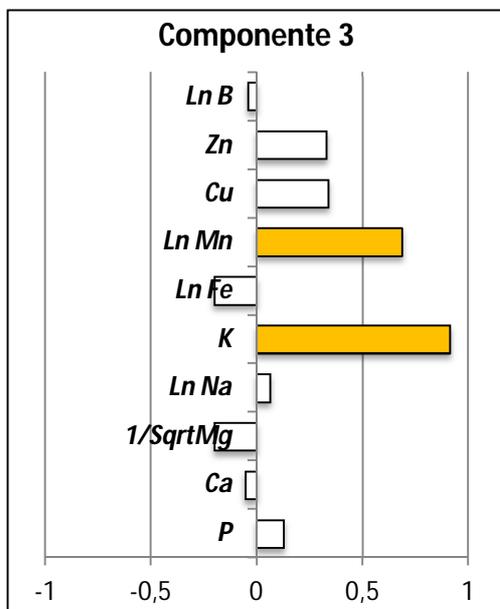
	Componente			
	1	2	3	4
P	0,446	0,519	0,129	-0,138
Ca	0,078	0,851	-0,053	0,174
1/SqrtMg	0,831	-0,337	-0,197	-0,074
Ln Na	-0,389	-0,094	0,063	0,652
K	0,065	0,039	0,911	0,023
Ln Fe	0,867	0,221	-0,199	-0,197
Ln Mn	-0,158	0,523	0,685	-0,031
Cu	0,703	-0,009	0,339	0,003
Zn	-0,220	0,728	0,328	-0,046
Ln B	0,043	0,127	-0,040	0,866



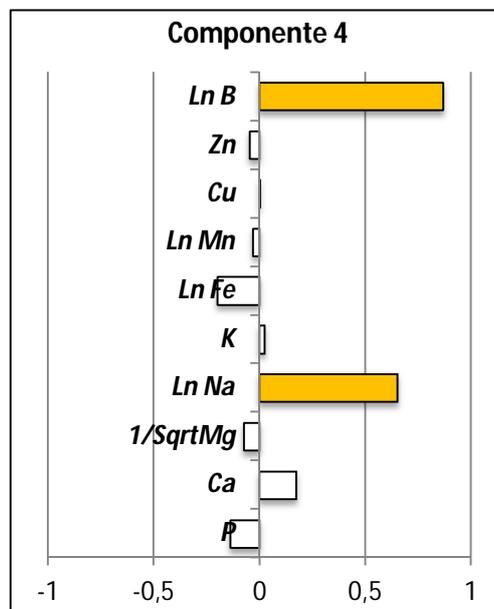
Gráfica 4.46. Componente 1 hojas (Varimax).



Gráfica 4.47. Componente 2 hojas (Varimax).



Gráfica 4.48. Componente 3 hojas (Varimax).



Gráfica 4.49. Componente 4 hojas (Varimax).

Así se observa que el **componente 1** está definido principalmente por las variables *LnFe*, *1/SqrtMg* y *Cu*, en ese orden decreciente, aunque también aparece representada la variable *P* pero con una baja puntuación, esta variable también aparece representada en el componente 2 con una puntuación moderada, lo que dificulta su explicación.

Las puntuaciones más elevadas en este componente se corresponden con las variables $1/\sqrt{Mg}$ y $LnFe$. Esta correlación se puede explicar debido a que el Mg entre otras funciones, es un componente de la molécula de clorofila y participa en procesos respiratorios (Fageria y Gheyi 1999), mientras que por su parte, el Fe es esencial en la síntesis de la clorofila y también participa en sistemas enzimáticos que están asociados a los procesos de respiración (Bennett 1993).

Respecto a las variables $Cu - LnFe$, en la literatura aparecen resultados contradictorios respecto a esta correlación, así se observaron cambios significativos en la absorción de Ca , K , Fe y P en respuesta a aplicaciones de Cu (Mocquot et al. 1996), mientras que en otra investigación se vio una disminución en la absorción de Fe a causa de aplicaciones de Cu (Ouzounidou et al. 1995), y por último, también han sido publicadas interacciones de carácter antagónico en Fe en respuesta a aplicaciones de Cu (Lexmond y Vorm 1981). No obstante, esta correlación es explicada debido a que ambos elementos están involucrados en el proceso de fotosíntesis y en la transferencia de electrones (Bennett 1993, Sandermann y Boger 1983) y en los procesos de óxido-reducción (Tisdale et al. 1985, Follett et al. 1981).

El **componente 2** está representado principalmente por las variables Ca y Zn , aunque también aparecen con puntuaciones moderadas las variables $LnMn$ (la cual se encuentra también de forma moderada en la componente 3) y P que aparecía también en el componente uno.

Se establece una correlación entre $Ca - Zn$, que son las variables que presentan mayor puntuación sobre este componente. Dicha correlación puede ser explicada debido a que los dos elementos participan en la integridad de las membranas biológicas (Fageria y Baligar 1997) e intervienen en el desarrollo radicular.

La aparición en este componente de puntuaciones elevada y moderada en las variables Zn y $LnMn$, respectivamente, es explicada porque la translocación de Zn desde las raíces se incrementa en respuesta a la fertilización con Mn , sin embargo, elevadas concentraciones combinadas de Mn y Fe en la solución nutritiva del suelo, pueden inhibir la absorción de Zn por parte de las plantas (Alloway 2004). Además ambos elementos participan en la planta ejerciendo funciones similares o complementarias, así el Zn es necesario para la síntesis de la clorofila y el Mn interviene indirectamente en síntesis de esta. El Zn participa en el metabolismo del N y el Mn en su asimilación. Ambos forman parte de sistemas enzimáticos involucrados en la fijación del CO_2 (Cakmak y Engels 1999, Fageria 2009).

El *P* es el nutriente que presenta una menor puntuación sobre este componente, así se ha puesto de manifiesto que los grupos fosfato de los fosfolípidos de las superficies de las membranas celulares son conectados por iones Ca^{2+} , relacionando así estos dos elementos en los tejidos vegetales (Barker y Pilbeam 2007). Mientras que las interacciones *P* – *Zn* presentan resultados contradictorios, habiéndose descrito tanto relaciones positivas como negativas (Wilkinson et al. 2000).

El **componente 3** está casi exclusivamente definido por la variable *K*, con una puntuación próxima a 1. También de forma moderada está representada la variable *LnMn* que aparecía de forma también moderada en el componente 2. Esta relación positiva entre *K* - *Mn* ha sido comprobada por Dibb y Thompson (1985), el K^+ beneficia la absorción de Mn^{2+} , cuando este último elemento se encuentra en concentraciones deficientes en el medio de cultivo, mientras que disminuye su absorción cuando está presente en concentraciones potencialmente tóxicas. Además, los dos elementos están indirectamente relacionados con la molécula de clorofila, así en procesos carenciales de *K*, las moléculas de clorofila sufren destrucción, siendo un síntoma característico de esta carencia, y por su parte como se ha descrito anteriormente, el *Mn* está indirectamente relacionado con la síntesis de esta molécula. Ambos participan en funciones defensivas en las plantas, por su parte el *K* incrementa la resistencia de los tejidos vegetales frente a hongos patógenos (Huber y Arny 1985), y el *Mn* proporciona resistencia a las plantas frente a patógenos mediante la síntesis de metabolitos secundarios que participan en la producción de fenoles, glucósidos cianogénicos y lignina, todos ellos con funciones defensivas (Burnell 1988).

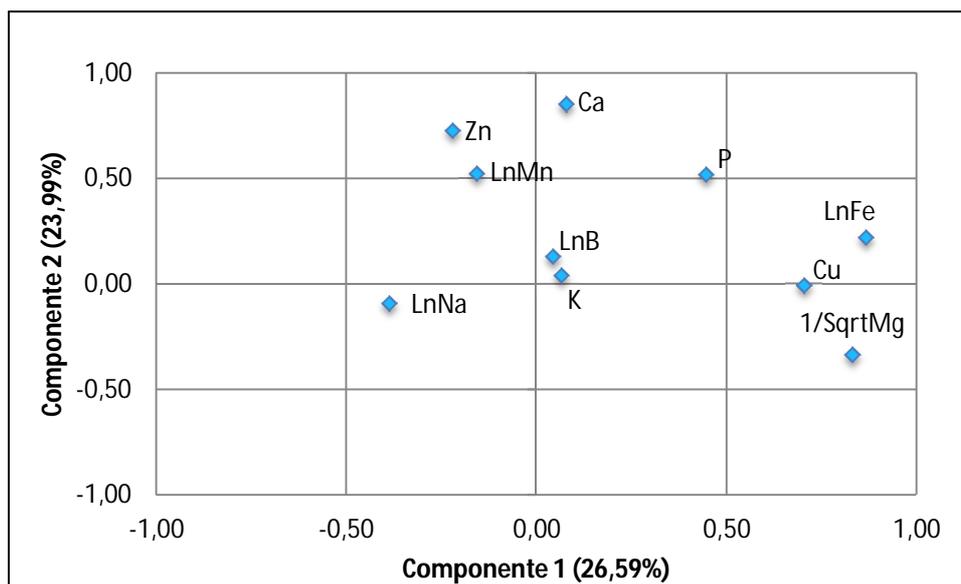
El **componente 4** está definido por las variables *LnB* y *LnNa*, con puntuaciones decrecientes en ese mismo orden. Aunque no hay descrita ninguna interacción entre estos dos elementos ni a nivel de suelo ni de planta, sí que poseen funciones en la planta que podrían describirse como indirectamente dependientes, así está demostrado que el *B* es fundamental a nivel de la membrana celular vegetal tanto en su estructura como en su funcionamiento (Loomis 1992, Blevins y Lukaszewski 1998), mientras que el paso del ión Na^+ a través de las membranas celulares (mediante el empleo de la bomba Na^+/K^+) es fundamental para el mantenimiento del equilibrio osmótico de las células y por ende, de los tejidos celulares. Por lo tanto, sin el adecuado aporte de boro, las membranas celulares no tendrían ni la estructura ni la funcionalidad adecuada, implicando por ello un inadecuado flujo de los iones Na^+ a través de las mismas y dificultando el equilibrio osmótico tisular.

La interpretación es complicada ya que los macronutrientes (*Ca*, *Mg*, *K* y *P*) se encuentran distribuidos entre tres componentes, y además el *P* está representado

moderadamente en dos de ellos. A su vez los micronutrientes (*Fe*, *Cu*, *Zn*, *B* y *Mn*), también se encuentran repartidos entre tres componentes y el *Mn* se encuentra de forma moderada entre dos de ellos.

Por último, se presenta el gráfico de distribución (1/6) de los componentes principales con rotación varimax, en el que se representan los componentes 1 frente al 2 (los cuales proporcionan el mayor porcentaje de varianza acumulada con un 50,58%). El resto de las gráficas se pueden observar en el anexo II, gráficas II. 21-25. En la gráfica IV.50, se observan tres agrupaciones bien diferenciadas, por un lado aparece el grupo formado por las variables que definen el componente 1 (*LnFe* - $1/\text{SqrtMg}$ - *Cu*), por otro lado se aprecian las variables que definen el componente 2 (*Ca* - *Zn* - *LnMn*), a su vez la variable *P*, se encuentra entre ambos grupos, ya que como se observó, presentaba puntuaciones moderadas en los dos componentes.

Finalmente se observa otro tercer grupo que representan a las variables que definen a los componentes 3 y 4 (*K* - *LnB* - *LnNa*). Aunque la variable *LnMn* presenta puntuaciones moderadas en los componente 2 y 3, en esta gráfica la apreciamos encuadrada dentro del grupo de las variables que definen el componente 2. Aunque en esta agrupación parezca existir mayor correlación entre las variables *K* - *LnB* (una en el componente 3 y la otra en el 4) respectivamente, sólo se debe a que estamos viendo representados los componente 1 frente al 2, en el resto de gráficas se aprecian mejor el resto de correlaciones entre las variables en los distintas componentes.



Gráfica 4.50. Gráfica (1/6) de componentes principales en material vegetal con rotación Varimax.

IV. 3. CORRELACIÓN SUELOS – HOJAS (ACP)

Con el fin de intentar correlacionar los diferentes parámetros analizados en los suelos con los parámetros analizados en hojas, se ha llevado a cabo un ACP empleando los parámetros que se estudiaron en ambas muestras (*P*, *Ca*, *Mg*, *K*, *Fe*, *Mn*, *Cu* y *Zn*), se ha empleado el sufijo **-S**, para las variables de suelo y el sufijo **-H**, para las variables de hojas.

Se han utilizado los datos de los muestreos de suelo que han coincidido con los muestreos de material vegetal (cuajado y envero), a dichos datos se les ha eliminado los outliers cuyo valor $Z \geq \mu \pm 2\sigma$. Tras el contraste de normalidad (test de Kolmogorov-Smirnov (anexo III, tabla C.1), para un nivel de significación del 5%, $p \geq 0,05$), algunas variables han tenido que ser transformadas para su ajuste normal como se muestra en la tabla C.2, del anexo III.

Tabla IV.13. Estadístico KMO y test de esfericidad de Bartlett (suelo-hojas).

Medida de adecuación muestral de Kaiser-Meyer-Olkin.		0,573
Prueba de esfericidad de Bartlett	Chi-cuadrado aproximado	515,37
	gl	120
	Sig.	0,00

Como se puede apreciar en la tabla IV.13, la medida de adecuación muestral KMO (Kaiser-Meyer-Olkin) está en el límite (0,50) ya que los valores pequeños indican que el análisis factorial puede no ser una buena idea, dado que las correlaciones entre los pares de variables no pueden ser explicadas por otras variables. La prueba de esfericidad de Bartlett contrasta la hipótesis nula de que la matriz de correlaciones es una matriz identidad, en cuyo caso no existirían correlaciones significativas entre las variables y el modelo factorial no sería pertinente.

En la tabla C.3 del anexo III, se observan las correlaciones que se establecen entre las distintas variables.

La correlación que presenta una mayor puntuación (0,75) es la que se establece entre *Ca-S* y *Mg-S* de forma positiva. Esto se debe a que el empleo de las enmiendas calizas en los suelos ácidos, provoca un incremento en los contenidos de *Ca* y *Mg* en el suelo, reduciendo la concentración de aluminio fitotóxico (Fageria y Stone 2004).

Como se explicó en capítulo I, estos elementos reaccionan con los iones hidronio (H_3O^+) en el complejo de cambio de tal forma que los iones H_3O^+ son reemplazados por los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} en las sedes de intercambio y desplazando el Al^{3+} , generándose a su vez iones bicarbonato (HCO_3^-). En un paso posterior, los iones HCO_3^- reaccionan con los iones H_3O^+ para formar CO_2 y H_2O , produciendo un incremento en el pH del suelo. Así, finalmente se produce un incremento de Ca y Mg en el suelo y una disminución del Al^{3+} . Esto conduce a una mejora en los rendimientos de las plantas de cultivo en los suelos ácidos, lo cual no sólo es debido a la adición de cationes básicos (Ca y Mg), sino a que el aumento de los niveles de pH reduce la toxicidad del Al^{3+} y del Mn fitotóxicos.

También existen correlaciones positivas moderadas entre $1/\sqrt{Mg-H}$ y $LnFe-H$ (0,63), entre $Ca-H$ y $Zn-H$ (0,62), y con la misma puntuación (0,62) se da la correlación $LnFe-H$ y $LnCu-H$. Se observa otra correlación positiva y de forma moderada entre $LnMn-H$ y $Zn-H$ (0,55), y de una forma muy moderada (0,48) se establece una correlación positiva entre $K-H$ y $LnMn-H$.

Y finalmente comentar una correlación negativa, de forma también muy moderada (-0,48) que se establece entre $1/\sqrt{Mg-H}$ y $Zn-H$.

No se establecen correlaciones reseñables entre el mismo elemento en suelo y hojas a la vez, como se puede apreciar en la tabla C.7 del anexo III (es decir, por ejemplo, entre el $P-S$ y $P-H$), al contrario de lo que cabría esperar, sólo se aprecia este hecho en el componente 5, donde aparecen $Mn-S$ y $LnMn-H$ con puntuaciones de 0,78 y 0,42, respectivamente.

Por lo tanto se puede decir que la biodisponibilidad de los nutrientes para su utilización por las plantas no está determinada solamente por la concentración de estos en el suelo, sino que está influenciada por otros muchos factores y sobre todo por la variedad de vid, el portainjerto (Ibacache y Sierra 2009, Wolpert y Anderson 2007, Lambert et al. 2008) y también la edad influye en la absorción de los distintos nutrientes, así como la raíz que puede producir sustancias que interaccionan con los distintos nutrientes impidiendo o disminuyendo su absorción.

Así pues, se puede tener una idea de que la concentración de un elemento en el suelo no es el hecho fundamental para su aprovechamiento por la planta ni para determinar su deficiencia o su fitotoxicidad, sino que hay múltiples factores que a su vez se relacionan entre ellos los cuales van a determinar finalmente la adecuada nutrición de las plantas.

IV. 4. RESULTADOS DE VENDIMIAS

Las vendimias se realizaron en el mes de septiembre de los años 2009-2011. La fecha de vendimia se decidió teniendo en cuenta el grado alcohólico probable de las bayas, su acidez total, el estado fenológico de las bayas y factores logísticos de la bodega. De este modo las fechas de vendimia fueron, 12/09/2009, 20/09/2010 y 11/09/2011, respectivamente. Los resultados de estos parámetros se muestran en el anexo IV.

IV. 4. 1. PARÁMETROS DE VENDIMIA

Los parámetros de vendimia son aquellos que dan una idea muy aproximada de la calidad tecnológica de la cosecha, basándose sobre todo en la medida de la acidez y del contenido en azúcares. Estos parámetros fueron analizados sobre los racimos vendimiados, y algunos sobre el mosto elaborado a partir de ellos.

IV. 4. 1. 1. Rendimiento

Se ha observado un aumento en el rendimiento de los tratamientos **D** y **E** respecto a **T**. Se observan valores superiores en los tratamientos **Dolomita** y **Espuma** respecto al tratamiento **Testigo**, siendo más notables a partir del año 2010 con respecto al tratamiento **E**, por encima del 20% (gráfica 4.51 y tabla IV.14).

El tratamiento **Espuma** es el que presenta el mayor rendimiento en los tres años de estudio, aunque sólo en el año 2010 presenta una diferencia destacable con respecto al tratamiento **D**, siendo en 2009 y 2011 casi inexistente.

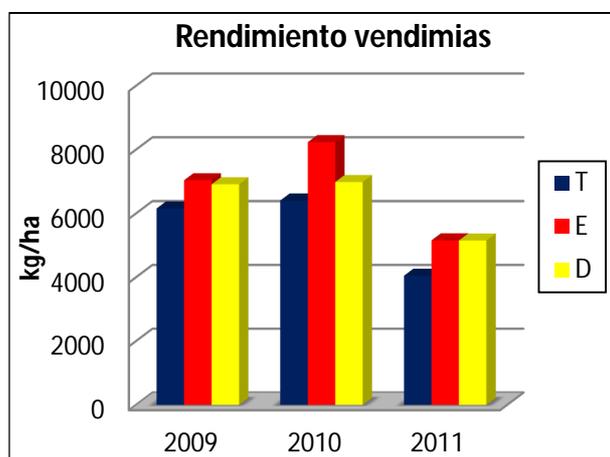


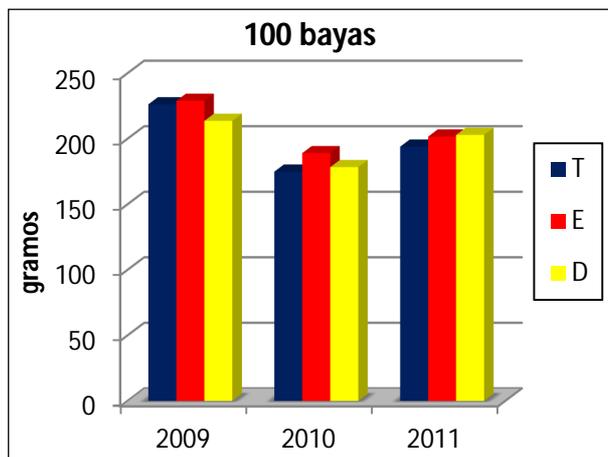
Tabla IV.14. Porcentaje sobre el rendimiento total de los distintos tratamientos por año.

	2009	2010	2011
T	87,4	77,8	78,5
E	100,0	100,0	100,0
D	98,2	84,8	99,9

Gráfica 4.51. Rendimiento total de los tratamientos por año.

IV. 4. 1. 2. Peso de 100 Bayas

El peso de 100 bayas (gráfica 4.52) es muy similar entre tratamientos en los diferentes años. Sólo destacar que a partir del segundo año, el tratamiento **Testigo** es el que presenta los valores inferiores, aunque son casi inapreciables con respecto a **Espuma** y **Dolomita**. El segundo año es el que muestra los valores inferiores en este parámetro con respecto a los otros dos años.



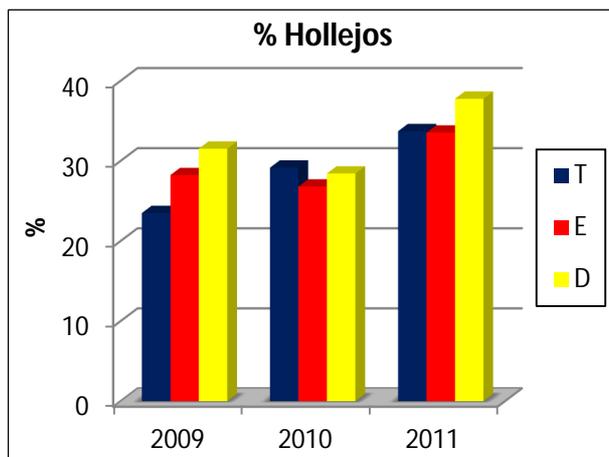
Gráfica 4.52. Peso de 100 bayas.

IV. 4. 1. 3. Porcentaje en peso de hollejos

En el porcentaje en peso de hollejos (gráfica 4.53), el tratamiento **Dolomita** presenta los mayores valores en los años 2009 y 2011, con respecto a los otros dos tratamientos. El tratamiento **Testigo**, muestra los valores inferiores en el año 2009, los valores mayores en 2010 y valores intermedios en 2011, siendo en este año prácticamente iguales a los valores del tratamiento **Espuma**. Por lo tanto no hay un patrón común entre tratamientos en los diferentes años.

Este parámetro presenta valores más altos que los citados en la bibliografía para bayas maduras, que lo sitúan entre 8-20% (Ribéreau-Gayon et al. 2006a), siendo en nuestro caso, en casi todos los valores, superiores al 25% y en el año 2011 superiores al 30%. Este hecho es muy importante ya que los hollejos son la principal fuente de los compuestos precursores del aroma y del sabor, y contienen flavonoides (incluyendo flavonoles, antocianos y taninos), compuestos todos ellos que serán cedidos al mosto durante la fase de maceración-fermentación y finalmente estarán presentes en los vinos (Watson 2003), en los hollejos se encuentran el 30% de los compuestos fenólicos totales de la baya. Así que debido a este elevado porcentaje en hollejos de esta variedad, nos encontraremos vinos con una extraordinaria riqueza en

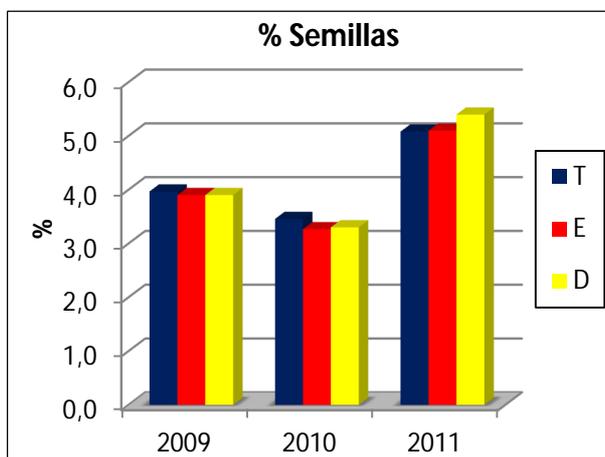
compuestos fenólicos, lo que aporta gran estructura, mucho color y aromas a estos vinos.



Gráfica 4.53. Porcentaje en peso de hollejos.

IV. 4. 1. 4. Porcentaje en peso de semillas

El porcentaje en peso de semillas (entre 0 - 6%) presenta valores casi idénticos entre tratamientos en cada año (gráfica 4.54). En el año 2010 presenta los valores menores en este parámetro, al igual que sucedía para el peso de 100 bayas. Como es bien sabido , el número de semillas por baya se reduce al disminuir el tamaño de las mismas (Ribéreau-Gayon et al. 2006a), aunque este aspecto no queda claro en nuestro estudio, ya que el año 2009 es el que presenta el mayor peso de 100 bayas y cabría esperar que presentase el mayor porcentaje en peso de semillas lo cual no sucedió y sí sucede en el año 2011, al igual que el mayor porcentaje en peso de hollejos.



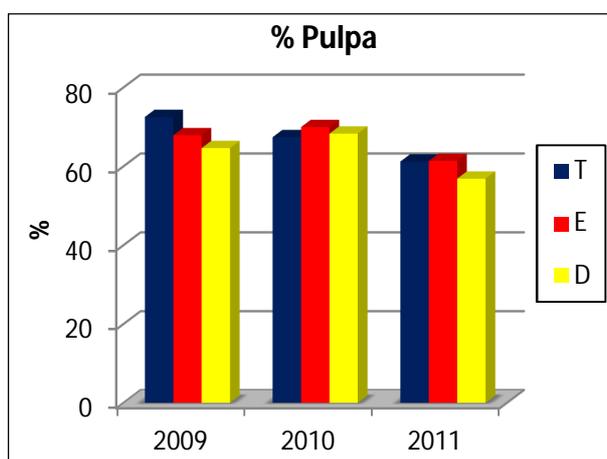
Gráfica 4.54. Porcentaje en peso de semillas.

En las semillas se encuentran compuestos flavonoides y no flavonoides, incluyendo una gran cantidad de taninos. Los compuestos fenólicos de las semillas representan el 60% del contenido fenólico total de las bayas. También contienen niveles significativos de compuestos nitrogenados, minerales y ácidos grasos como el oleico y el linoleico principalmente (Watson 2003).

IV. 4. 1. 5. Porcentaje en peso de pulpa

El porcentaje en peso de la pulpa presenta unos valores inversos al de los hollejos, que varían entre aproximadamente el 57 - 72%, de ahí que el rendimiento medio de esta variedad para la elaboración de vino sin prensa sea del 60% (de 1 kg de uva se extraen 600 ml de mosto). No se aprecian patrones entre tratamientos en los diferentes años, sólo decir que el año que presenta los valores inferiores es el año 2011. El año 2009 es el que presenta las mayores diferencias entre tratamientos, siendo el tratamiento **Testigo** el que tiene el mayor valor y el tratamiento **Dolomita** el menor. El resto de años se observan valores muy similares entre tratamientos.

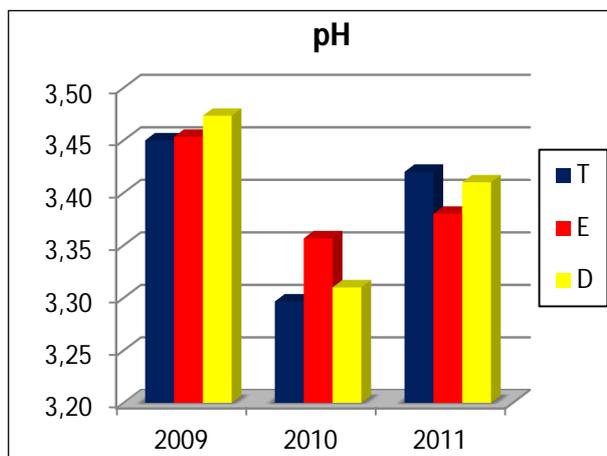
Por lo tanto, como se ha visto, esta variedad presenta un rendimiento en mosto relativamente bajo (en torno al 60%), y unos elevados porcentajes de hollejos, lo que le va a conferir unas grandes cualidades para la elaboración de vinos con gran estructura, gran carga en compuestos fenólicos, mucho cuerpo y que sean muy adecuados para la crianza en barrica, haciéndoles que presenten una larga vida útil manteniendo unas buenas cualidades organolépticas durante su estancia en botella tras la crianza.



Gráfica 4.55. Porcentaje en peso de pulpa.

IV. 4. 1. 6. pH

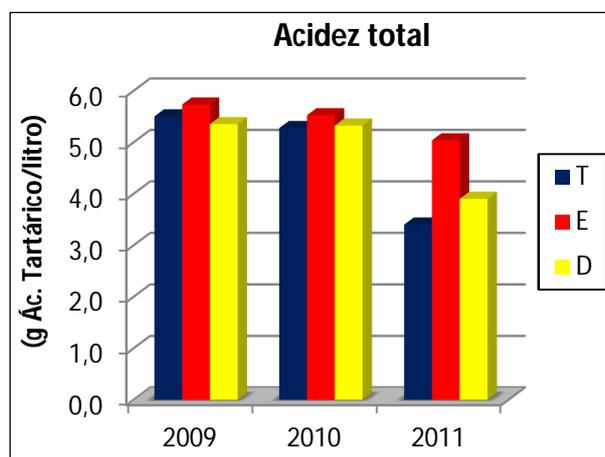
Respecto al pH (gráfica 4.56) los diferentes tratamientos presentan valores muy similares entre sí dentro de cada año. Los valores inferiores se muestran en el año 2010 y los mayores se dan en el primer año. Todos los valores son perfectamente normales.



Gráfica 4.56. pH vendimias.

IV. 4. 1. 7. Acidez total

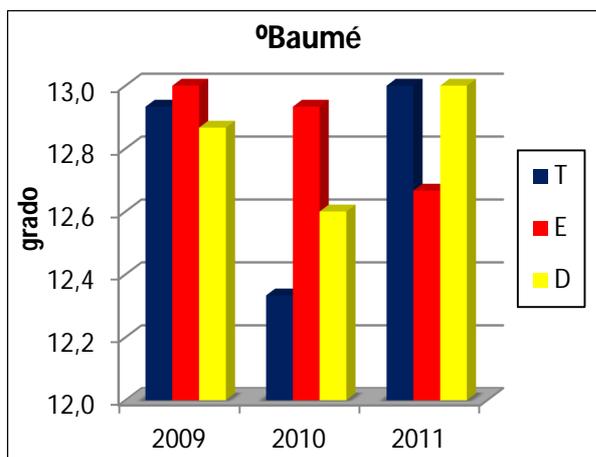
La acidez total (gráfica 4.57) ha ido disminuyendo a lo largo de los tres años, siendo mayor en el 2009 y menor en 2011. También el tratamiento *Testigo* ha experimentado una evolución, presentando valores intermedios entre *E* y *D* ($E > T > D$) en el año 2009 y siendo menor en el resto de años, siguiendo la secuencia $E > D > T$. Las mayores diferencias se aprecian en el año 2011, donde el valor mayor lo ofrece el tratamiento *Espuma* con más de una unidad de diferencia sobre los otros dos.



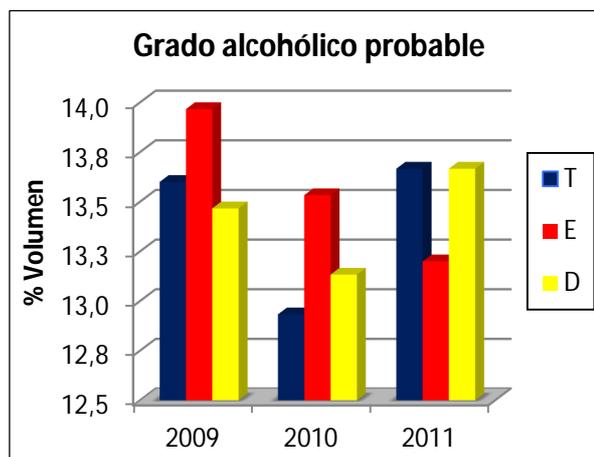
Gráfica 4.57. Acidez total vendimias.

IV. 4. 1. 8. Acumulación de azúcares (°Be, % Vol. y °Brix)

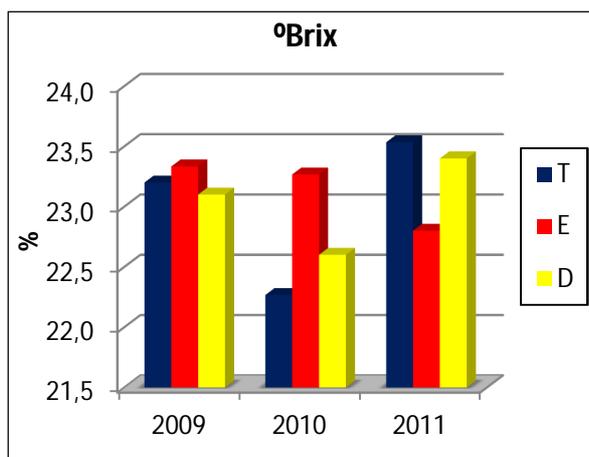
Estos parámetros reflejan la acumulación de azúcares, gráficas 4.58 - 4.59. En ellos se aprecia que en los años 2009 y 2010 el tratamiento **Espuma** fue el que mostró los valores mayores, sin embargo fue el que tuvo la menor concentración de azúcares en el año 2011. Por lo tanto no se muestra un patrón de comportamiento a lo largo de los años de estudio respecto a la acumulación de azúcares.



Gráfica 4.58. °Baumé vendimias.



Gráfica 4.59. Grado alcohólico probable vendimias.



Gráfica 4.60. °Brix vendimias.

IV. 4. 2. ANOVAs VENDIMIAS

Para la realización de los ANOVAs (tabla D.2, anexo IV) se utilizaron todos los datos de cada subparcela en cada año. El número de datos es muy pequeño, por eso no se aprecian diferencias significativas en ningún parámetro a lo largo de los tres

años, salvo para la acidez total (A.T.) en el año 2011, donde siguieron la secuencia $E > D > T$, siendo estos resultados contrarios a los obtenidos por Yokotsuka (1999), donde la acidez total de las bayas obtenidas de los suelos tratados fue inferior a los que no recibieron tratamiento.

Sí existe una tendencia apreciable, como hemos comentado anteriormente, en el parámetro rendimiento, el cual sigue el patrón $E > D > T$ a lo largo de los tres años.

En el resto de parámetros no se aprecian diferencias significativas entre tratamientos en los años de estudio.

IV. 4. 3. MADUREZ FENÓLICA DE VENDIMIAS (GLORIES)

Las bayas presentan una adecuada madurez fenólica (tabla D.3, anexo IV) en el momento de su vendimia, lo cual consiste en unos hollejos suficientemente finos que van a permitir una buena extracción de los compuestos fenólicos y unas semillas con los taninos suficientemente polimerizados para evitar el aporte de gustos de "verdor".

Estos hechos se ven reflejados en el valor de extracción de antocianos (**%EA**), el cual indica el grado de extractabilidad de los antocianos, que representa la relación entre los antocianos totales contenidos en la baya y los potencialmente extraíbles, siendo esta diferencia menor cuanto mayor es el grado de madurez de la baya, de tal manera que este valor va disminuyendo al acercarnos al momento óptimo de madurez, debido a la degradación progresiva de las paredes celulares de las células de los hollejos.

Por otro lado, también se han obtenido unos adecuados valores de contribución de los taninos de las pepitas (**%Mp**), que representa el porcentaje de los taninos de las pepitas en el contenido fenólico de la baya. Dichos taninos se polimerizan durante la maduración haciéndose así más suaves y menos astringentes, debido a que la polimerización disminuye la reactividad con las proteínas salivares. El porcentaje de taninos que procede de las semillas está exclusivamente ligado a las condiciones climáticas y pedológicas, que favorecen o no la biosíntesis de estas moléculas (Saint-Cricq 1999b).

La extractabilidad de los taninos de las semillas es puramente mecánica y realizada durante el periodo de elaboración en la fase de maceración-fermentación, ya que no ha sido evidenciada ninguna degradación de las paredes de las semillas

durante el periodo de maduración. Así, la mayor extractabilidad se logra al final de la maceración-fermentación, a través de los remontados y cuando el contenido en alcohol ha aumentado, lográndose así la solubilización de los taninos menos polimerizados o taninos extraíbles.

IV. 4. 4. COMPOSICIÓN IÓNICA DE BAYAS

Como se puede observar en la tabla D.4 del anexo IV, no existe casi ninguna diferencia significativa entre tratamientos dentro de cada año para los diferentes iones analizados. Sólo se aprecian casos puntuales en los que hay diferencias significativas entre tratamientos, pero que no se mantienen a lo largo de los distintos años.

En los elementos a priori más interesantes (*K*, *Ca*, *Fe* y *Cu*) debido a su participación en la formación de precipitados, sólo se aprecian diferencias significativas en el año 2009, en los hollejos y para los elementos *Ca* y *Cu*, donde se observa una mayor acumulación en el tratamiento *T*. La relación que se establece es la siguiente, para el *Ca*: $T \geq E \geq D$; y para el *Cu*: $T \geq D \geq E$.

También aparecen diferencias significativas para el elemento *B* en el año 2010 en hollejos y en semillas, y en 2011 en la pulpa. Aunque este elemento no presenta ningún interés especial en la elaboración de los vinos ni en su crianza posterior.

IV. 5. RESULTADOS DE MOSTOS

Durante el periodo de maceración-fermentación los compuestos presentes en los hollejos, las semillas y la pulpa van pasando al mosto, siendo esta una fase fundamental para la obtención de un vino con una buena estructura y un adecuado contenido en compuestos fenólicos y aromáticos, que sea apto para una crianza en barrica.

La extracción de dichos compuestos va a variar dependiendo de la variedad de uva, la composición del hollejo, estructura de su pared, temperatura de fermentación, cantidad de alcohol que se va formando, y la forma de llevar a cabo esta fase (Ruiz Hernández 2002).

La duración total de esta etapa varía en función de distintas condiciones, pero suele depender fundamentalmente de la temperatura y de la cantidad de azúcares

que contienen las bayas, así como del tiempo de maceración previa al comienzo de la fermentación propiamente dicha. Así, nuestras maceraciones-fermentaciones duraron 15, 12 y 13 días respectivamente, en las campañas de 2009 - 2011. Esta etapa se termina cuando todo el azúcar ha sido transformado en alcohol etílico por las levaduras, se considera que el mosto está seco cuando contiene menos de 2 g/l de azúcares.

Los resultados y las gráficas de evolución se muestran en el anexo V.

IV. 5. 1. pH

El pH del mosto viene determinado por la composición en ácidos que tienen las bayas, siendo los mayoritarios el tartárico y el málico. Estos ácidos también se combinan formando sales en mayor o menor medida, lo cual depende de su pK_a , de su origen geográfico y de la variedad.

Este es importante ya que de él van a depender la estabilidad del vino elaborado (Sims y Morris 1984), el color, la oxidación (Paladino et al. 2008) y el sabor. Es un parámetro que varía poco a lo largo de la elaboración del vino y después en su crianza, ya que el mosto y el vino tienen una gran capacidad tampón (Ribéreau-Gayon et al. 2006b).

Los valores obtenidos son normales, encontrándose al final de la fermentación entre 3,45 y 3,55. Siendo un poco superiores los valores para el mosto **E** en las campañas 2010 y 2011 respecto a los otros dos.

IV. 5. 2. INTENSIDAD COLORANTE (I.C.)

La intensidad colorante sigue la evolución clásica (figura 1.20, capítulo I) en esta etapa de maceración fermentación. En una primera fase se produce un gran aumento en la I.C., después se estabiliza pudiendo incluso disminuir y finalmente se mantiene o puede aumentar en los últimos días debido a la formación de nuevos complejos Tanino-Antociano o nuevos copigmentos Antociano-Tanino (Ribéreau-Gayon et al. 2006b).

Los valores más elevados se presentan en el año 2009, estando alrededor de 20, y siguiendo los mostos la relación **E > D > T**. Los otros dos años presentan valores inferiores y entre ellos similares.

IV. 5. 3. TONO

El tono sigue evoluciones dispares en los tres años, aumentando en el año 2009 hasta llegar a valores alrededor de 0,70, y disminuyendo en los otros dos años hasta valores finales en torno a 0,55 y 0,60 para los años 2010 y 2011, respectivamente. Entre los tratamientos sólo se aprecia una pequeña diferencia en el año 2009, donde finalmente el mosto *T* tiene un valor ligeramente inferior a los otros dos.

El tono en el periodo de maceración-fermentación no es muy indicativo, ya que se realizan remontados con el fin de aumentar la extracción de los compuestos de los hollejos y semillas, y airear la pasta para aportar oxígeno al mosto y que las levaduras puedan utilizarlo para seguir con la fermentación.

IV. 5. 4. ÍNDICE DE POLIFENOLES TOTALES (IPT)

Su evolución es similar en los tres años y entre los tres mostos, sigue una evolución creciente desde el primer día de maceración-fermentación, como cabe esperar. El año que presenta los valores más elevados es el año 2011 para los tres mostos, llegando a valores por encima de 85, mientras que en 2009 se situaron en torno a 72 y en 2010 alrededor de 75.

IV. 5. 5. ANTOCIANOS LIBRES

Su evolución a lo largo de la extracción en esta etapa sigue el patrón clásico, aumentando rápidamente en la primera fase y hasta la mitad de la maceración-fermentación, para luego disminuir ligeramente hasta el final de la misma. Este descenso puede ser debido a diferentes motivos como su adsorción por las partes sólidas (levaduras, hollejos, semillas...), modificaciones en su estructura (formación de complejos Taninos-Antocianos), y posiblemente reacciones de ruptura molecular (Ribéreau-Gayon et al. 2006b).

Los valores finales entre tratamientos son similares, siendo el año 2011 el que ha mostrado las mayores concentraciones, situándose al final en torno a 1100 mg/l, mientras que los otros dos años los valores finales fueron alrededor de 900 mg/l.

IV. 5. 6. ÍNDICE DE CLORHÍDRICO (I. (HCI))

Este parámetro nos muestra el grado de polimerización de los taninos. Su evolución es normal siendo similar a la extracción de los taninos desde las semillas, es decir, comienza transcurridos unos días del comienzo de la fermentación, cuando empieza a aumentar el contenido en etanol y se empieza a solubilizar la cutícula de las semillas, y los taninos comienzan a pasar al mosto-vino.

Como sucede con los antocianos alcanza un máximo y luego disminuye ligeramente hasta el final de la fermentación.

Los valores más elevados al final de esta etapa se dan en el año 2009, llegando alrededor del 50%, del 35% en 2010 y del 40% en 2011. Entre tratamientos no se observan grandes diferencias en los diferentes años.

IV. 5. 7. EVOLUCIÓN DEL PORCENTAJE DE COLOR

Los vinos presentan compuestos coloreados con tonalidades amarillas, rojas y azules. Desde el momento en que se comienza a elaborar el mosto durante el periodo de maceración-fermentación, todos los compuestos coloreados presentes en el vino (compuestos fenólicos principalmente) comienzan a reaccionar entre sí a distintas velocidades de reacción, de tal manera que unos compuestos van desapareciendo y otros nuevos van apareciendo, produciéndose así variaciones en las tonalidades de los mostos, siendo fundamental en este aspecto el acetaldehído que se forma en las fermentaciones (Ruiz Hernández 2002, Bakker et al. 1993).

La relación óptima entre las tonalidades de los vinos es 35% amarillo, 55% rojo y 10% azul (Glories 1984).

Se observa que en el año 2009, el mosto **T** va perdiendo tonalidad amarilla y ganando tonalidad roja, mientras que la tonalidad azul permanece más o menos constante. En los mostos **E** y **D**, la tonalidad amarilla permanece casi constante y disminuye la roja y aumenta la azul.

En el año 2010, los tres mostos presentan evoluciones similares, disminuye la tonalidad amarilla, también disminuye aunque en menor medida la tonalidad azul y aumenta la tonalidad roja. Los valores finales son muy parecidos entre los tres mostos.

Finalmente en el año 2011, los tres mostos siguen evoluciones parecidas, disminuyendo ligeramente la tonalidad amarilla, aumenta la tonalidad roja y disminuye la tonalidad azul. Los valores finales son similares en los tres mostos.

Así pues, teniendo en cuenta las proporciones de las tonalidades propuestas por Glories, los mostos de 2010 y 2011, al final de su fermentación, se aproximan mucho a estas proporciones consideradas óptimas.

IV. 6. RESULTADOS DE VINOS

Los vinos fueron estudiados desde el momento del descube (vino seco recién hecho), durante su periodo de cría sobre lías gruesas y finas (previamente a su paso a barrica) y finalmente durante doce meses de crianza en barrica de roble.

Los vinos del año 2009 estuvieron sobre lías durante 6 semanas hasta que pasaron a barrica por un periodo de 12 meses. Los del 2010, 8 semanas y 12 meses de crianza en barrica y finalmente los del año 2011, 7 semanas y 12 meses de barrica.

IV. 6. 1. EVOLUCIÓN DE PARÁMETROS

Los parámetros analizados fueron encaminados al estudio de la evolución de los compuestos fenólicos que poseen estos vinos, que como se explicó en la introducción, aportan muchas de las cualidades organolépticas que constituyen el marchamo de calidad de los vinos.

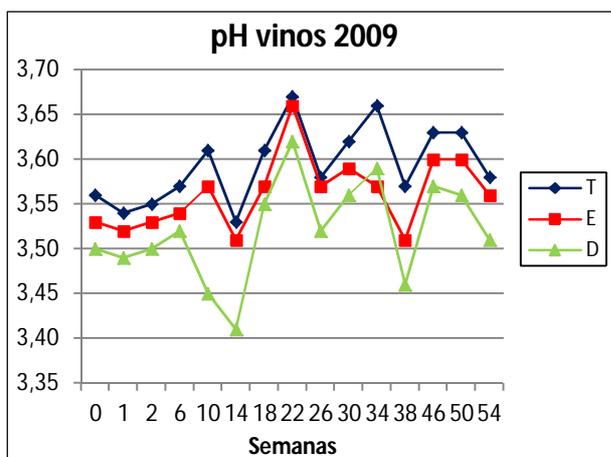
Dichos parámetros fueron los mismos que en los mostos además de los taninos totales y compuestos fenólicos individuales que consideramos más interesantes correspondientes a las distintas familias, empleando la técnica de HPLC.

IV. 6. 1. 1. pH

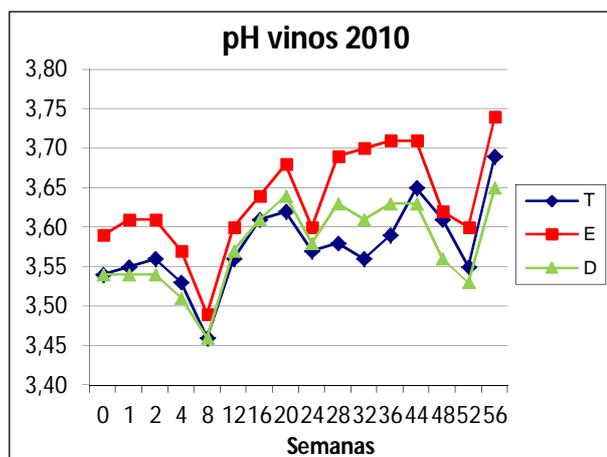
Todos los valores son adecuados no superando en ningún caso el valor de 3,75 al final de la crianza.

La evolución del pH (gráficas 4.61 - 4.63) es más estable en el año 2009 donde se mantienen alrededor de 3,50 durante todo el periodo estudiado. Los tres vinos siguen evoluciones paralelas teniendo valores muy parecidos, siendo el vino *T* el que

presenta valores superiores y el **D** los valores inferiores. Este año es el que registró los valores más estables y más bajos de pH a lo largo de toda la crianza.

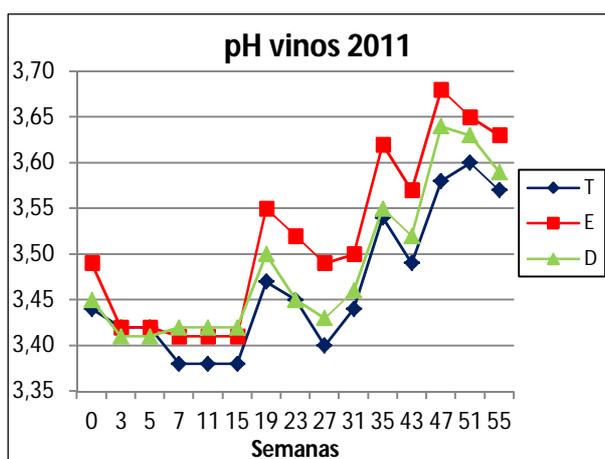


Gráfica 4.61. Evolución pH vinos 2009.



Gráfica 4.62. Evolución pH vinos 2010.

En los años 2010 y 2011 los valores de pH evidencian un aumento progresivo desde el principio hasta el final, acabando en valores cercanos a 3,70 en el año 2010 y alrededor de 3,60 en el año 2011. En estos años los vinos siguen la secuencia **E > D > T**. El año 2010 es el que presenta finalmente los valores mayores para los tres vinos.



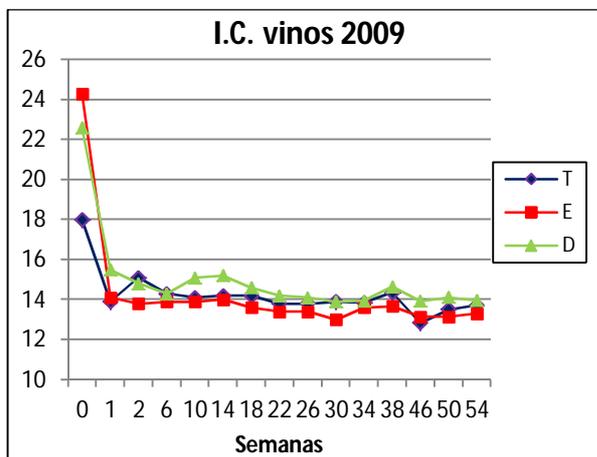
Gráfica 4.63. Evolución pH vinos 2011.

IV. 6. 1. 2. Intensidad Colorante (I.C.)

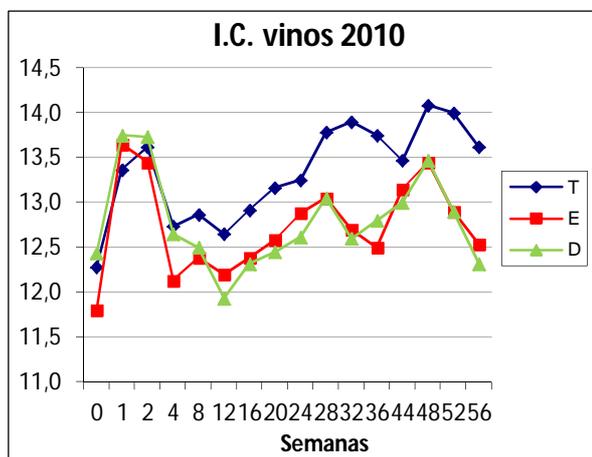
La I.C. sigue evoluciones dispares a lo largo de los tres años (gráficas 4.64-4.66), aunque siempre paralelas entre los tres vinos dentro de cada año. La I.C.,

normalmente tiende a disminuir con el tiempo, esto es debido a la destrucción de antocianos libres, adicionalmente también a cambios estructurales que modifican el tono de los polímeros de Antocianos-Taninos (A-T) y la precipitación de los polímeros de pigmento. Los polímeros A-T generalmente no aumentan tanto de tamaño como los polímeros de Tanino-Tanino (T-T). Así pues, la precipitación de los polímeros de pigmento habitualmente requieren la complejación con proteínas residuales solubles del vino (Jackson 2008).

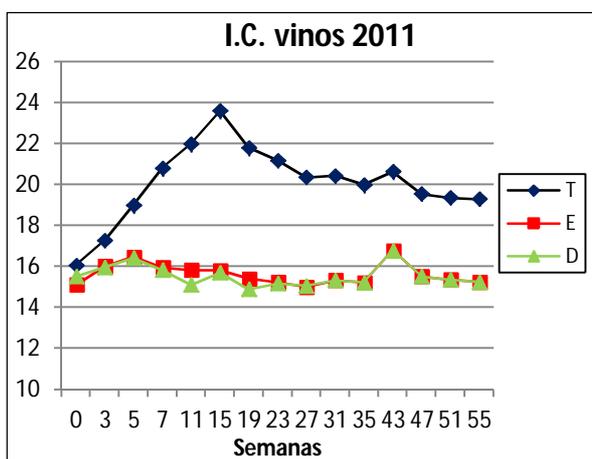
Así en 2009, tras una caída inicial después del primer muestreo se mantiene muy estable a lo largo de todo el periodo de estudio, sufriendo sólo un ligero descenso en los tres vinos. Los valores que presentan los tres son casi idénticos en todo el periodo de estudio.



Gráfica 4.64. Evolución I.C. vinos 2009.



Gráfica 4.65. Evolución I.C. vinos 2010.



Gráfica 4.66. Evolución I.C. vinos 2011.

En el año 2010, los tres vinos experimentan un ligero ascenso en la I.C. Los vinos **Espuma** y **Dolomita** muestran valores muy similares, mientras que el vino **Testigo** presenta valores ligeramente superiores a partir del 4º muestreo, siendo finalmente el que posee valores levemente mayores respecto a los otros dos vinos. Esto es debido, como se refleja en la tabla F.5 de anexo VI al aumento del porcentaje de la componente roja (A 520%) en el vino denominado **Testigo**, el cual es debido a carbocationes con carga positiva, formados a partir de las procianidinas en medio ácido, y que a su vez pueden reaccionar con antocianos incoloros, en su forma de base carbinol. Esta forma es inicialmente incolora, pero toma un color rojo por deshidratación, el cual va a depender de la estructura de los taninos involucrados en la reacción.

Finalmente en 2011, el vino **T** también muestra una I.C. mayor a lo largo de todo el estudio, aumentando hasta la semana 15 (2 meses de barrica) y cayendo ligeramente después hasta el final. En este caso, el aumento de la I.C. en el vino **Testigo** está definido por el incremento en la componente azul (A 620%, tabla F.5 del anexo VI), lo cual es debido a las transformaciones oxidativas de los compuestos fenólicos relacionadas con el etanal, lo que se traduce en la formación de puentes cruzados de etilo entre moléculas de antocianos y taninos o en la cicloadición de los antocianos produciendo uniones tanino-piranoantociano. De este modo, una rápida oxidación inicial del etanal va a producir un mayor color púrpura, lo que se traduce en un incremento de la tonalidad azul. Por su parte, los vinos **E** y **D** siguen una evolución idéntica entre ellos, sin apenas variaciones desde el principio hasta el final.

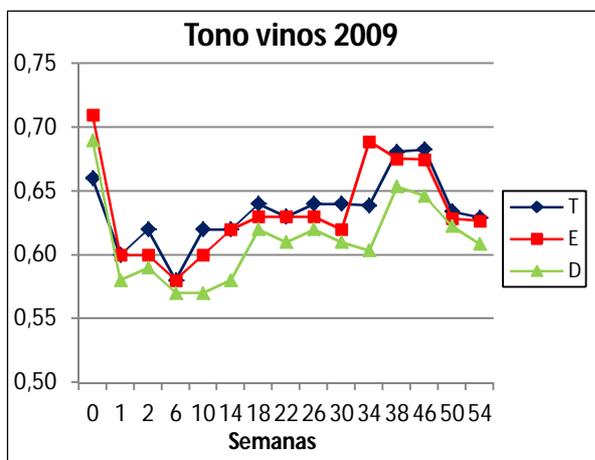
Este año 2011 es el que muestra los valores más elevados para los tres vinos al final del periodo de estudio.

IV. 6. 1. 3. Tono

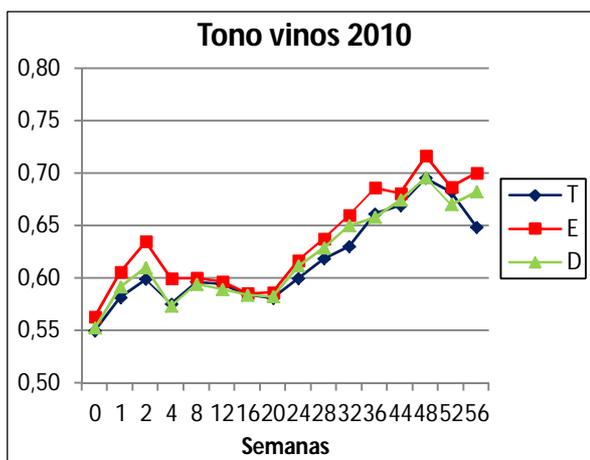
El tono presenta valores similares entre los vinos dentro de los distintos años (gráficas 4.67-69), siguiendo evoluciones casi idénticas entre ellos excepto en el año 2011.

En 2009, los valores se mantienen muy estables a lo largo de todo el periodo de estudio, estando alrededor de 0,60 para los tres vinos.

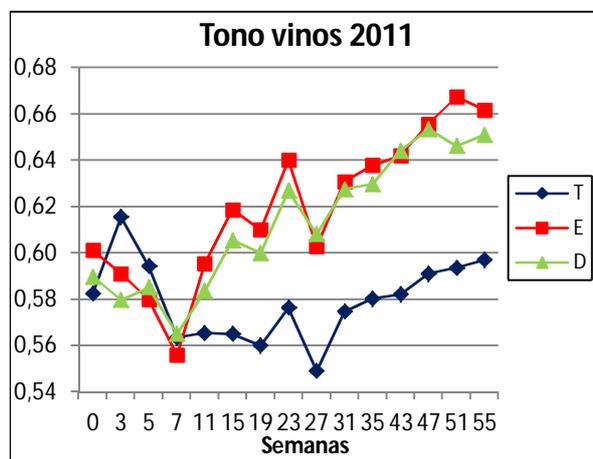
En 2010 se mantienen estables hasta la semana 20, comenzando luego a aumentar ligeramente y pasando de valores en torno a 0,60 a valores finales de 0,70. Este año es el que presenta al final de la fase de crianza los valores más altos, no encontrándose diferencias entre los diferentes tratamientos.



Gráfica 4.67 Evolución tono vinos 2009.



Gráfica 4.68. Evolución tono vinos 2010.



Gráfica 4.69. Evolución tono vinos 2011.

En el año 2011, los vinos muestran diferencias a partir de la semana 7 (previo a paso a barrica) donde el tono aumenta ligeramente en los vinos **Espuma** y **Dolomita** mientras que en el vino **Testigo** se mantiene más estable. Finalmente presentan valores de 0,60, 0,66 y 0,65 para los vinos **T**, **E** y **D** respectivamente.

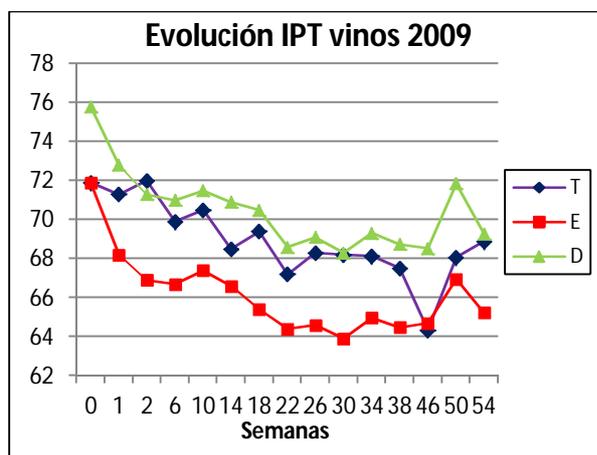
Como se aprecia, los valores de los tonos en todos los vinos y en todos los años son totalmente normales para el periodo de crianza, siendo algo superiores tras 12 meses de barrica en el año 2010 que en el resto.

IV. 6. 1. 4. Índice de Polifenoles Totales (IPT)

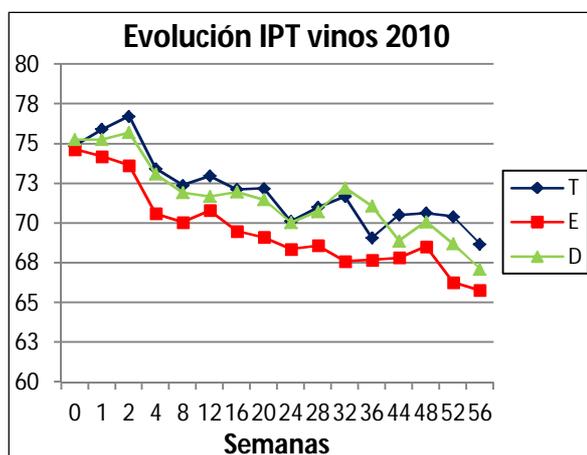
El IPT durante los tres años de estudio, muestra una evolución descendente (gráficas 4.70-4.72), como se produce habitualmente al ir precipitando los compuestos fenólicos que han polimerizado y copolimerizado, aumentando su peso molecular hasta llegar a precipitar al fondo de la barrica y ser eliminados en los trasiegos y antes de su embotellado final. Aún así, los valores de IPT obtenidos en estos vinos son elevados (por encima de 65 tras 12 meses de crianza en barrica), comparándolos con los valores normales para vinos criados que se sitúan alrededor de 45-50 (Ruiz Hernández 2002).

Durante los años 2009 y 2010 los valores de IPT, presentan evoluciones muy similares, siendo el vino denominado espuma (**E**) el que presenta valores algo inferiores a los otros dos obtenidos de los ensayos con dolomita (**D**) y el testigo (**T**). En el año 2009, al final de la crianza, los vinos **D** y **T** presentan valores similares entre sí, mientras que en 2010, finalmente a partir de la semana 44 (9 meses de barrica), la secuencia que tenemos es $T > D > E$.

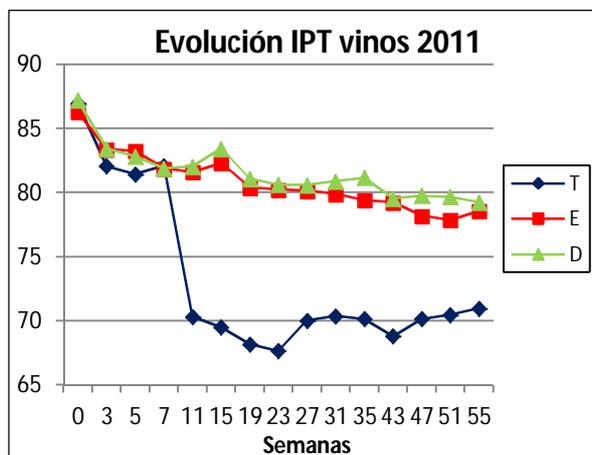
Por el contrario, en el año 2011, los vinos **E** y **D** disminuyen ligeramente a lo largo de toda la crianza, mientras que el vino **T** experimenta una caída pronunciada a partir de la semana 11 (1 mes de barrica), mostrando a partir de ese momento unos valores claramente inferiores a los otros dos vinos hasta el final de la crianza. Esto se explica por la gran polimerización que sufren los compuestos fenólicos (taninos y antocianos principalmente) en este año, llegando a formar compuestos de alto peso molecular que van a precipitar disminuyendo el valor del IPT, como queda reflejado en el resto de resultados obtenidos.



Gráfica 4. 70. Evolución IPT vinos 2009.



Gráfica 4.71. Evolución IPT vinos 2010.



Gráfica 4.72. Evolución IPT vinos 2011.

IV. 6. 1. 5. Antocianos Libres

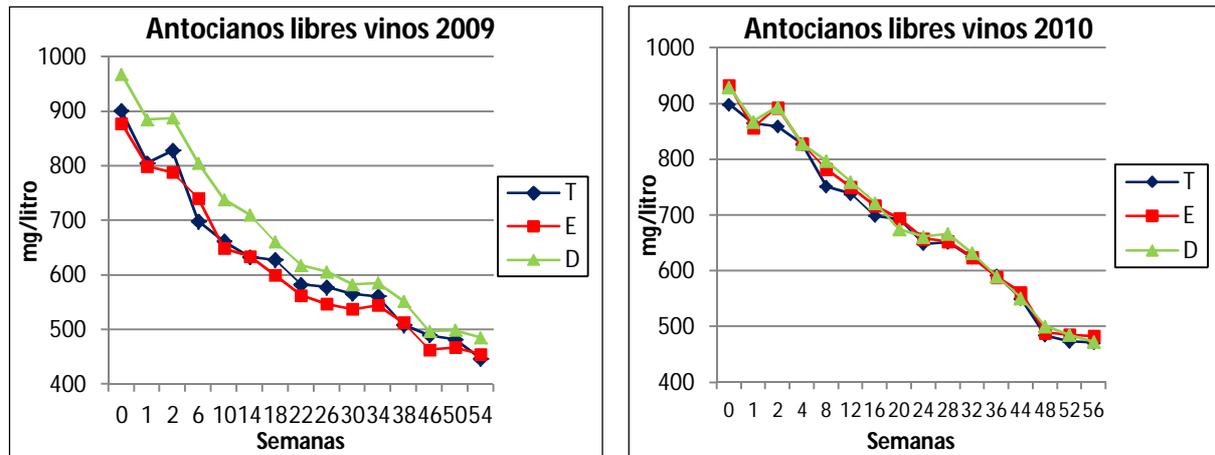
La evolución de los antocianos (gráficas 4.73-75) a lo largo de los tres años de estudio es similar. En general en los vinos, presentan un descenso continuo desde el momento de la elaboración hasta su consumo. Las moléculas de antocianos son muy inestables, por eso su concentración disminuye rápidamente durante los primeros meses de crianza en barrica y llegan incluso a desaparecer completamente en unos años, aunque el color rojo del vino se mantiene.

Este descenso en su concentración es debido a reacciones de combinación con otros compuestos presentes en el vino, principalmente los taninos, como ya se ha comentado, y también a reacciones de ruptura molecular. La polimerización es esencial para la estabilidad del color. La estabilidad va a depender de varios factores como es el tipo de molécula, su concentración en la solución, el pH, la temperatura, la oxidación y la luz. También van a dar lugar a nuevos pigmentos como los piranoantocianos.

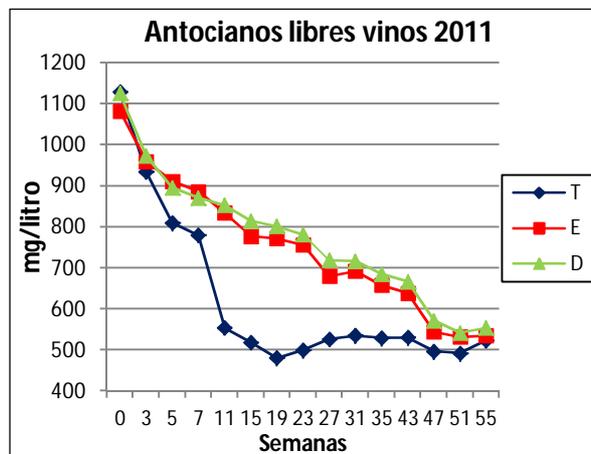
La concentración inicial en el año 2009 es del orden de 900 mg/l, siendo un poco superior en el vino **Dolomita** y un poco inferior en el vino **Espuma** con respecto al **Testigo**. Tras 12 meses de barrica, los valores llegaron a niveles de 450 mg/l, siendo algo superiores en el vino **D**.

A lo largo del año 2010, la evolución de los tres vinos es prácticamente idéntica, comenzando en valores alrededor de 900 mg/l, siendo un poco superiores

para los vinos **E** y **D**. Tras 12 meses de crianza en barrica, los valores fueron cercanos a 450 mg/l para los tres vinos.



Gráfica 4. 73. Evolución antocianos vinos 2009. **Gráfica 4.74.** Evolución antocianos vinos 2010.



Gráfica 4.75. Evolución antocianos vinos 2011.

La caída tan marcada de los antocianos en el vino **T** en el año 2011, es debida principalmente a la combinación con los taninos, como se comprueba en los apartados siguientes, lo que hace disminuir la concentración de antocianos libres, produciéndose en este caso un descenso muy pronunciado en las primeras semanas tras su elaboración, y donde se puede apreciar un gran descenso tras el primer mes de su crianza en barrica (semanas 7-11), manteniéndose posteriormente más estable en el tiempo.

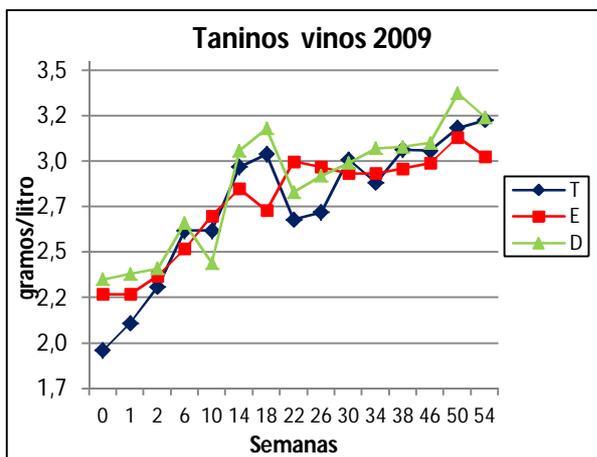
IV. 6. 1. 6. Taninos

La evolución de los taninos, como se aprecia en las gráficas 4.76 - 4.78, es ascendente desde su inicio hasta el final de la crianza en los años 2009 y 2010, mientras que en 2011 los vinos siguen evoluciones diferentes.

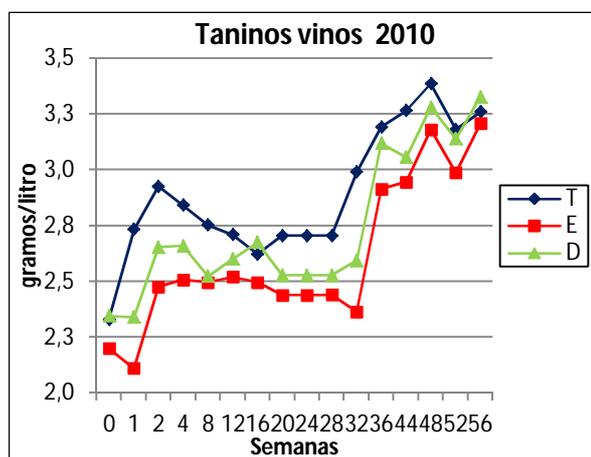
En el año 2009, los tres vinos siguen una evolución similar. Inicialmente las concentraciones son algo superiores en los vinos **Dolomita** y **Espuma** respecto al **Testigo**, igualándose a partir del tercer muestreo.

En el año 2010, también los tres vinos presentan una evolución paralela. En el vino recién hecho (semana 0), los vinos **T** y **D** presentan una concentración un poco superior al vino **E**. A lo largo de todo el año de seguimiento, los tres vinos mantienen concentraciones que siguen el orden $T > D > E$. Finalmente, tras 12 meses de crianza en barrica, las concentraciones son muy parecidas.

Finalmente, en el año 2011, se aprecian diferencias notables en la evolución y las concentraciones de los tres vinos. Inicialmente, el vino que posee las mayores concentraciones de taninos es el vino **Testigo**, y el que tiene las menores es el denominado **Espuma**. En el muestreo previo al paso a barrica (semana 7), los tres vinos presentan concentraciones similares, pero a partir de este momento, los vinos siguen evoluciones muy diferentes, por un lado los vinos **D** y **E**, continúan aumentando su concentración de taninos hasta la semana 23 (equivalente a 4 meses en barrica) y a partir de aquí el vino **D** muestra los mayores valores hasta el último muestreo, mientras que el vino **T** comienza a disminuir la concentración de taninos hasta casi el final de la crianza.

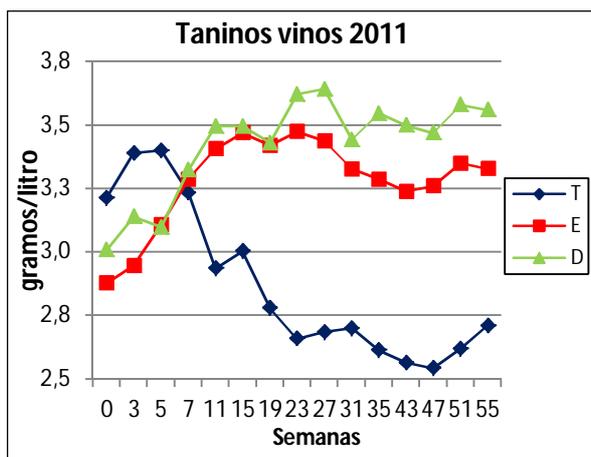


Gráfica 4.76. Evolución Taninos vinos 2009.



Gráfica 4.77. Evolución Taninos vinos 2010.

El descenso de la concentración de taninos en el vino *T* en 2011 es explicada, como hemos comentado con anterioridad, por un alto grado de polimerización, mayoritariamente con los antocianos, formando unidades estructurales de elevado peso molecular que pueden llegar a precipitar con el tiempo.

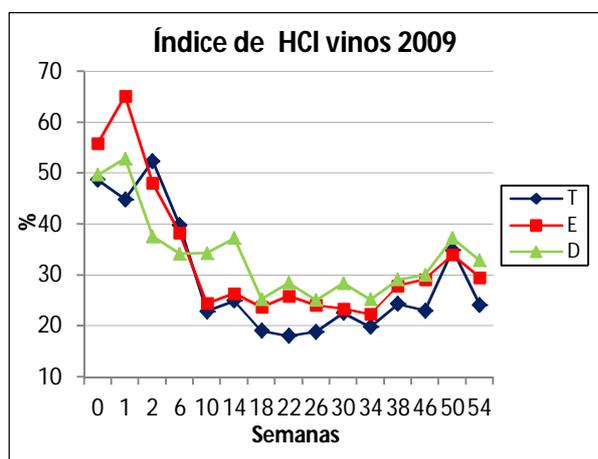


Gráfica 4.78. Evolución Taninos vinos 2011.

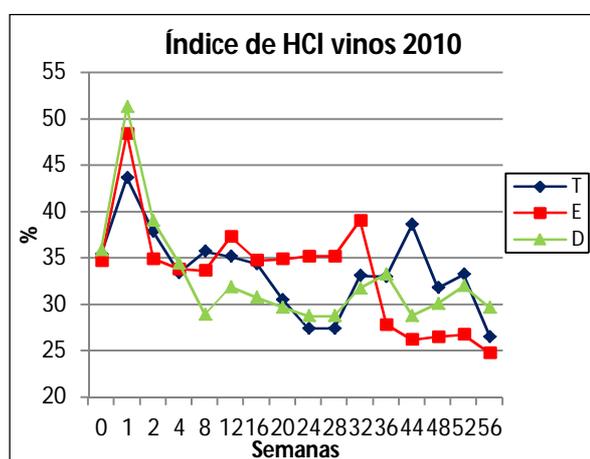
IV. 6. 1. 7. Índice de clorhídrico (I. (HCl))

El Índice de HCl sigue una evolución descendente, siendo más pronunciada a partir de la entrada del vino en bodega, debido a que aumenta la polimerización de los complejos Antociano-Tanino (A-T) y Tanino-Tanino (T-T) y comienzan a precipitar en la bodega, de tal modo que posteriormente hay menor proporción de polimerización medible en el vino.

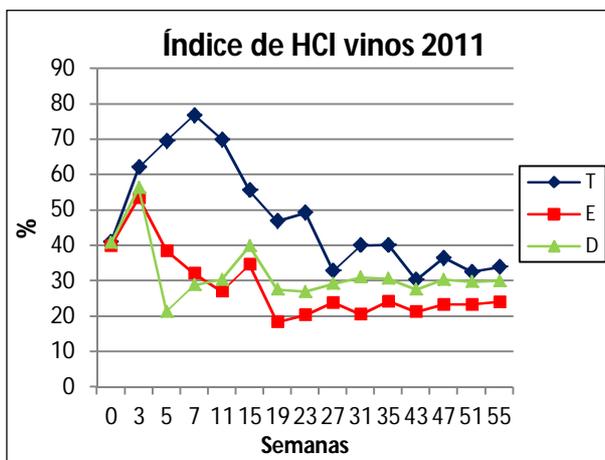
En el año 2009, a partir de la semana 6 (antes de paso a bodega), la evolución de los tres vinos se mantiene constante, presentando la relación $D > E > T$.



Gráfica 4. 79. Evolución I. (HCl) vinos 2009.



Gráfica 4.80. Evolución I. (HCl) vinos 2010.



Gráfica 4.81. Evolución I. (HCl) vinos 2011.

En el año 2010, las evoluciones de los tres vinos son dispares no manteniendo una relación estable entre ellos.

Por último, en el año 2011, la tendencia es clara y se mantiene estable a lo largo de todo el periodo de estudio, así se observa que el vino **Testigo** es el que mantiene unos valores mayores muy por encima de los vinos **Dolomita** y **Espuma** hasta la semana 27 (5 meses de bodega) donde los valores se aproximan entre los tres vinos pero siguen manteniendo la secuencia $T > D > E$.

Este importante grado de polimerización del vino **T** en el año 2011, está en concordancia con lo que ha sucedido en los parámetros anteriormente comentados (IPT, antocianos libres y taninos). Estos valores tan elevados del grado de polimerización (entre taninos y antocianos), implican la formación de polímeros del tipo Antociano-Tanino (A-T), por lo que estas dos clases de compuestos fenólicos verán disminuidas sus concentraciones como formas libres en los vinos, formando mediante sus uniones nuevos compuestos de mayor peso molecular que precipitan disminuyendo con ello el valor del IPT, de los antocianos y de los taninos, como se ha visto anteriormente.

IV. 6. 1. 8. Evolución del porcentaje de color

Como se ha explicado anteriormente, el color de los vinos evoluciona (tabla IV. 15) durante su crianza pasando desde tonalidades azuladas a tonalidades rojizas. Estos cambios son debidos a los compuestos fenólicos que forman parte de

los vinos como consecuencia de la multitud de reacciones que se producen entre ellos y al aporte de oxígeno a lo largo de la crianza en bodega.

Así, la proporción de antocianos (A) influye notablemente en la estabilidad del color y del tono de los vinos. Ambas características son directamente afectadas por el patrón de hidroxilación del anillo B de las antocianidinas. La tonalidad azul se incrementa con el número de grupos hidroxilo libres, mientras que la tonalidad roja aumenta con el grado de metilación. Debido a que en la mayoría de los vinos tintos el compuesto antocianico mayoritario es la malvidina, el que más influye en el color rojo, éste aporta la mayor parte del color a los vinos jóvenes (Jackson 2008).

La mayor parte de enzimas oxidativas que actúan sobre los compuestos fenólicos, lo hacen sobre las posiciones *o*-difenol. Debido a que ni la malvidina ni la peonidina poseen grupos hidroxilo en la posición *orto*, son comparativamente resistentes a las oxidaciones respecto a otros compuestos fenólicos.

Otras reacciones como la hidratación (hemiacetal o carbinol (-OH)) de los antocianos llevan a la formación de compuestos incoloros, haciendo así que disminuya o varíe esta característica en los vinos. De las uniones de los antocianos y de los taninos (polimerización y copolimerización), la copigmentación parece tener un papel más relevante en la coloración púrpura de los vinos tintos jóvenes, así se ha estimado que el efecto de la copigmentación contribuye entre el 30 y el 50% al color de estos vinos (Boulton 2001).

Una amplia variedad de compuestos pueden actuar como copigmento, pero los principales son la epicatequina, procianidinas (P), ácidos cinámicos, y ésteres hidroxicinámicos. La variación en la proporción relativa de estos compuestos en los vinos, explica parcialmente las diferentes características de color en vinos elaborados de la misma variedad. Así, por ejemplo, la catequina forma complejos más coloreados que la epicatequina. Los derivados de los ácidos cinámicos, como el ácido cafeico (Darias Martín et al. 2002) y el ácido *p*-cumárico (Bloomfield et al. 2003), participan activamente en la formación de copigmentos.

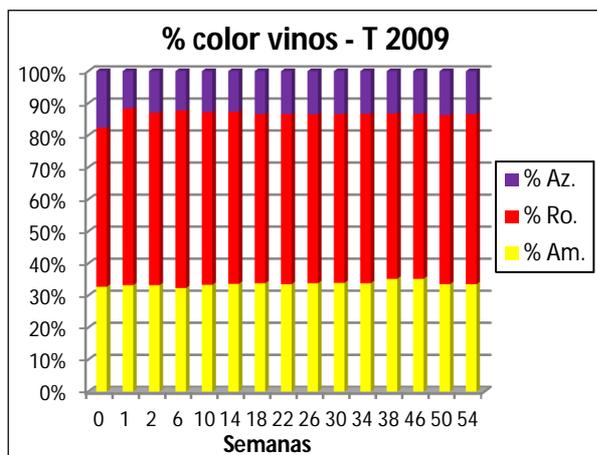
Varios factores pueden conducir a la alteración de los complejos formados por los antocianos. Las altas temperaturas durante la fermentación, el alcohol formado puede desestabilizar la unión de hidrógeno que se forma entre los antocianos y los agregados. Esta pérdida de color puede variar de dos a cinco veces dependiendo del contenido fenólico, pH y el contenido en etanol del vino. Es debida inicialmente a la disociación de los complejos de antocianos, los cuales pasan a su estado quinoidal (AO), perdiendo su tonalidad azulada al estar en contacto con un medio ácido y pasando a tonalidades más violetas.

Los antocianos disociados son más sensibles a la oxidación irreversible y a la pérdida de color, así como a la formación reversible de formas flavilium (A⁺) coloreadas a formas hemiacetales incoloras.

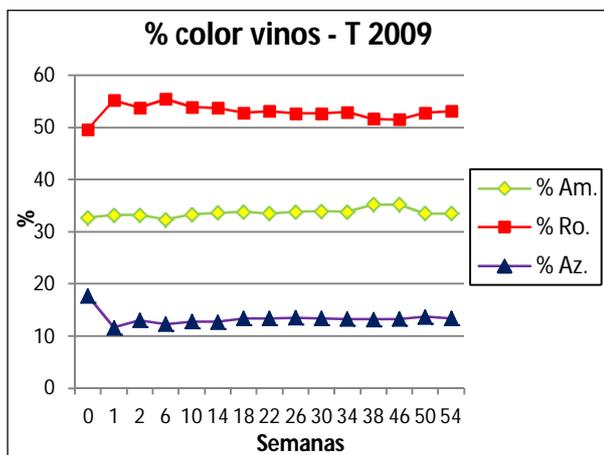
La polimerización, la copigmentación y varios productos de condensación están involucrados en la evolución inicial del color de los vinos, en la fase de fermentación, mientras que la estabilidad del color a largo plazo refleja en gran medida la formación de polímeros Tanino-Antociano (T-A). Estos polímeros (T-A; TC: taninos condensados; TtC: taninos muy condensados; TP: taninos condensados con polisacáridos), presentan coloraciones que van desde el amarillo hasta el violeta, como se muestra en la tabla IV. 15 (Ribéreau-Gayon y Glories 1987).

Tabla IV.15. Color y peso molecular de varios compuestos fenólicos y de sus polímeros.

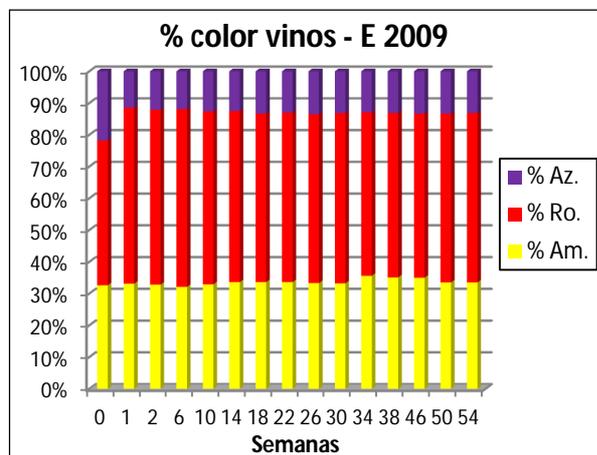
COMPUESTO	COLOR	PESO MOLECULAR
A ⁺	Rojo	500
AOH	Incoloro	
AO	Violeta	
AHSO ₃	Incoloro	600
P	Incoloro	
T	Amarillo	1000-2000
T-A ⁺	Rojo	
T-AOH	Incoloro	
T-AO	Violeta	
T-AHSO ₃	Incoloro	
TC	Amarillo-rojo	2000-3000
TtC	Amarillo-marrón	3000-5000
TP	Amarillo	50000



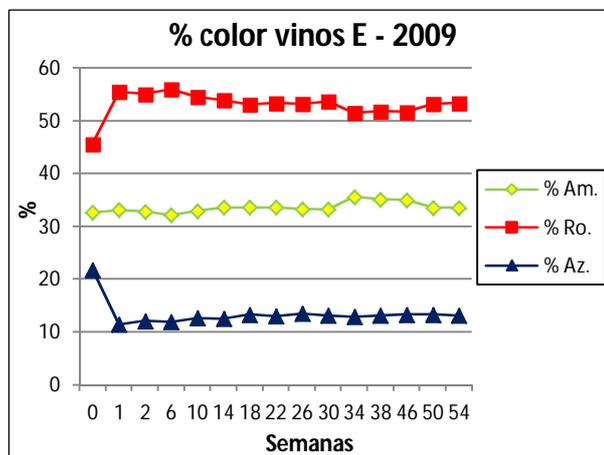
Gráfica 4.82. Evolución % color vino T 2009.



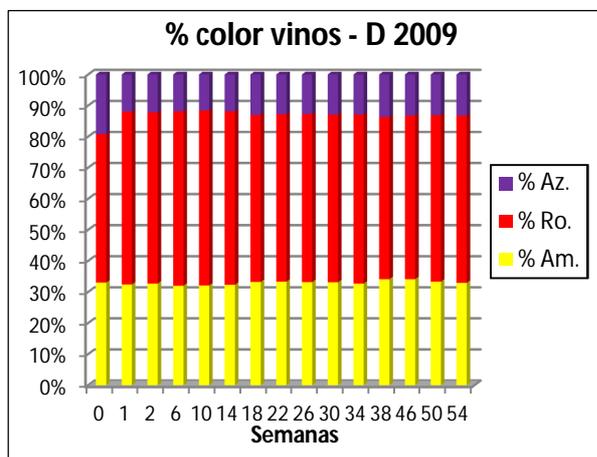
Gráfica 4.83. Evolución % color vino T 2009.



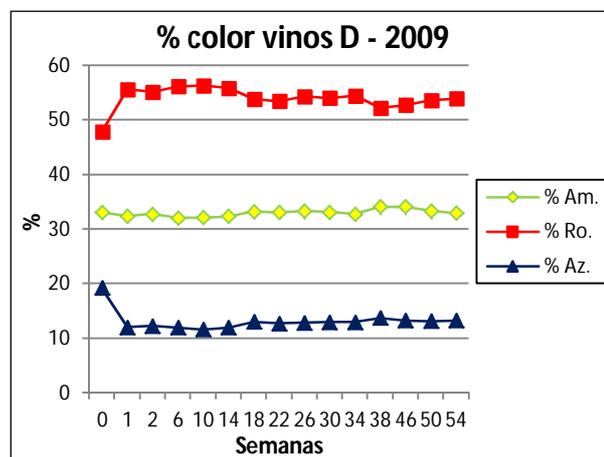
Gráfica 4.84. Evolución % color vino E 2009.



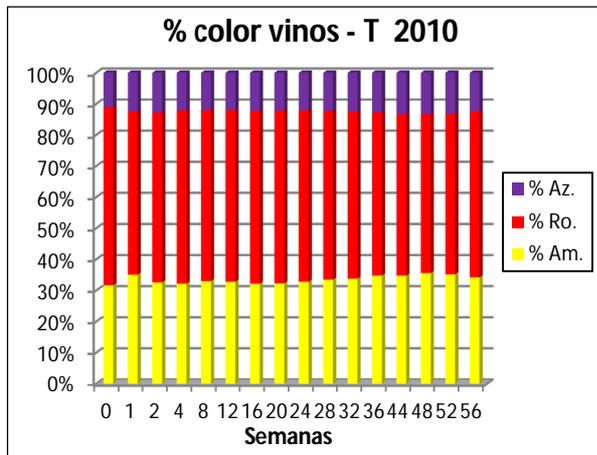
Gráfica 4.85. Evolución % color vino E 2009.



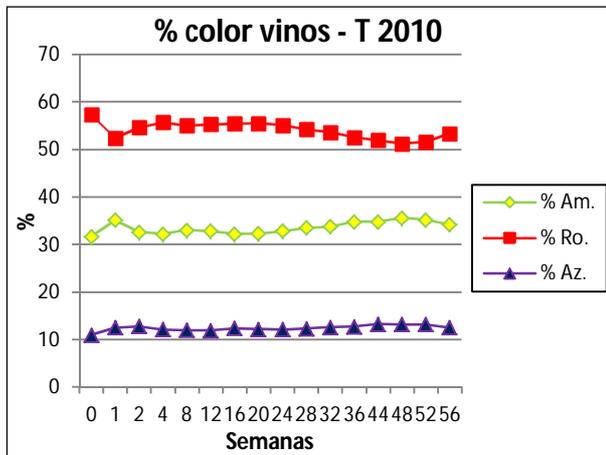
Gráfica 4.86. Evolución % color vino D 2009.



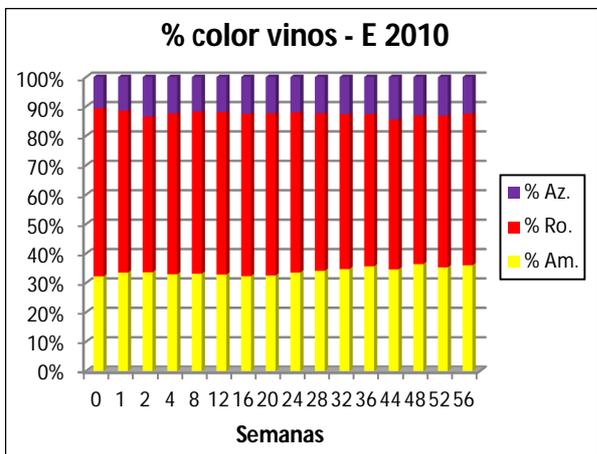
Gráfica 4.87. Evolución % color vino D 2009.



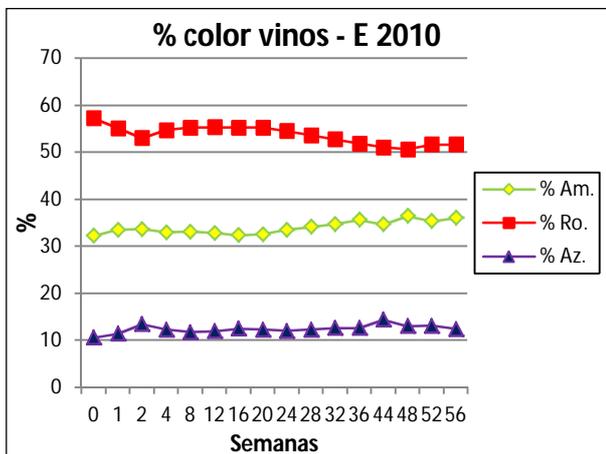
Gráfica 4.88. Evolución % color vino T 2010.



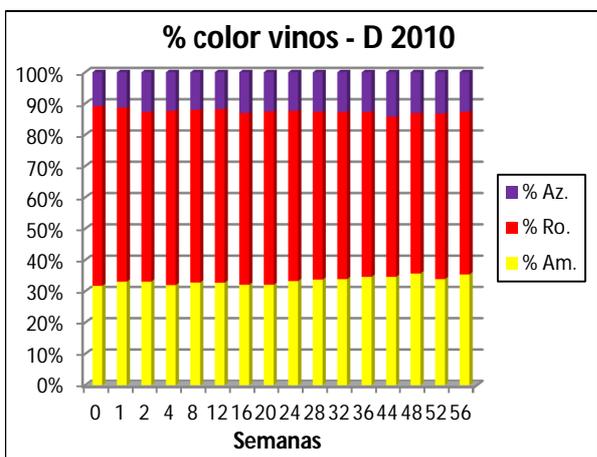
Gráfica 4.89. Evolución % color vino T 2010.



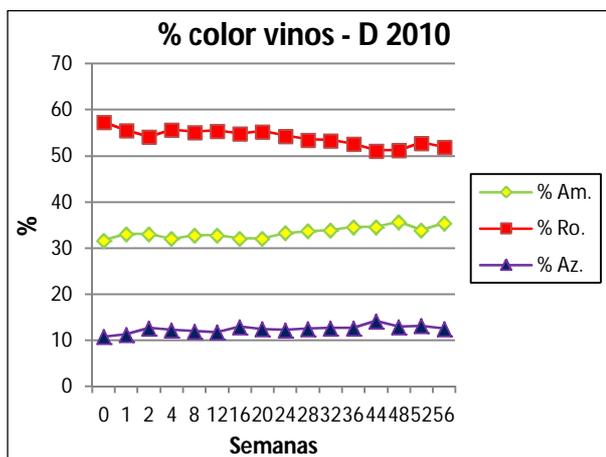
Gráfica 4.90. Evolución % color vino E 2010.



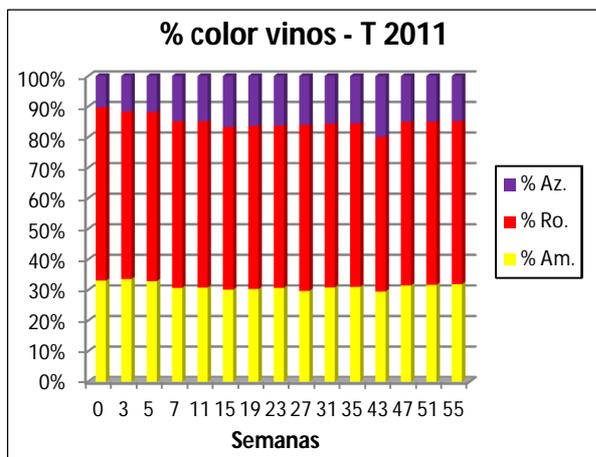
Gráfica 4.91. Evolución % color vino E 2010.



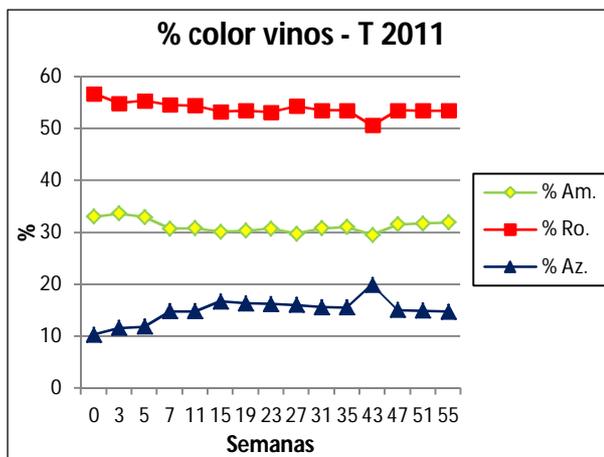
Gráfica 4.92. Evolución % color vino D 2010.



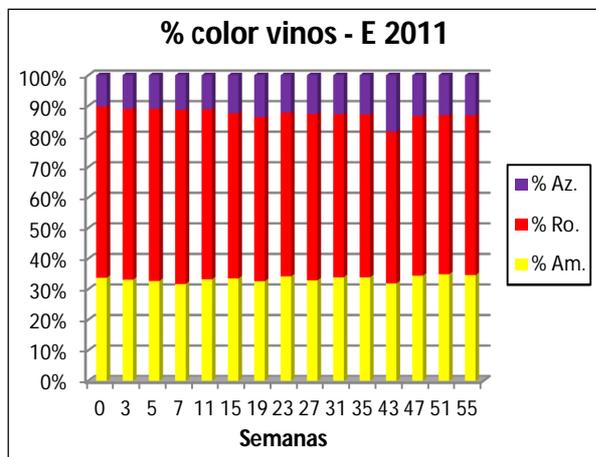
Gráfica 4.93. Evolución % color vino D 2010.



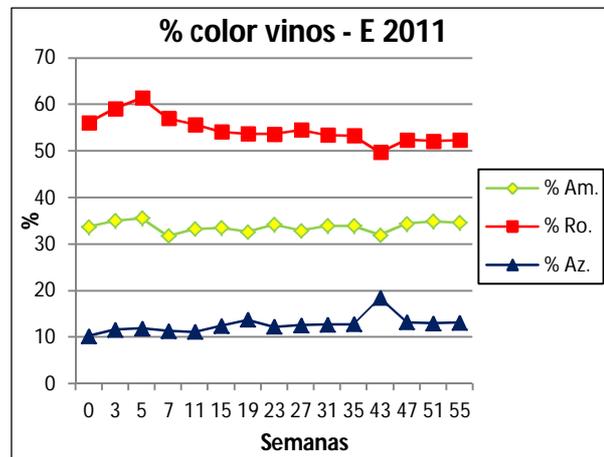
Gráfica 4.94. Evolución % color vino T 2011.



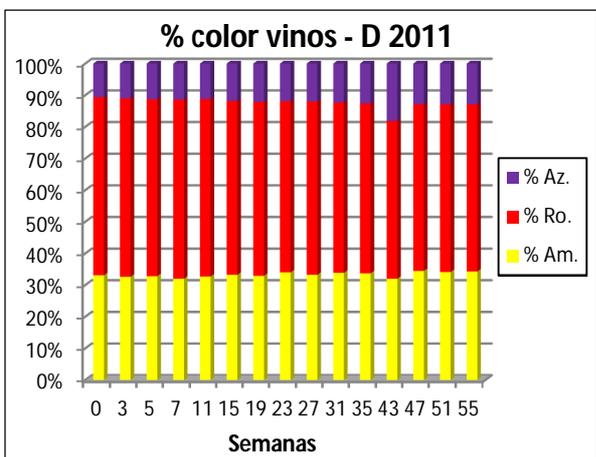
Gráfica 4.95. Evolución % color vino T 2011.



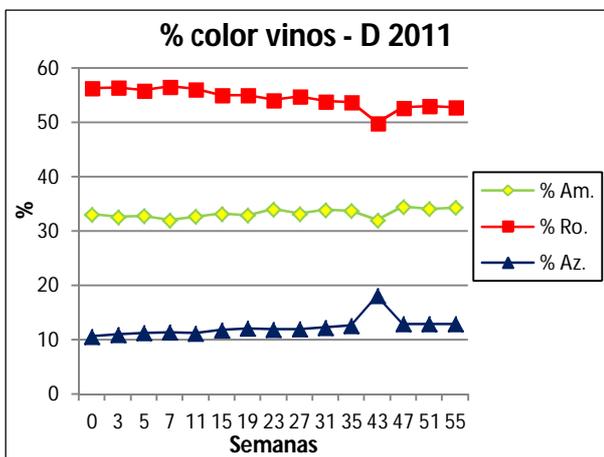
Gráfica 4.96. Evolución % color vino E 2011.



Gráfica 4.97. Evolución % color vino E 2011.



Gráfica 4.99. Evolución % color vino D 2011.



Gráfica 4.98. Evolución % color vino D 2011.

IV. 6. 2. ANOVAs PARÁMETROS VINOS

Se ha realizado un análisis de varianza con los resultados de los parámetros analizados en los vinos. Previamente al análisis se ha procedido a la eliminación de los outliers cuya $Z \geq \mu \pm 2 \sigma$. Los resultados mostrados (tabla IV. 16) corresponden a los promedios de cada muestreo y la desviación estándar correspondientes a cada una de las variables analizadas en vinos.

Debido al efecto de la marcada evolución en el tiempo de los antocianos libres, el análisis de la varianza ha sido llevado a cabo sobre los cinco muestreos considerados más representativos del total de los realizados: el vino recién hecho, muestreo anterior a su paso a barrica (correspondiente a 6 semanas en el año 2009, 8 semanas en el año 2010 y 7 semanas en el año 2011) , tras dos meses de crianza en barrica, a media crianza (6 meses en barrica) y al final de la crianza (12 meses en barrica). Estos resultados se muestran con posterioridad en la tabla IV. 17.

Tabla IV.16. ANOVAs de vinos.

AÑO	TRATAM.	pH	I.C.	TONO	IPT
2009	T	3,59 ± 0,04 c	13,97 ± 0,48 b	0,63± 0,02 b	69,04 ± 1,87 b
	E	3,56 ± 0,03 b	13,47 ± 0,48 a	0,63 ± 0,03 b	65,94 ± 1,38 a
	D	3,53 ± 0,05 a	14,28 ± 0,82 b	0,61 ± 0,03 a	70,25± 1,47 c
2010	T	3,58 ± 0,04 a	13,37 ± 0,55 b	0,62 ± 0,04 a	71,47 ± 1,67 b
	E	3,65 ± 0,05 b	12,68 ± 0,50 a	0,64 ± 0,05 a	69,41 ± 2,43 a
	D	3,59 ± 0,05 a	12,74 ± 0,47 a	0,62 ± 0,04 a	71,23 ± 2,35 b
2011	T	3,46 ± 0,07 a	20,40 ± 1,51 b	0,58 ± 0,02 a	72,34 ± 5,14 a
	E	3,52 ± 0,09 b	15,56 ± 0,43 a	0,62 ± 0,03 b	80,49 ± 1,75 b
	D	3,48 ± 0,08 ab	15,62 ± 0,44 a	0,61 ± 0,03 b	81,19 ± 1,37 b

AÑO	TRATAM.	ANT. Lib. (mg/l)	TAN. (g/l)	I. (HCl)
2009	T	611,14 ± 108,5 a	2,78 ± 0,32 ab	28,42 ± 9,66 a
	E	604,92 ± 109,5 a	2,66 ± 0,33 a	31,97 ± 9,47 a
	D	678,24 ± 147,9 b	2,84 ± 0,32 b	32,51 ± 5,65 a
2010	T	677,10 ± 135,10 a	2,97 ± 0,31 b	33,06 ± 3,45 a
	E	689,96 ± 141,78 a	2,70 ± 0,32 a	32,43 ± 4,36 a
	D	692,96 ± 142,41 a	2,84 ± 0,34 ab	31,66 ± 3,02 a
2011	T	586,13 ± 139,81 a	2,89 ± 0,29 a	47,81 ± 15,06 b
	E	726,80 ± 136,59 b	3,28 ± 0,20 b	26,51 ± 6,80 a
	D	745,89 ± 129,98 b	3,38 ± 0,21 b	30,27 ± 4,77 a

Letras distintas en la misma columna indican diferencias significativas entre las medias con un nivel de significación de 5% (Prueba HSD de Tukey).

Se puede apreciar que aparecen diferencias significativas entre tratamientos en todos los parámetros y para casi todos los años. A continuación se comentan dichos resultados.

- **pH**, los valores que presentan los vinos muestran diferencias significativas entre ellos. También se aprecia una evolución entre los diferentes años en este parámetro, así en 2009, se observan diferencias significativas entre los tres vinos que siguen la secuencia $T > E > D$.

En 2010, las diferencias se muestran en la forma $E > D = T$, comenzándose a notar la influencia de las enmiendas aplicadas en los suelos sobre los parámetros enológicos.

Finalmente en 2011, los vinos significativamente diferentes son el vino **Espuma** y el vino **Testigo**, mientras que el vino **Dolomita** muestra valores intermedios entre ambos sin presentar diferencias con ellos. Así la secuencia en este año quedaría representada del modo $E \geq D \geq T$.

Así pues, como se ha comentado antes, se aprecia una inversión en la tendencia del pH de los diferentes vinos. De este modo se observa cómo en el primer año, los mayores valores los presenta el vino **T**; en el segundo año, el vino **E**, mientras que los vinos **D** y **T** presentan valores similares, y finalmente en el último año, el vino **Testigo** es el que presenta los valores inferiores con respecto a los otros dos vinos que fueron obtenidos de uvas producidas en los suelos sobre los que se realizó la incorporación de materiales encalantes.

Este hecho se puede explicar debido a que ambas enmiendas aplicadas fueron capaces de reducir la concentración en suelos del Al^{3+} , dando lugar a un aumento en el valor de pH del suelo, que condujo a una mayor asimilación de K^+ por las plantas y en consecuencia su acumulación en las bayas. Estos tratamientos produjeron finalmente un ligero aunque significativo aumento del pH en los vinos elaborados con uvas donde se realizaron las enmiendas.

- **Intensidad de Color (I.C.)**, los valores de la intensidad de color también arrojan diferencias significativas entre el vino **Testigo** y los otros dos vinos para casi todos los años de estudio.

En 2009, el vino que muestra el valor más bajo es **Espuma**, y presenta diferencias significativas con respecto a los otros dos vinos ($D = T$) que no presentan diferencias entre ellos.

En 2010, se observa claramente que el vino **T** es el que presenta los valores significativamente mayores respecto a los vinos **E** y **D**. Por lo tanto la secuencia que se observa sería $T > D = E$.

Finalmente en 2011, sucede algo similar al año 2010, el vino **T** muestra los valores significativamente superiores con respecto a los vinos **D** y **E**, y estos presentan resultados muy parecidos entre ellos.

Por lo tanto, se aprecia cómo a partir del año 2010 el vino con mayor Intensidad de Color es el vino **Testigo** y es significativamente diferente a los vinos **Dolomita** y **Espuma**.

- **Tono**, presenta poca variación tanto entre los valores de los vinos entre sí, como a lo largo de todo el periodo estudiado, aunque se aprecian ligeras diferencias significativas entre ellos, sobre todo en el primer y en el tercer año.

De este modo en el año 2009, se obtienen diferencias significativas entre el vino **D** y los otros dos vinos que no muestran diferencias entre ellos.

En 2010, no se aprecian diferencias entre ninguno de los tres vino, que casi presentan los mismos valores.

Por último, en 2011, las diferencias entre los valores de los tres vinos también son muy escasas pero con diferencias significativas entre los vinos **Espuma** y **Dolomita** con respecto a **Testigo**. La secuencia que se presenta es $E = D > T$.

- **Índice de Polifenoles Totales (IPT)**, respecto a este parámetro, también hay una inversión en la relación entre los vinos desde el primer al tercer año. Se observan diferencias significativas entre los vinos en los tres años.

Así en 2009, el vino que presenta los valores significativamente inferiores es el vino **E**, mientras que los mayores valores corresponden al vino **D**, por su parte, el vino **T** muestra valores intermedios entre ambos, presentando pues la relación $D > T > E$.

En el año 2010, el vino **Espuma** vuelve a mostrar valores significativamente inferiores respecto a los otros dos vinos, mientras que en este año, los valores mayores corresponden al vino **Testigo**, mientras que el vino **Dolomita** presenta valores muy parecidos al anterior y también significativamente superiores a **E**. Por lo tanto, la secuencia en este año sería $T = D > E$.

Por último, en 2011, las diferencias entre los vinos se invierten para pasar a ser el vino **T** el que presenta los valores significativamente inferiores respecto a los otros dos vinos, presentando la relación $D = E > T$.

Aquí se vuelve a poner de manifiesto cómo a partir del segundo año, los materiales incorporados a los suelos de las parcelas de estudio empiezan a surtir efecto sobre los parámetros enológicos de los vinos con respecto al **Testigo**.

- **Antocianos libres**, se aprecian diferencias significativas (tabla IV.17) entre los tres vinos en casi todos los muestreos del año 2009, donde la tendencia mayoritaria es $D > E > T$, a excepción del primer muestreo donde se intercambian los vinos **T** y **E**, mostrando en ese caso el vino **T** valores intermedios entre los otros dos. Y en el muestreo de 2 meses de barrica donde el vino que muestra valores significativamente mayores que los otros dos es el vino **D**.

Tabla IV.17. ANOVAs de antocianos libres.

TIEMPO	2009	2010	2011
Recién hecho	900,9 ± 3,7 b	899,4 ± 7,6 a	1128,9 ± 1,1 c
	878,2 ± 1,3 a	933,9 ± 1,3 b	1083,4 ± 0,0 a
	968,4 ± 3,0 c	930,5 ± 1,7 b	1125,9 ± 1,3 b
Antes paso a barrica	698,7 ± 1,2 a	751,8 ± 2,6 a	779,9 ± 1,3 a
	741,2 ± 0,7 b	782,9 ± 7,9 b	886,1 ± 1,7 c
	805,3 ± 0,6 c	797,7 ± 1,2 c	870,6 ± 0,0 b
2 meses barrica	633,1 ± 1,3 a	699,1 ± 0,7 a	518,2 ± 0,6 a
	634,6 ± 1,3 a	717,3 ± 0,7 b	777,6 ± 1,3 b
	710,8 ± 1,3 b	722,6 ± 0,0 c	814,8 ± 0,0 c
6 meses barrica	566,0 ± 0,6 a	624,8 ± 3,9 b	534,5 ± 1,3 a
	625,1 ± 0,9 b	613,4 ± 1,2 a	691,9 ± 1,1 b
	632,4 ± 0,5 c	638,0 ± 0,6 c	716,2 ± 0,6 c
12 meses barrica	446,9 ± 2,7 a	471,5 ± 2,8 a	522,7 ± 1,7 a
	455,2 ± 0,0 b	483,7 ± 0,0 b	534,9 ± 0,0 b
	485,9 ± 1,2 c	473,4 ± 1,1 a	553,1 ± 0,0 c

Letras distintas en la misma columna indican diferencias significativas entre las medias con un nivel de significación de 5% (Prueba HSD de Tukey).

En 2010, se observan diferencias significativas entre los tres vinos en la mayoría de los muestreos, aunque no se observa una tendencia clara entre los valores de los tres vinos, la cual va variando desde el muestreo inicial hasta el final, manteniéndose igual sólo en los muestreos de antes de paso a barrica y el siguiente, con 2 meses de barrica (siendo esta $D > E > T$). Así tenemos que en el muestreo

inicial, el vino con valores significativamente inferiores a los otros dos es el vino **T**, mientras que en el muestreo final esto vuelve a cambiar pasando a ser el vino **E** el que muestra los valores significativamente superiores a los otros dos.

Finalmente en 2011, se aprecian diferencias significativas entre los tres vinos en todos los muestreos. Inicialmente estarían representadas por la relación $T > D > E$, aunque los valores entre los tres vinos son muy similares entre sí. Dicha tendencia varía en el segundo muestreo (antes de paso a barrica), donde sería $E > D > T$. Y finalmente se estabiliza a partir del tercer muestreo, donde sería similar a 2009 presentando la secuencia $D > E > T$.

Por lo que para los antocianos totales se aprecia una tendencia en la mayoría de los muestreos de dos años estudiados (2009 y 2011), la cual sería $D > E > T$, es decir, que los vinos elaborados a partir de uvas desarrolladas en las subparcelas que fueron encaladas presentan mayores concentraciones de antocianos totales que el vino elaborado a partir de uvas desarrolladas sobre las subparcelas control donde no se realizó la incorporación de materiales encalantes.

- **Taninos**, se observa en 2009, que el vino **E** es el que presenta los valores significativamente inferiores con respecto al vino **D**, presentando el vino **T** valores intermedios y no significativamente diferentes entre los otros dos, así la secuencia sería $D \geq T \geq E$.

En 2010, también se aprecia que el vino **Espuma** es el que presenta los valores significativamente inferiores respecto al vino **Testigo**, y en este año, el vino **Dolomita** es el que presenta valores intermedios entre los otros dos. Esto se representa del modo $T \geq D \geq E$.

Finalmente en 2011, se aprecia que el vino que posee los valores significativamente inferiores es el vino **Testigo**, con respecto a los vinos **Espuma** y **Dolomita**, que se muestran significativamente no diferentes y con valores similares entre ellos.

Con respecto a los taninos la tendencia no queda clara con el estudio global de los tres años, aunque nos volvemos a encontrar con una inversión en los valores sobre todo en el vino **Testigo** que en el tercer año muestra los valores significativamente inferiores con respecto a los otros dos vinos.

Índice de Clorhídrico (I. (HCl)), se observa en 2009 que los tres vinos muestran valores similares y no presentan diferencias significativas entre ellos.

En el año 2010, nos encontramos con los valores más similares para este parámetro dentro del periodo de estudio. En este caso, tampoco se aprecian diferencias significativas entre los vinos.

Por último, en 2011, el vino que muestra en general los valores significativamente superiores es el vino **T**, con respecto a los otros dos vinos que no se diferencian entre sí. Este año es el que presenta las diferencias más amplias entre los vinos **D** y **E** y el vino **Testigo**.

No se ha realizado un contraste de los parámetros analizados en suelo, y/o en material vegetal con los parámetros de vino, mediante un ACP, ya que varios de los parámetros más interesantes en el vino no presentan datos que cumplan parte de los requisitos previos a un análisis estadístico de este tipo, debido a su constante evolución (incremento o descenso) en el tiempo, lo cual es una condición indispensable para este tipo de tratamiento estadístico. Además, los datos de suelo/material vegetal se obtienen en momentos diferentes a los datos enológicos, por lo que un contraste de las variables de los diferentes tipos de muestras es complicado, si no imposible.

IV. 6. 3. COMPUESTOS FENÓLICOS INDIVIDUALES (HPLC)

Se ha realizado un análisis de compuestos fenólicos individuales por medio de la técnica de HPLC. Como se comentó anteriormente, estos compuestos pertenecen a las distintas familias de compuestos fenólicos que se describieron en el capítulo I.

En la tabla IV.18, se muestra los resultados del análisis de varianza (ANOVAs) junto a su desviación estándar, correspondientes a los promedios de las concentraciones de los compuestos analizados que se detallan a continuación:

- No flavonoides:

- *Ácidos fenólicos:*

* Ácidos benzoicos: ácido gálico (GAL).

* Ácidos hidroxibenzoicos: ácido cumárico (CU), ácido cafeico (CAF), ácido *t*-ferúlico (FER).

- *Estilbenos:* *t*-resveratrol (RES)

- Flavonoides:

- Flavanoles (*Taninos*): (+)-catequina (CAT), (-)-epicatequina (EPI).

- Antocianidoles (*Antocianos*): malvidina (MALV) determinada como cloruro de malvidina-3-O-glucósido.

Tabla IV.18. ANOVAs de compuestos fenólicos individuales.

AÑO	TRATAM.	GAL	CAT	CAF	EPI
2009	T	11,28 ± 3,93 a	21,27 ± 5,00 a	0,84 ± 0,22a	6,95 ± 0,98 a
	E	13,90 ± 3,52 a	24,65 ± 5,25 a	0,97 ± 0,24 a	6,68 ± 1,14 a
	D	12,16 ± 4,38 a	25,74 ± 5,20 a	0,97 ± 0,13 a	6,46 ± 0,70 a
2010	T	17,76 ± 5,08 a	35,14 ± 9,87 a	1,11 ± 0,58 a	6,48 ± 4,05 a
	E	22,50 ± 8,04 a	41,49 ± 8,24 b	1,05 ± 0,33 a	9,43 ± 3,15 b
	D	19,59 ± 7,28 a	37,00 ± 7,25 ab	1,10 ± 0,35 a	7,07 ± 2,81 ab
2011	T	15,07 ± 7,22 a	29,53 ± 11,56 a	1,08 ± 0,53 a	6,82 ± 2,40 a
	E	23,28 ± 12,38 a	43,97 ± 10,77 b	1,43 ± 0,82 a	8,90 ± 2,27 b
	D	21,72 ± 10,66 a	41,05 ± 8,36 b	1,62 ± 0,74 a	8,27 ± 2,06 ab
AÑO	TRATAM.	FER	CU	RES	MALV
2009	T	1,19 ± 0,02 a	2,35 ± 0,11 a	1,32 ± 0,03 a	45,31 ± 3,36 b
	E	1,22 ± 0,04 ab	2,31 ± 0,11 a	1,38 ± 0,03 b	39,72 ± 2,26 a
	D	1,25 ± 0,03 b	2,32 ± 0,11 a	1,40 ± 0,02 b	41,29 ± 2,76 ab
2010	T	1,42 ± 0,91 a	2,31 ± 0,88 a	1,52 ± 0,31 a	47,96 ± 14,89 a
	E	1,65 ± 1,09 a	2,81 ± 1,21 a	2,05 ± 0,47 b	46,19 ± 11,60 a
	D	1,37 ± 0,88 a	2,54 ± 1,01 a	1,60 ± 0,30 ab	48,10 ± 13,71 a
2011	T	1,05 ± 0,04 a	1,15 ± 0,43 a	1,47 ± 0,87 a	58,29 ± 13,22 a
	E	1,05 ± 0,03 a	1,81 ± 0,45 b	1,76 ± 0,94 a	64,78 ± 19,69 a
	D	1,04 ± 0,02 a	1,91 ± 0,42 b	1,62 ± 0,87 a	70,78 ± 21,38 a

Letras distintas en la misma columna indican diferencias significativas entre las medias con un nivel de significación de 5% (Prueba HSD de Tukey).

Se aprecia en el ácido **gálico** (GAL), aunque no ofrece diferencias significativas, una tendencia de mayores concentraciones en los vinos elaborados a partir de las vendimias recogidas de las parcelas donde se habían incorporado las enmiendas (**Dolomita** y **Espuma**) que en el vino elaborado como **Testigo**. Dicha tendencia sigue el orden **E > D > T**.

La **catequina** (CAT) sí que muestra diferencias significativas entre los vinos a partir del segundo año de estudio de los vinos **E** y **D** con respecto al vino **T**. En el primer año también se ve esa misma tendencia aunque no resulte significativa. En el segundo año existe diferencia significativa entre los vinos **E** y **T**, presentando el vino **D** valores intermedios entre los otros dos. La diferencia se va incrementando a lo largo del tiempo llegando a ser muy notable en el tercer año. En este caso la diferencia sigue el orden **E - D > T**.

El ácido **cafeico** (CAF) no muestra diferencias significativas en ninguno de los tres años. Las concentraciones promedias que presenta en los dos primeros años son similares entre los tres vinos, mientras que en el último año se observa la tendencia $D > E > T$.

En el caso de la **epicatequina** (EPI), las diferencias aparecen a partir del segundo año entre los vinos **Espuma** y **Testigo**, presentando el vino **Dolomita** valores intermedios entre los otros dos, lo cual se mantiene en el tercer año también.

El ácido **t-ferúlico** (FER), en el primer año, muestra diferencias significativas entre los vinos $D > T$, mientras que el vino **E** ofrece valores intermedios. En el segundo año no existen diferencias significativas entre los vinos, aunque se aprecia que la tendencia es $E > T > D$. Por último, en el tercer año, no hay diferencias significativas entre los vinos, los cuales presentan valores similares entre ellos.

En el ácido **cumárico** (CU) no se observan diferencias significativas entre los vinos a lo largo de los tres años del estudio, pero se puede ver cómo en el primer año las concentraciones de los tres vinos son similares. En el segundo año la tendencia es $E > D > T$, mientras que en el último año dicha tendencia pasa a ser $D > E > T$, por lo que se ve que a partir del segundo año el vino **T** es el que presenta las concentraciones más bajas.

El **t-resveratrol** (RES) presenta diferencias significativas entre los vinos **Espuma** y **Dolomita** con respecto al **Testigo** en el primer año del estudio. En el segundo año estas diferencias se dan entre **E** y **T**, mientras que el vino **D** presenta valores intermedios entre los otros dos. Y finalmente, en el tercer año, no se aprecia diferencias significativas entre ninguno de los vinos, aunque la tendencia que se observa es $E > D > T$.

Por último, en la **malvidina** (MALV) se puede ver cómo la tendencia se invierte desde el primer al tercer año de estudio, es decir, en el primer año existen diferencias significativas entre los vinos $T > E$, mientras que el vino **D** presenta valores intermedios entre ambos. En el segundo año las diferencias desaparecen y todos los vinos muestran valores similares, mientras que en el último año del estudio, aunque no se aprecian diferencias significativas entre los distintos vinos, sí se puede ver cómo la tendencia ha cambiado con respecto al primer año, siendo en este caso claramente $D > E > T$.

Finalmente, podemos decir que se produce un incremento de las concentraciones de la mayoría de los compuestos fenólicos individuales analizados

de los vinos *Dolomita* y *Espuma* con respecto al *Testigo*. Por lo tanto, los tratamientos que se incorporaron han actuado de forma positiva sobre la concentración de estos compuestos fenólicos en los vinos elaborados, haciendo que tengan mejor estructura y mayor estabilidad del color a lo largo del tiempo.

IV. 6. 4. CORRELACIÓN PARÁMETROS ENOLÓGICOS-SUELO-MATERIAL VEGETAL

Como hemos comentado anteriormente, no ha sido posible contrastar estadísticamente los datos enológicos obtenidos con los parámetros analizados en suelo y en material vegetal. No obstante, de todos los resultados comentados anteriormente, se desprende que la mejora de los suelos ácidos mediante materiales encalantes ejerce un efecto destacable sobre la producción (muy notable en el aumento del rendimiento) y sobre las características organolépticas del producto de elaboración final, el vino.

Se sabe que el suelo es uno de los pilares fundamentales para la obtención de uvas de calidad, con las que se podrán conseguir un buen vino, aunque no hay establecida ninguna relación directa entre los parámetros del suelo y la composición fenólica de los vinos.

Aunque no se han podido establecer correlaciones entre los parámetros edáficos y enológicos, queda demostrado cómo los vinos elaborados a partir de las cosechas recogidas de los suelos donde se habían incorporado las enmiendas calizas, mejoran en el tiempo, comenzándose a apreciar este hecho a partir del segundo año tras su incorporación, debido al periodo que necesitan dichos materiales para solubilizarse y mejorar las características físico-químicas y biológicas de los suelos.

Estas mejoras encontradas en los vinos nos llevan a conseguir productos más equilibrados en sus contenidos en compuestos fenólicos, con una mejor estructura y cuerpo, lo que va a permitir que sean vinos que mantengan sus cualidades organolépticas más estables a lo largo del tiempo, dotándoles de una mayor vida útil.

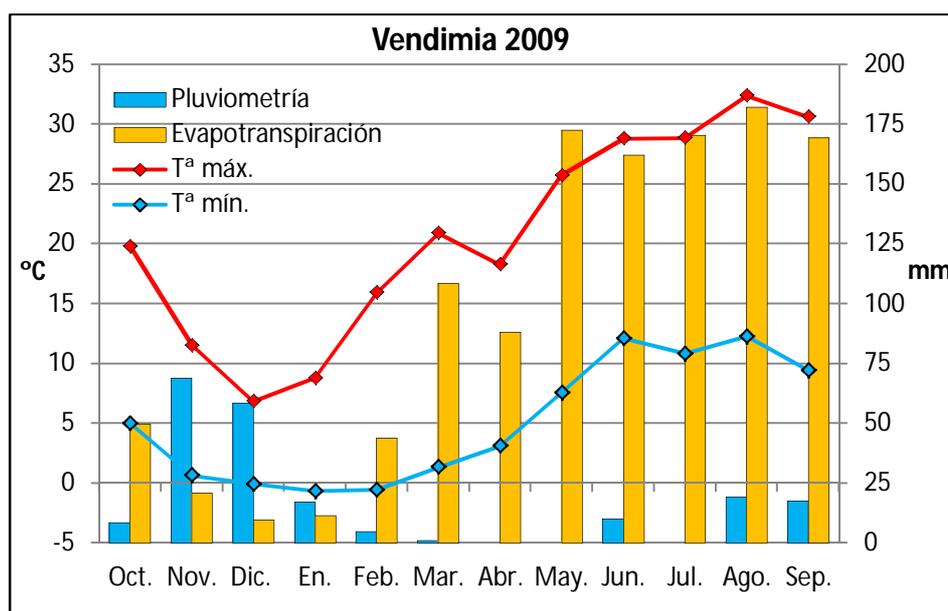
IV. 7. RESULTADOS CLIMÁTICOS

Respecto a las temperaturas, las tres vendimias han sido muy similares en cuanto a las máximas y las mínimas, no encontrándose grandes diferencias entre ellas (gráficas 4.100 – 4.105).

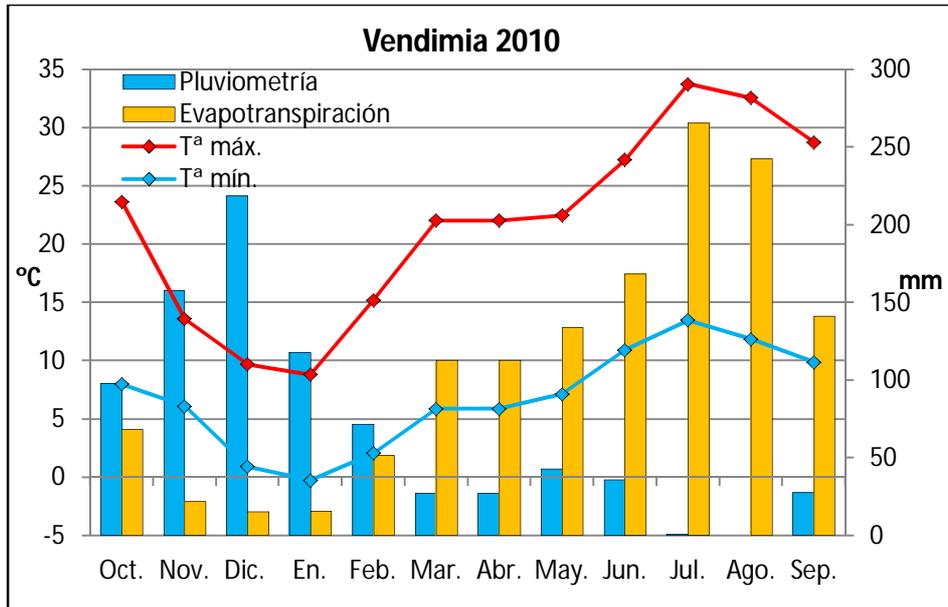
La pluviometría ha mostrado un incremento muy notable a lo largo de las tres vendimias (gráficas 4.100 – 4.105), siendo menor en 2009 y alcanzando los valores mayores en 2010. Así nos encontramos con que en 2009 fue de 206,0 l/m², en 2010 de 825,4 l/m², y en la vendimia de 2011 de 676,8 l/m².

La distribución de las mayores precipitaciones por año/vendimia fue en 2009 en los meses de noviembre y diciembre, en el año 2010 de octubre a febrero, siendo el mes de diciembre el que tuvo mayor precipitación, y en 2011 de octubre a abril, siendo los meses de octubre y diciembre en los que se produjeron las mayores precipitaciones respectivamente.

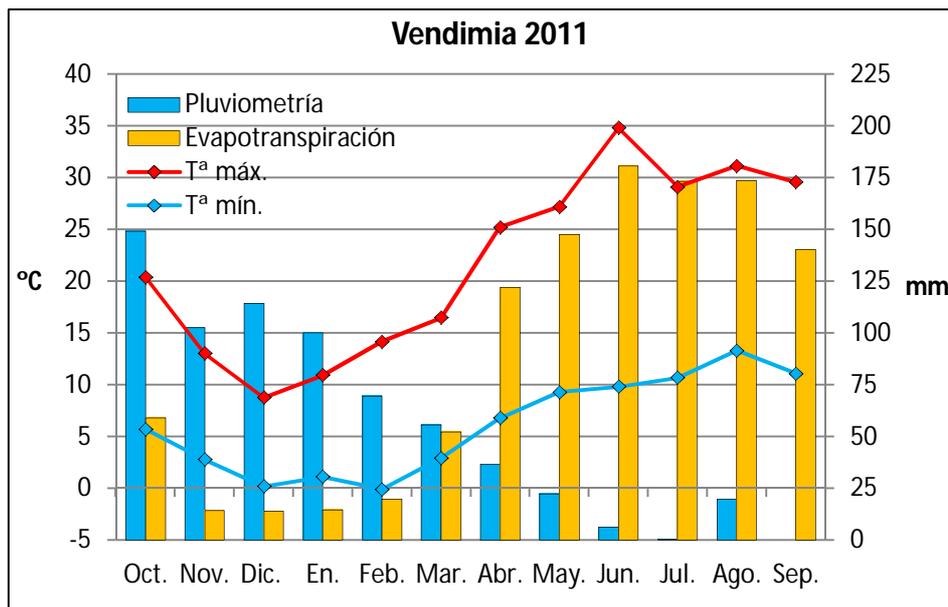
La evapotranspiración (gráficas 4.100 – 4.105) también sigue un patrón similar durante las tres vendimias, siendo a partir del mes de marzo cuando comienza a apreciarse un gran incremento y presentando los meses de junio, julio y agosto los valores más elevados.



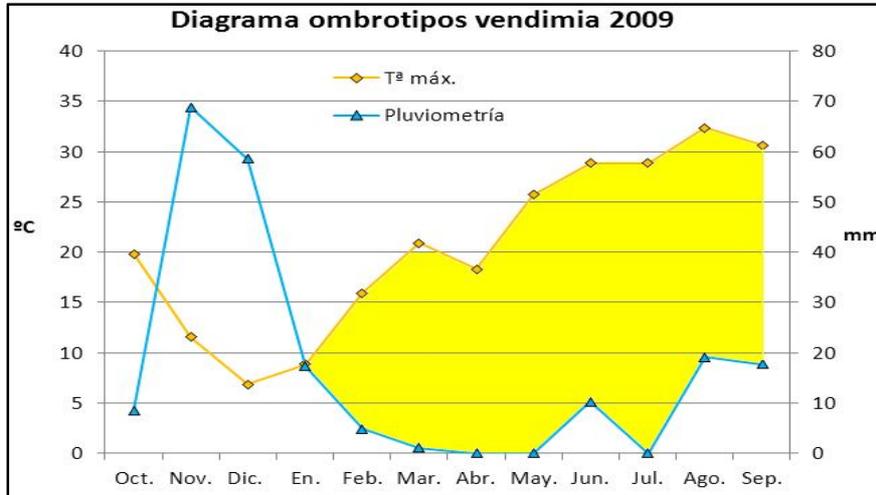
Gráfica 4.100. Climograma vendimia 2009.



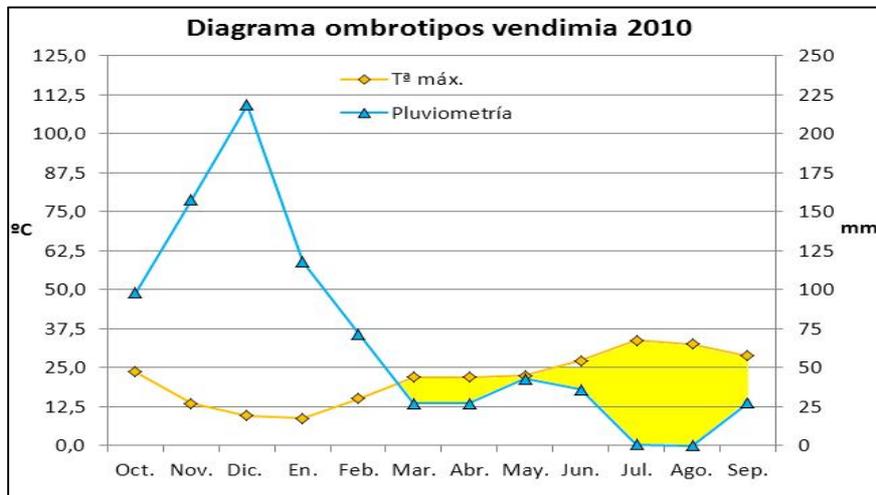
Gráfica 4.101. Climograma vendimia 2010.



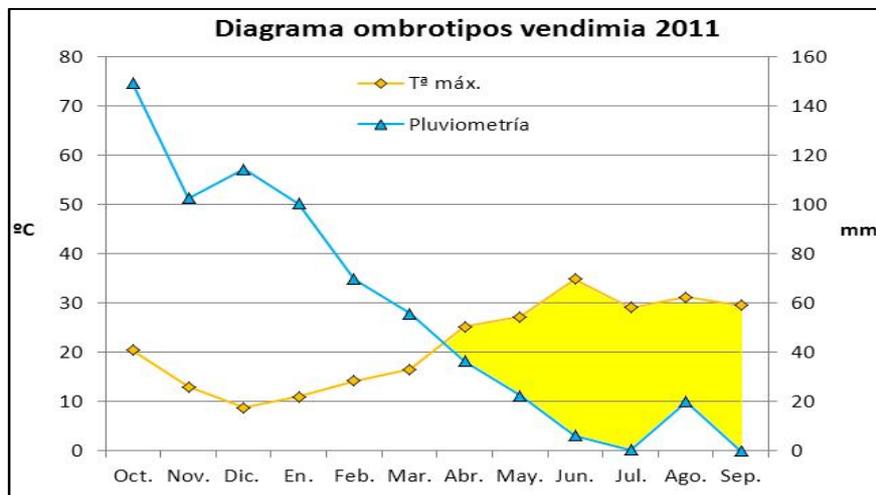
Gráfica 4.102. Climograma vendimia 2011.



Gráfica 4.103. Diagrama ombrotérmico de Gausson vendimia 2009.



Gráfica 4.104. Diagrama ombrotérmico de Gausson vendimia 2010.



Gráfica 4.105. Diagrama ombrotérmico de Gausson vendimia 2011.

* **Capítulo V**

CONCLUSIONES

1. Se ha producido una mejora significativa de los suelos donde fueron incorporados los materiales enmendantes con respecto al suelo testigo o control, siendo esta más apreciable a partir del segundo año desde su aplicación.

2. Las enmiendas calizas han aportado al suelo calcio y magnesio de cambio, que han desplazado los iones de aluminio de las sedes de intercambio insolubilizándolos, estas bases de cambio también provocan un incremento del valor del pH del suelo.

3. Las enmiendas empleadas se han mostrado efectivas en la disminución de la fitotoxicidad debida al aluminio presente en los suelos ácidos con alto contenido de arcilla, siendo la enmienda espuma de azucarería la que ha tenido un efecto más rápido y eficaz, llegando a disminuir el porcentaje de saturación de aluminio a valores tolerables (< 20%).

4. Durante el periodo de estudio, no se ha apreciado una mejora significativa de los nutrientes analizados en el material vegetal.

5. La correlación entre los elementos nutritivos del suelo y su absorción por las plantas demuestra que no es principalmente dependiente de la concentración de estos en el suelo.

6. Se ha producido una mejora muy notable en el rendimiento de la producción en las plantas donde fueron incorporados los materiales enmendantes, llegando a ser superior al 20% en el tratamiento espuma de azucarería a partir del segundo año, y en el tratamiento dolomita a partir del tercer año.

7. Aunque no se han podido llegar a correlacionar los parámetros determinados en el suelo y en el material vegetal, con los parámetros de vino, se demuestra que los vinos obtenidos de las parcelas donde se realizó la incorporación de los materiales enmendantes han mejorado su composición fenólica, tanto en los compuestos individuales, como en el Índice de Polifenoles Totales, antocianos libres, taninos e índice de polimerización (índice de clorhídrico).

8. Las enmiendas aplicadas provocan una mejora en la composición fenólica de los vinos, que se traduce en una mayor estabilidad en el tiempo, una mayor capacidad para la crianza en barrica y un mantenimiento más prolongado en el tiempo de sus características organolépticas.

* **Capítulo VI**

BIBLIOGRAFÍA

Adams, F. (1984). Soil acidity and liming. *Agronomy*, 2nd ed., Madison, (Wisconsin, USA): American Society of Agronomy, Inc. Crop Science Society of America, Inc. Soil Science Society of America, Inc.

Aguado-Jolís Smolinski, I. (1973). Mapas provinciales de suelos. León. Madrid, (España): Ministerio de Agricultura, Dirección General de Agricultura.

Alfaro, M. y Bernier, R. (2008). Enmiendas calcáreas y estimación de dosis de aplicación, *Boletín INIA. Instituto de Investigaciones Agropecuarias*, (179). Osorno, (Chile): Ministerio de Agricultura.

Alloway, B. J. (2004). Zinc in soils and crop nutrition. International Zinc Association Brussels, (Belgium).

Alonso Herrero, E., Barretino Fraile, D., Celis Sánchez, J., Gallego Cortés, E., García Cortés, A., García González, M. E., De Godos de Francisco, M., Gutiérrez González, J. A., Herrero Cembranos, L., Laín Huerta, L., López Santiago, F., Martínez Plédel, B., Mulas de la Peña, J., Pena Álvarez, J. C., Penas Merino, A., Puente García, E. y Salgado Costas, J. M. (1995). Atlas del medio natural de la provincia de León. Madrid, (España): Instituto Tecnológico Geominero de España.

Amesz, J. (1993). 'The role of manganese in photosynthetic oxygen evolution', *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Reviews on Bioenergetics*, 726 (1), 1-12.

Anjos, J. T. y Rowell, D. L. (1987). 'The effect of lime on phosphorus adsorption and barley growth in three acid soils', *Plant and soil*, 103 (1), 75-82.

Avar, P., Nikfardjam, M. S., Kunsagi-Mate, S., Montsko, G., Szabo, Z., Boddi, K., Ohmacht, R. y Mark, L. (2007). 'Investigation of phenolic components of Hungarian wines', *International Journal of Molecular Sciences*, 8 (10).

Bakker, J., Picinelli, A. y Bridle, P. (1993). 'Model wine solutions: colour and composition changes during ageing', *Vitis*, 32 (2), 111-118.

Baligar, V. C., Fageria, N. K. y Elrashidi, M. A. (1998). 'Toxicity and nutrient constraints on root growth: Soil Environment and Root Growth', *HortScience*, 33 (6), 960-965.

Barker, A. V. y Pilbeam, D. J. (2007). Handbook of plant nutrition. Boca Ratón, (Florida, USA): CRC Press.

Bautista Ortín, A. B. (2006). 'Técnicas enológicas para la obtención de vinos de monastrell de alto contenido polifenólico'. Tesis Doctoral, Universidad de Murcia (España).

Bennett, W. F. (1993). 'Plant nutrient utilization and diagnostic plant symptoms', Nutrient deficiencies and toxicities in crop plants. Bennett WF (Ed.) St. Paul, (MN, USA): The APS Press, The American Phytopathological Society, 1-7.

Bergqvist, J., Dokoozlian, N. y Ebisuda, N. (2001). 'Sunlight exposure and temperature effects on berry growth and composition of Cabernet Sauvignon and Grenache in the Central San Joaquin Valley of California', *American Journal of Enology and Viticulture*, 52 (1), 1-7.

Bernier, R. y Alfaro, M. (2006). 'Acidez de los suelos y efectos del encalado', Boletín INIA-Instituto de Investigaciones Agropecuarias, (151). Osorno, (Chile): Ministerio de Agricultura.

Bernier Villarroel, R. (1999). 'Acidez de suelo', Curso de Capacitación para Operadores del Programa de Recuperación de Suelos Degradados INDAP, décima región, Osorno (Chile), Ago-Sep 1999.

Besnard, E., Chenu, C. y Robert, M. (2001). 'Influence of organic amendments on copper distribution among particle-size and density fractions in Champagne vineyard soils', *Environmental Pollution*, 112 (3), 329-337.

Bloom, A. J. Chapin, F. S. y Mooney, H. A. (1985). 'Resource limitation in plants; an economic analogy'. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 16, 363-392.

Bloomfield, D. G., Heatherbell, D. A. y Pour Nikfardjam, M. S. (2003). 'Effect of p-coumaric acid on the color in red wine', *Mitt. Klosterneuburg*, 53 (5-6), 195-198.

Bohn, H. L., McNeal, B. L. y O'Connor, G. A. (2001). Soil chemistry. 3rd Edition, New York, (USA): John Wiley & Sons.

Boulton, R. (2001). 'The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: a critical review', *American Journal of Enology and Viticulture*, 52 (2), 67-87.

Bouyoucos, G. J. (1962). 'Hydrometer method improved for making particle size analyses of soils', *Agronomy Journal*, 54, N° 5, 464 - 465.

Brady, N. C. y Weil, R. R. (2002). *The nature and properties of soils*. Upper Saddle River, (N. J., USA): Prentice-Hall Inc.

Brossaud, F., Cheynier, V. y Noble, A. C. (2001). 'Bitterness and astringency of grape and wine polyphenols', *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 7 (1), 33-39.

Burnell, J. N. (1988). 'The biochemistry of manganese in plants' en *Manganese in soils and plants*. Editores: Graham, R. D., Hannam, R. J., y Uren, N. C. Dordrecht: The Kluwer Academic Publishers, . 125-137.

Cacho, J., Fernández, P., Ferreira, V. y Castells, J. E. (1992). 'Evolution of five anthocyanidin-3-glucosides in the skin of the Tempranillo, Moristel and Garnacha grape varieties and influence of climatological variables', *American Journal of Enology and Viticulture*, 43 (3), 244-248.

Cacho, J. F. (2009). 'El roble, la bodega y la crianza del vino tinto', *Cuadernos de Aragón*, (41), 5-65.

Cakmak, I. R. y Engels, C. (1999). 'Role of mineral nutrients on photosynthesis and yield formation' en Rengel, Z., ed. *Mineral nutrition of crops: Fundamental mechanism and implications*, New York (USA): The Haworth Press, 141-168.

Calleja, A. (1978). 'La mineralización de muestras vegetales para el análisis por espectrofotometría y colorimetría', en *Anales de la Facultad de Veterinaria de León*, 24 , 175-177.

Campillo, R. y Sadzawka, A. (2006). 'La acidificación de los suelos. Origen y mecanismos involucrados', en *Manejo de los recursos naturales en el sistema de incentivos para la recuperación de suelos degradados de la Araucanía, Temuco, (Chile)*, 44-60.

Carew, A. L., Smith, P. A., Close, D. C., Curtin, C. y Damberg, R. G. (2013). 'Yeast effects on Pinot noir wine phenolics, colour and tannin composition', *Journal of agricultural and food chemistry*, 61 (41), 9892–9898.

Casanova, E. (1991). 'Introducción a la Ciencia del Suelo', Universidad central de Venezuela. Consejo de desarrollo científico y humanístico. Caracas (Venezuela).

Casassa, F., Sari, S., Avagnina, S. y Catania, C. (2008). 'Efecto del empleo de chips de roble y del tipo de tostado sobre la composición polifenólica y las características cromáticas y organolépticas de vinos cv. Merlot', *Viticultura/Enología profesional*, 116, 22-35.

Catania, C. D. y Avagnina del Monte, M. S. (2008). 'Implicancias organolépticas de los polifenoles del vino' en Curso superior de degustación de vinos, Mendoza, (Argentina): Ediciones INTA.

Chacón, J. L., García, E., Martínez, J., Romero, R. y Gómez, S. (2009). 'Impact of the vine water status on the berry and seed phenolic composition of 'Merlot' (*Vitis vinifera* L.) cultivated in a warm climate: Consequence for the style of wine', *Vitis*, 48 (1), 7-9.

Cheyrier, V., Moutounet, M. y Sarni-Manchado, P. (2003). 'Los compuestos polifenólicos' en Flancy, C., ed. *Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos*, 2ª ed., Madrid: Ed. AMV Ediciones y Mundi-Prensa, 114-136.

Cliff, M. A., King, M. C. y Schlosser, J. (2007). 'Anthocyanin, phenolic composition, colour measurement and sensory analysis of BC commercial red wines', *Food Research International*, 40 (1), 92-100.

Cochrane, T. T., Salinas, J. G. y Sánchez, P. A. (1980). 'An equation for liming acid mineral soils to compensate crop aluminium tolerance', *Tropical Agriculture*, 57 (2), 133-140.

Čoga, L., Slunjski, S., Herak Ćustić, M., Maslač, J., Petek, M., Ćosić, T. y Pavlović, I. (2009). 'Influence of Soil Reaction on Phosphorus, Potassium, Calcium and Magnesium Dynamics in Grapevine (*Vitis vinifera* L.)', *Agriculturae Conspectus Scientificus (ACS)*, 74 (1), 39-43.

Cohen, S. D., Tarara, J. M., Gambetta, G. A., Matthews, M. A. y Kennedy, J. A. (2012). 'Impact of diurnal temperature variation on grape berry development, proanthocyanidin accumulation, and the expression of flavonoid pathway genes', *Journal of Experimental Botany*, 63 (7), 2655-2665.

Cohen, S. D., Tarara, J. M. y Kennedy, J. A. (2008). 'Assessing the impact of temperature on grape phenolic metabolism', *Analytica Chimica Acta*, 621 (1), 57-67.

Comunidad Económica Europea. Diario Oficial de las Comunidades Europeas (1990). Reglamento CEE N° 2676/90 de la comisión de 17-9-90 por lo que se determinan los métodos oficiales de análisis comunitarios aplicables en el sector del vino.

Conde, C., Silva, P., Fontes, N., Dias, A. C. P., Tavares, R. M., Sousa, M. J., Agasse, A., Delrot, S. y Gero's, H. (2007). 'Biochemical changes throughout grape berry development and fruit and wine quality', *Food*, 1 (1), 1-22.

Conn, E. E. (1986). The shikimic acid pathway, Recent advances in phytochemistry. New York, (USA): Plenum Press.

Cortés, S., Río, S., Rodríguez, R., Soto, E. y Díaz, E. (2008). 'Estudio de similitud de Mouratón y Mencía', *La Semana vitivinícola*, (3232), 2182-2189.

Crippen, D. D. y Morrison, J. C. (1986). 'The effects of sun exposure on the compositional development of Cabernet Sauvignon berries', *American journal of enology and viticulture*, 37 (4), 235-242.

Darné, G. (1988). 'Evolution des diferentes anthocyanes des pellicules de Cabernet-Sauvignon au cours du developpement des baies', *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 22 (3), 225-231.

Darias Martín, J., Martín-Luis, B., Carrillo-López, M., Lamuela-Raventós, R., Díaz-Romero, C. y Boulton, R. (2002). 'Effect of caffeic acid on the color of red wine', *Journal of agricultural and food chemistry*, 50 (7), 2062-2067.

De Andrés de Prado, R., Yuste Rojas, M., Sort, X., Andrés Lacueva, C., Torres, M. y Lamuela Raventos, R. M. (2007). 'Effect of soil type on wines produced from *Vitis vinifera* L. cv. Grenache in commercial vineyards', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55 (3), 779-786.

De Toda Fernández, F. M. (2002). 'Viticultura de calidad: factores que afectan al contenido de compuestos fenólicos', Revista digital ACE (Associació Catalana d'Enòlegs), 21. <http://www.acenologia.com/>.

Delgado, R., Martín, P., del Álamo, M. y González, M. R. (2004). 'Changes in the phenolic composition of grape berries during ripening in relation to vineyard nitrogen and potassium fertilisation rates', *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84 (7), 623-630.

Demolón, A. (1965). 'Principios de agronomía'. Traducción de la 5a edición francesa por José Pérez Malla. Barcelona (España): Ediciones Omega.

Díaz-Plaza Martín-Lorente, E. M., Reyero Gómez, J. R., Pardo Mínguez, F. y Salinas Fernández, M. R. (2000). 'Aportación al estudio de la maduración de varias viníferas tintas cultivadas en la D.O. Jumilla', *Viticultura/Enología profesional*, 37-46.

Dibb, D. W. y Thompson, W. R. (1985). 'Interaction of potassium with other nutrients', *Potassium in agriculture*, 515-533.

Dick, W. A., Cheng, L. y Wang, P. (2000). 'Soil acid and alkaline phosphatase activity as pH adjustment indicators', *Soil Biology and Biochemistry*, 32 (13), 1915-1919.

Domínguez Vivancos, A. (1997). Tratado de fertilización, Tercera ed., Madrid (España): Mundi-Prensa.

Driscoll, C. T., Lawrence, G. B., Bulger, A. J., Butler, T. J., Cronan, C. S., Eagar, C., Lambert, K. F., Likens, G. E., Stoddard, J. L. y Weathers, K. C. (2001). 'Acidic deposition in the northeastern United States: sources and inputs, ecosystem effects, and management strategies', *BioScience*, 51 (3), 180-198.

Duffy, B. (2007). 'Zinc and plant disease' en Datnoff, L. E., Elmer, W. H., Huber, D. M., ed. Mineral nutrition and plant disease, St. Paul, (MN, USA): The American Phytopathological Society, 155-175.

Eckert, D. J. (1987). 'Soil test interpretations: basic cation saturation ratios and sufficiency levels' in Brown, J. R., ed. Soil testing: sampling, correlation, calibration, and interpretation, Madison, (WI, USA): 53-64.

Edmeades, D. C. (1982). 'Effects of lime on effective cation exchange capacity and exchangeable cations on a range of New Zealand soils', *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 25 (1), 27-33.

El-Kereamy, A.; Chervin, C.; Souquet, J.; Moutounet, M.; Monje, M.; Nepveu, F.; Mondies, H.; Ford, C.M.; Heeswijck, R.; Roustan, J. (2002). 'Ethanol triggers grape gene expression leading to anthocyanin accumulation during berry ripening'. *Plant Sci.*, 163, 449-454.

Epstein, E. y Bloom, A. J. (2005). Mineral nutrition of plants: Principles and perspectives, Sunderland, (Massachusetts, USA): Sinauer Associations, Inc. Publishers.

España. Ministerio de Agricultura, P. y A. (1993). Métodos oficiales de análisis, Madrid: Boletín Oficial del Estado.

España. Ministerio de Agricultura, P. y A. (1994). 'Orden de 11 de julio de 1994 por la que se actualizan los anexos I y II de la orden de 14 de junio de 1991, sobre productos fertilizantes y afines', 16289, 22544 - 22575.

España. Ministerio de Fomento (1911). 'La invasión filoxérica en España y estado en 1909 de la reconstitución del viñedo', Madrid (España): Imprenta de los hijos de M. G. Hernández.

España. Real Decreto 824/2005, de 8 de julio, sobre productos fertilizantes. Boletín Oficial del Estado, 19 de julio de 2005, núm. 171, 25592-25669.

Esteban, M. A., Villanueva, M. J. y Lissarrague, J. R. (2001). 'Effect of irrigation on changes in the anthocyanin composition of the skin of cv. Tempranillo (*Vitis vinifera* L.) grape berries during ripening'. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81 (4), 409-420.

Fageria, N. K. (1992). Maximizing crop yields, New York (USA): Marcel Dekker.

Fageria, N. K. (2001a). 'Effect of liming on upland rice, common bean, corn, and soybean production in cerrado soil', *Pesquisa Agropecuaria Brasileira*, 36 (11), 1419-1424.

Fageria, N. K. (2001b). 'Response of upland rice, dry bean, corn and soybean to base saturation in cerrado soil', *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 5(3), 416-424.

Fageria, N. K. (2002a). 'Influence of micronutrients on dry matter yield and interaction with other nutrients in annual crops', *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 37 (12), 1765-1772.

Fageria, N. K. (2002b). 'Nutrient management for sustainable dry bean production in the tropics', *Communications en Soil Science and Plant Analysis*, 33 (9-10), 1537-1575.

Fageria, N. K. (2009). *The use of nutrients in crop plants*. Boca Ratón (FL, USA): CRC Press Llc.

Fageria, N. K., Baligar, C. y Clark, R. B. (2002c). 'Micronutrients in crop production', *Advances in Agronomy*, 77, 185-268.

Fageria, N. K. y Baligar, V. C. (1997). 'Response of common bean, upland rice, corn, wheat, and soybean to soil fertility of an Oxisol', *Journal of Plant Nutrition*, 20 (10), 1279-1289.

Fageria, N. K., Baligar, V. C. y Jones, C. A. (2011). *Growth and mineral nutrition of field crops*, 3rd ed. Boca Ratón, FL(USA): Taylor & Francis US.

Fageria, N. K. y Gheyi, H. R. (1999). *Efficient crop production*, Campina Grande (Brazil): Universidade Federal do Parabia.

Fageria, N. K. y Stone, L. F. (2004). 'Yield of common bean in no-tillage system with application of lime and zinc', *Pesquisa Agropecuaria Brasileira*, 39 (1), 73-78.

Fageria, N. K., Wright, R. J. y Baligar, V. C. (1988). 'Rice cultivar evaluation for phosphorus use efficiency', *Plant and Soil*, 111 (1), 105-109.

Fanzone, M., Zamora, F., Jofré, V., Assof, M., Gómez Cordovés, C. y Peña Neira, Á. (2012). 'Phenolic characterisation of red wines from different grape varieties cultivated in Mendoza province (Argentina)', *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92 (3), 704-718.

Fernández Crespo, D. (1897). 'La invasión filoxérica en la provincia de Lugo: Cartilla vitícola. Cultivo de cepas americanas y europeo-americanas', Tip. de Antonio Villamaría, Lugo (España).

Ferrer, M. y González Neves, G. (2002). 'Resultados enológicos y productivos de la aplicación de diversas alternativas de raleo de racimos y distintas intensidades de poda invernal en *Vitis vinifera* L. cv. Tannat', *Agrociencia*, 6 (1), 53-62.

Feucht, W., Treutter, D., Bengsch, E. y Polster, J. (1999). 'Effects of Watersoluble Boron and Aluminium Compounds on the Synthesis of Flavanols in Grape Vine Callus', *Zeitschrift fur Natuforschung C* 54 (12), 942-945.

- Flanzy, C. (2003). *Enología: fundamentos científicos y tecnológicos*, Madrid , (España): AMV Ediciones.
- Follett, R. H., Murphy, L. S. y Donahue, R. L. (1981). *Fertilizers and soil amendments*, Englewoods Cliffs, NJ (USA): Prentice-Hall, Inc.
- Foy, C. D. (1984). Physiological effects of hydrogen, aluminum, and manganese toxicities in acid soil. *Soil acidity and liming*, 57-97.
- Fregoni, M. (1985). 'Exigences d'éléments nutritifs en viticulture', *Bulletin de l'OIV*, 58 (650 - 651), 416-434.
- Frostegård, Å., Bååth, E. y Tunlio, A. (1993). 'Shifts in the structure of soil microbial communities in limed forests as revealed by phospholipid fatty acid analysis', *Soil Biology and Biochemistry*, 25 (6), 723-730.
- Frémont, L. (2000). 'Biological effects of resveratrol', *Life Sciences*, 66 (8), 663-673.
- Fulcrand, H., Benabdeljalil, C., Rigaud, J., Cheynier, V. y Moutounet, M. (1998). 'A new class of wine pigments generated by reaction between pyruvic acid and grape anthocyanins', *Phytochemistry*, 47 (7), 1401-1407.
- Fulcrand, H., Dueñas, M., Salas, E. y Cheynier, V. (2006). 'Phenolic reactions during winemaking and aging', *American Journal of Enology and Viticulture*, 57 (3), 289-297.
- Fumagalli, F.; Rossoni, M.; Iriti, M.; Di Gennaro, A.; Faoro, F.; Borroni, E.; Borgo, M.; Scienza, A.; Sala, A. ; Folco, G. (2006). 'From field to health: A simple way to increase the nutraceutical content of grape as shown by NO-dependent vascular relaxation'. *J. Agric. Food Chem.*, 54, 5344–5349.
- García Álvarez, A. y Díaz Puente, F. J. (2012). 'Plan director para la restauración edafopaisajística y recuperación ambiental de los espacios degradados por la minería del carbón en la comarca de El Bierzo. I. Inventario, análisis y diagnóstico de la situación. 1.El medio físico. 1.3. Suelos', in *Jornadas científico-técnicas de Restauración Ecológica en áreas afectadas por la minería*. Ponferrada, (España), 35-37.
- Gawel, R. (1998). 'Red wine astringency: a review', *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 4, 74-95.

Gil, M. y Yuste, J. (2003b). 'Influencia del régimen hídrico en el rendimiento y en la maduración de la variedad Tempranillo cultivada en espaldera en el valle del Duero', en *Actas de "Horticultura N° 39. X Congreso Nacional de Ciencias Hortícolas"*, Pontevedra (España).

Glories, Y. (1984). 'La couleur des vins rouges. 2e Partie Mesure, origine et interpretation', *Connaissance Vigne Vin.*, 18, 253-271.

Glories, Y. (1986). 'Symposium sur le critères modernes de macération pour la production des vins blancs et rouges', Vignale Monferrato, (Italy).

Gómez Miguel, V. (2011). 'Influencia del suelo en la calidad de los vinos' en "*Atlas das castas da Península Ibérica*", Lisboa (Portugal): Ed. Dinalivro.

González Fernández, P., Ordóñez Fernández, R., Espejo Serrano, R., Y Peregrini Alonso, F. (2003). Cambios en el pH del perfil de un suelo ácido cultivado y enmendado con diversos materiales para incrementar su fertilidad. *Estudios de la Zona no Saturada del suelo*, 6, 373-378.

González Fernández, P., Ordóñez Fernández, R., Espejo Serrano, R., y Peregrini Alonso, F. (2005). Efectos a medio plazo de la espuma de azucarería, caliza magnesiana y yeso sobre las bases intercambiables y el aluminio en el perfil de un suelo ácido. *Estudios de la Zona No Saturada del Suelo*, 7, 185-189.

González Neves, G., Balado, J., Barreiro, L., Bochicchio, R., Gatto, G., Gil, G., Tessore, A. y Ferrer, M. (2003b). 'Efecto de algunas prácticas de manejo del viñedo y de la vinificación en la composición fenólica y el color de los vinos tintos', en *X Congresso Brasileiro de Viticultura e Enologia*. Bento Goncalves, (Brasil), 43-54.

González Neves, G., Barreiro, L., Gil, G., Charamelo, D., Balado, J., Bochicchio, R., Gatto, G. y Tessore, A. (2007). 'Extracción de polifenoles durante la maceración, en la vinificación en tinto clásica', *Enología*, 4, 1-12.

González Neves, G. y Ferrer, M. (2008). 'Efectos del sistema de conducción y del raleo de racimos en la composición de uvas Merlot', *Agrociencia*, 12 (2), 10-18.

González Neves, G., Ferrer, M., Carbonneau, A. y Moutounet, M. (2003a). 'Adaptación de la vinificación en tinto en función del potencial polifenólico de las uvas. Experiencias realizadas en la vendimia 2001', *Agrociencia*, VII (1), 59-67.

González San José, M. L. (2005). 'Transferencia de color de la uva al vino', Revista digital ACE (Associació Catalana d'Enòlegs), 61. <http://www.acenologia.com/>.

Guerra, M. T., Moreno, D., Gamero, E., Manzano, R., Mancha, L., Vidal-Aragón, M. C., Prieto, M. H. y Valdés, M. E. (2008). 'Estudio de la maduración tecnológica y fenólica del cultivar Tempranillo en dos campañas de climatología anómala (2003 y 2007) en dos zonas vitícolas de Extremadura', en VI Foro Mundial del Vino, La Rioja (Logroño, España).

Guerrero, R. F., Liázid, A., Palma, M., Puertas, B., Gonzalez Barrio, R., Gil Izquierdo, Á., García Barroso, C. y Cantos-Villar, E. (2009). 'Phenolic characterisation of red grapes autochthonous to Andalusia', *Food Chemistry*, 112 (4), 949-955.

Gupta, U. C. (1979). 'Boron nutrition of crops', *Adv. Agron.*, 31, 273-307.

Halsted, M. y Lynch, J. (1996). 'Phosphorus responses of C3 and C4 species', *Journal of Experimental Botany*, 47 (4), 497-505.

Haselgrove, L., Botting, D., van Heeswijck, R., Høj, P. B., Dry, P. R., Ford, C. y Land, P. G. I. (2000). 'Canopy microclimate and berry composition: The effect of bunch exposure on the phenolic composition of *Vitis vinifera* L. cv. Shiraz grape berries', *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 6 (2), 141-149.

Haynes, R. J. (1982). 'Effects of liming on phosphate availability in acid soils', *Plant and soil*, 68 (3), 289-308.

Herderich, M. J. y Smith, P. A. (2005). 'Analysis of grape and wine tannins: methods, applications and challenges', *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 11, 205-214.

Hermosín Gutiérrez, I. (2007a). 'Copigmentación y piranoantocianos. El papel de los flavonoles y los ácidos hidroxicinámicos en el color del vino tinto', Revista digital ACE (Associació Catalana d'Enòlegs), 81. <http://www.acenologia.com/>.

Hidalgo Togores, J. (2006). La calidad del vino desde el viñedo, Madrid, (España): Mundi-Prensa Libros.

Himelrick, D. G. (1991). 'Growth and nutritional responses of nine grape cultivars to low soil pH', *HortScience*, 26 (3), 269-271.

Hodgson, J. F., Lindsay, W. L. y Trierweiler, J. F. (1966). 'Micronutrient cation complexing in soil solution: II. Complexing of zinc and copper in displaced solution from calcareous soils', *Soil Science Society of America Journal*, 30 (6), 723-726.

Hu, H. y Brown, P. H. (1994). 'Localization of boron in cell walls of squash and tobacco and its association with pectin (evidence for a structural role of boron in the cell wall)', *Plant Physiology*, 105 (2), 681-689.

Huber, D. M. y Arny, D. C. (1985). 'Interactions of potassium with plant disease', *Potassium in agriculture*, 467-488.

Huetz de Lemps, A. (1967). *Vignobles et vins du Nord-Ouest de l'Espagne*, Institut de Géographie. Faculté des Lettres, Bordeaux (France): Belleneff.

Ibacache, G. y Sierra, C. (2009). 'Influence of rootstocks on nitrogen, phosphorus and potassium content in petioles of four table grape varieties', *Chilean Journal of Agricultural Research*, 69 (4), 503-508.

Íñiguez, M., Ortega, A. P., Rosales, A., Ayala, R. y Puras, P. (1995). 'Estudio del color de los vinos tintos de la D.O.C. Rioja.' en *Zubía Monográfico*, Logroño, (España): 167-186.

Jackson, R. S. (2008). *Wine science: principles and applications*, 3rd edition. Burlington, (MA, USA): Academic Press.

Jacobson, J. L. (2006). *Introduction to wine laboratory practices and procedures*, New York, (USA): Springer.

Jiang, B. A. O., Zhang, Z. W. E. N. y Zhang, X. Z. (2011). 'Influence of Terrain on Phenolic Compounds and Antioxidant Activities of Cabernet Sauvignon wines in Loess Plateau Region of China', *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 33 (6), 900.

Joutei, K. A., Glories, Y. y Mercier, M. (1994). 'Localization of tannins in grape berry skins', *Vitis*, 33 (3), 133-138.

Kamprath, E. J. (1970). 'Exchangeable aluminium as a criteria for liming leached mineral soils', *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 34, 252-254.

Kass, D. C. L. (1996). *Fertilidad de suelos*. San José, (Costa Rica): EUNED.

Kirchhof, G., Blackwell, J. y Smart, R. E. (1991). 'Growth of vineyard roots into segmentally ameliorated acidic subsols' in *Plant and soil*, Netherland: Kluwer Academic Publishers, 121 - 126.

Kliewer, W. M. (1991). *Methods for determining the nitrogen status of vineyards*, translated by *American Society for Enology and Viticulture, ASEV*, 133-147.

Klug, A. y Rhodes, D. (1987). 'Zinc fingers': a novel protein motif for nucleic acid recognition', *Trends in Biochemical Sciences*, 12, 464-469.

Kontkanen, D., Reynolds, A. G., Cliff, M. A. y King, M. (2005). 'Canadian terroir: sensory characterization of Bordeaux-style red wine varieties in the Niagara Peninsula', *Food Research International*, 38 (4), 417-425.

Kriedemann, P. E., Graham, R. D. y Wiskich, J. T. (1985). 'Photosynthetic dysfunction and in vivo changes in chlorophyll a fluorescence from manganese-deficient wheat leaves', *Crop and Pasture Science*, 36 (2), 157-169.

Lambert, J., Anderson, M. y Wolpert, J. (2008). 'Vineyard nutrient needs vary with rootstocks and soils', *California agriculture*, 62 (4), 202-207.

Langcake, P. (1981). 'Disease resistance of *Vitis* spp. and the production of the stress metabolites resveratrol, epsilon-viniferina, alpha-viniferina and pterostilbeno', *Physiological Plant Pathology*, 18, 213-226.

Langcake, P. y Pryce, R. J. (1976). 'The production of resveratrol by *Vitis vinifera* and others members of the Vitaceae as a response to infection or onjury', *Physiological Plant Pathology*, 9, 77-86.

Lanyon, D. M., Cass, A. y Hansen, D. (2004). *The effect of soil properties on vine performance*. Commonwealth Scientific & Industrial Research Organisation. Land and Water Technical Report No. 34/04.

Lexmond, T. M. y Vorm, P. D. J. (1981). 'The effect of pH on copper toxicity to hydroponically grown maize', *Netherlands Journal of Agricultural Science*, 29.

Li, Z., Pan, Q., Jin, Z., Mu, L. y Duan, C. (2011). 'Comparison on phenolic compounds in *Vitis vinifera* cv. Cabernet Sauvignon wines from five wine-growing regions in China', *Food Chemistry*, 125 (1), 77-83.

Lin, C. y Coleman, M. T. (1960). 'The measurement of exchangeable aluminium in soils', *Soil Science Society American of Proceedings*, 444-446.

Lindsay, W. L. (1979). *Chemical equilibrium in soils*, New York (USA): John Wiley & Sons.

Lindsay, W. L. y Norvell, W. A. (1978). 'Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper.', *Soil Science Society American Journal*, 42, 421- 428.

Little, I. (1964). 'The determination of exchangeable aluminium in soils', *Australian Journal of Soil Research*, 2, 76-82.

Martínez, M. C., Pérez, J. E., Santiago, J. L., Boso, S., Vilanova, M. y Rego, F. (2005). Referencias históricas y características ampelográficas de las principales variedades de vid cultivadas en Valdeorras, Deputación Provincial de Ourense.

Mengel, K., Kosegarten, H., Kirkby, E. A. y Appel, T. (2001). *Principles of plant nutrition*, Springer.

Millán, G., Vázquez, M., Terminiello, A., y Santos Sbuscio, D. (2010). Efecto de las enmiendas básicas sobre el complejo de cambio en algunos suelos ácidos de la Región Pampeana. *Ciencia del suelo*, 28 (2), 131-140.

Mocquot, B., Vangronsveld, J., Clijsters, H. y Mench, M. (1996). 'Copper toxicity in young maize (*Zea mays* L.) plants: effects on growth, mineral and chlorophyll contents, and enzyme activities', *Plant and Soil*, 182 (2), 287-300.

Monagas, M., Bartolomé, B. y Gómez-Cordovés, C. (2005). 'Updated knowledge about the presence of phenolic compounds in wine', *Critical reviews in food science and nutrition*, 45 (2), 85-118.

Morata, A., González, C. y Suárez-Lepe, J. A. (2007). 'Formation of vinylphenolic pyranoanthocyanins by selected yeasts fermenting red grape musts supplemented with hydroxycinnamic acids', *International Journal of Food Microbiology*, 116 (1), 144-152.

Nicholas, K. A., Matthews, M. A., Lobell, D. B., Willits, N. H. y Field, C. B. (2011). 'Effect of vineyard-scale climate variability on Pinot noir phenolic composition', *Agricultural and Forest Meteorology*, 151 (12), 1556-1567.

Nóvoa Muñoz, J. C., Queijeiro, J. M. G., Blanco Ward, D., Álvarez Olleros, C., Martínez Cortizas, A. y García Rodeja, E. (2007). 'Total copper content and its distribution in acid vineyards soils developed from granitic rocks', *Science of the total environment*, 378 (1), 23-27.

Olego, M. A., Garzón, J. E., Rubio, J. J., García, V. M., Álvarez, J. M. y Quiroga, M. J. (Junio 2012). 'Aplicación de dos enmiendas calizas en suelos ácidos dedicados al cultivo de la variedad Mencía', *Vida Rural*, 52-60.

Olsen, S. R., Cole, C. V. y Watanabe, F. S. (1954). Stimulation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate, Washington, (USA): USDA.

Ortega, T., De La Hera, E., Carretero, M. E., Gomez-Serranillos, P., Naval, M. V., Villar, A. M., Prodanov, M., Vacas, V., Arroyo, T., Hernandez, T. y Estrella, I. (2008). 'Influence of grape variety and their phenolic composition on vasorelaxing activity of young red wines', *European Food Research and Technology*, 227 (6), 1641-1650.

Ouzounidou, G., Čiamporová, M., Moustakas, M. y Karataglis, S. (1995) 'Responses of maize plants to copper stress - I. Growth, mineral content and ultrastructure of roots', *Environmental and Experimental Botany*, 35 (2), 167-176.

Paladino, S., Genovart, J., Nazralla, J., Sánchez, M. L., Vila, H. y Maza, M. (2008). 'Oxidación de los vinos tintos: influencia del pH', *Revista de la Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo (Argentina)*, 40 (2), 105-112.

Parat, C., Chaussod, R., Leveque, J., Dousset, S. y Andreux, F. (2002). 'The relationship between copper accumulated in vineyard calcareous soils and soil organic matter and iron', *European Journal of Soil Science*, 53 (4), 663-670.

Peech, M., Alexander, L. T., Dean, L. A. y Reed, J. F. (1947). 'Methods of soil analysis for soil fertility investigations', 757(25). USDA.

Peña Neira, A. (2006a). 'El color de los vinos (II parte)', *Vendimia*, 24-26.

Peña Neira, A. (2006b). 'En la calidad de uvas y vino los taninos y su importancia', *Vendimia*, 18-20.

Peña Neira, A., Caceres, A. and Pastenes, C. (2007). 'Low molecular weight phenolic and anthocyanin composition of grape skins from cv. syrah (*Vitis vinifera* L.) in the maipo valley (Chile): Effect of clusters thinning and vineyard yield', *Food Science and Technology International*, 13(2), 153-158.

Peñín, J. y Díez, R. (1997). *Cepas del mundo*, Madrid, (España): Pi & Erre.

Pérez Magariño, S., Ortega Heras, M. y Cano Mozo, E. (2008). 'Optimization of a Solid-Phase Extraction Method Using Copolymer Sorbents for Isolation of Phenolic Compounds in Red Wines and Quantification by HPLC', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (24), 11560-11570.

Pérez Lamela, C., García Falcón, M. S., Simal Gándara, J. y Orriols Fernández, I. (2007). 'Influence of grape variety, vine system and enological treatments on the colour stability of young red wines', *Food Chemistry*, 101 (2), 601-606.

Pérez Prieto, J. L., de la Hera Orts, M. L., López Roca, J. M., Fernández Fernández, J. I. y Gómez Plaza, E. (2003). 'Oak matured wines: influence of the characteristics of the barrel on wine colour and sensory characteristics', *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83, 445-450.

Pinilla Quezada, H. (2001). 'Acidez de los suelos y enmiendas calcáreas en Cero Labranza', en Seminario Cero Labranza: tecnología del futuro, Chiloé, (Chile): Austral Consultores.

Piretti, M. V., Serrazanetti, G. P., & Pistori, R. (1980). 'Influence of seasonal behaviour on the polyphenolic constituents of *Vitis vinifera* grape'. *Ann. Chim*, 70, 615-624.

Pirie, A. J. G. y Mullins, M. G. (1980). 'Concentration of phenolics in the skin of grape berries during fruit development and ripening', *American Journal of Enology and Viticulture*, 31 (1), 34-36.

Porta Casanellas, J., López-Acevedo, M. y Roquero de Laburu, C. (1999). *Edafología para la agricultura y el medio ambiente*, Madrid, (España): Mundi Prensa.

Porta Casanellas, J. (1982). *Técnicas y experimentos en edafología*, Lleida, (España): Universitat de Lleida.

Puissant, A. y Lèon, H. (1967). 'La matière colorante des grains de raisins de certains cépages cultivés en Anjou en 1965', *Ann. Technol. Agric*, 16 (3), 217-225.

Ramírez Estévez, G., Reguera de Castro, J. M., (1995). 'Atlas del territorio de Castilla y León' Madrid (España): Junta de Castilla y León, Dirección General de Urbanismo y Calidad Ambiental. Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio.

Rankine, B. C., Fornachon, J. C. M., Boehm, E. W. y Cellier, K. M. (1971). 'Influence of grape variety, climate and soil on grape composition and on the composition and quality of table wines', *Vitis*, 10, 33-50.

Rengel, Z. (2003). Handbook of soil acidity. New York, (USA): CRC Press.

Revilla, I. y González-SanJosé, M. L. (2003). 'Compositional changes during the storage of red wines treated with pectolytic enzymes: low molecular-weight phenols and flavan-3-ol derivative levels', *Food Chemistry*, 80 (2), 205-214.

Revilla, I., Pérez-Magariño, S., Gonzalez-SanJose, M. L. y Beltran, S. (1999). 'Identification of anthocyanin derivatives in grape skin extracts and red wines by liquid chromatography with diode array and mass spectrometric detection', *Journal of Chromatography A*, 847 (1-2), 83-90.

Ribéreau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Donèche, B. y Lonvaud, A. (2006a). Handbook of Enology. The microbiology of wine and vinifications, 2nd ed., West Sussex, (England): John Wiley & Sons Ltd.

Ribéreau-Gayon, P. y Glories, Y. (1987). Phenolics in grapes and wines, traducido por Lee, T., Adelaide, Australia: Australian Industrial Publishers, 247-256.

Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. y Dubourdieu, D. (2006b). Handbook of enology. The chemistry of wine, Stabilization and treatments, Southern Gate, (Chichester, England): John Wiley.

Ricardo da Silva, J. M., Rigaud, J., Cheynier, V., Cheminat, A. y Moutounet, M. (1991). 'Procyanidin dimers and trimers from grape seeds', *Phytochemistry*, 30 (4), 1259-1264.

Rice, T. J. (1999). 'Liming of vineyard soils', Soil Science Department, California (USA): Polytechnic State University, San Luis Obispo, CA.

Robinson, J. B. (2005). Critical plant tissue values and application of nutritional standards for practical use in vineyards. En Proceedings of the Soil Environment and Vine Mineral Nutrition Symposium. LP Christensen and DR Smart (eds.), 61-68.

Rodríguez Montealegre, R., Romero Peces, R., Chacón Vozmediano, J. L., Martínez Gascuña, J. y García Romero, E. (2006). 'Phenolic compounds in skins and seeds of ten grape *Vitis vinifera* varieties grown in a warm climate', *Journal of Food Composition and Analysis*, 19 (6-7), 687-693.

Rojas-Lara, B. A. y Morrison, J. C. (1989). 'Differential effects of shading fruit or foliage on the development and composition of grape berries', *Vitis*, 28 (199-208), 27-63.

Römheld, V., & Marschner, H. (1991). Function of micronutrients in plants. *Micronutrients in agriculture*, 2, 297-328.

Ruiz Hernández, M., ed. (2002). La crianza del vino tinto desde la perspectiva vitícola, 1ª ed., Haro, La Rioja, (España): S.A. Mundi-Prensa Libros.

Saint-Cricq de Gaulejac, N., Vivas, N. y Glories, Y. (1998). 'Maturité phénolique : définition et contrôle', *Revue française d'oenologie*, 173, 22-25.

Saint-Cricq de Gaulejac, N., Vivas, N. y Glories, Y. (1999a). 'Maduración fenólica de las uvas tintas. Relación con la calidad de los vinos. Comparación entre los vidueños merlot y tempranillo (I)', *La semana vitivinícola*, 1047-1051.

Saint-Cricq de Gaulejac, N., Vivas, N. y Glories, Y. (1999b). 'Maduración fenólica de las uvas tintas. Relación con la calidad de los vinos. Comparación entre los vidueños merlot y tempranillo (II)', *La semana vitivinícola*, 1126-1136.

Salazar, D. M. y López, I. (2006). Ampelografía básica de cultivares enológicos tintos, Valencia, (España): UPV.

Sánchez, J. V. (2007). 'Fertilidad del suelo y nutrición mineral de las plantas. Conceptos básicos', 3ª ed., Milán, (Italia): FERTITEC, S.A.

Sandermann, G. y Boger, P. (1983). The enzymatological function of heavy metals and their role in the electron transfer processes of plants, *Encyclopedia of plant physiology*, Berlin (Germany): Springer-Verlag: Lauchli, A., Bicleski, R. L.

Saña Vilaseca, J., Moré-Ramos, J. C. y Cohí-Ramón, A. (1996). 'La gestión de la fertilidad de los suelos', Madrid (España): Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación.

SIAR (2012). 'Sistema de Información Agroclimática para el Regadío', <http://www.magrama.gob.es/siar/>.

Sims, C. A. y Morris, J. R. (1984). 'Effects of pH, sulfur dioxide, storage time, and temperature on the color and stability of red muscadine grape wine', *American journal of enology and viticulture*, 35 (1), 35-39.

Shkolnik, M. Y. (1984). Trace elements in plants. Amsterdam (Netherlands): Elsevier.

Smart, R. E., Smith, S. M. y Winchester, R. V. (1988). 'Light quality and quantity effects on fruit ripening for Cabernet Sauvignon', *American journal of enology and viticulture*, 39 (3), 250-258.

Soil Science Society of America (1987). Glossary of soils science term. Madison, (Wisconsin, USA): American Society of Agronomy.

Sousa, D. M. G. y Lobato, E. (1996). 'Soil amendment and fertilization for soybean growth in cerrado soils', en DF: EMBRAPA-CPAC, Brasilia (Brasil).

Sparrow, D. H. y Graham, R. D. (1988). 'Susceptibility of zinc-deficient wheat plants to colonization by *Fusarium graminearum* Schw. Group 1', *Plant and soil*, 112 (2), 261-266.

Sternad Lemut, M., Trost, K., Sivilotti, P. y Vrhovsek, U. (2011). 'Pinot Noir grape colour related phenolics as affected by leaf removal treatments in the Vipava Valley', *Journal of Food Composition and Analysis*, 24 (6), 777-784.

Sudraud, P. (1958). 'Interprétation des courbes d'absorption des vins rouges', *Annales de Technologie Agraire*, 7, 203-208.

Tardaguila, J., Failla, O. y Porro, D. (1992). 'Necesidades nutritivas de la vid. Utilización del análisis foliar para su determinación', *Vitivinicultura*, 41-45.

Tiller, K. G. (1968). 'Stability of Hectorite in Weakly Acidic Solutions', *Clay Minerals*, 7 (3), 245-259.

Tisdale, S. L., Nelson, W. L. and Beaton, J. D. (1985). Soil fertility and fertilizers, New York (USA): Collier Macmillan Publishers.

Urbano, P., Salvo, M., Espejo, R. y Vidal, M. (1998). 'Utilización agrícola de las espumas de azucarería', *Vida Rural*, 29-31.

Urbano, P. (2002). Fitotecnia. Ingeniería de la producción vegetal. Madrid (España): Ediciones Mundi-Prensa.

Valls, J., Lampreave, M., Nadal, M. y Arola, L. (2000), 'Importancia de los compuestos fenólicos en la calidad de los vinos tintos de crianza', *Alimentación, equipos y tecnología*, 19 (2), 119-124.

Van Breemen, N., Mulder, J. y Driscoll, C. T. (1983). 'Acidification and alkalization of soils', *Plant and soil*, 75, 283-308.

Van Leeuwen, C., Friant, P., Choné, X., Tregouat, O., Koundouras, S. y Dubourdieu, D. (2004). 'Influence of Climate, Soil, and Cultivar on Terroir', *American Journal of Enology and Viticulture*, 55 (3), 207-217.

Vidal, M., Garzón, E., García, V. y Villa, E. (2006). 'Differentiating the amending effects of calcareous materials applied to acid soils by use optimal scaling procedures', *Agrochimica*, L -N. 3-4, 132-147.

Villa Bermejo, J. E. (2005). Incidencia de la aplicación de espumas de azucarería y otras enmiendas calizas sobre la producción de biomasa: Mejora a corto plazo de los condicionantes agronómicos de los suelos ácidos de raña del norte de León. Tesis Doctoral, ETSI Agraria. Universidad de León (España).

Villalbí, I. y Vidal, M. (1988). 'Análisis de suelos y foliares: interpretación y fertilización', Monografías de la obra agrícola de la fundación Caja de Pensiones, Barcelona (España).

Vivas de Gaulejac, N., Nonier, M. F., Guerra, C. y Vivas, N. (2001). 'Anthocyanin in grape skins during maturation of *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet sauvignon on and Merlot noir from different Bordeaux terroirs', *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 35 (3), 149-156.

Vivas, N. (1998). 'Los fenómenos de la óxido-reducción durante el envejecimiento de los vinos en barricas', en IV Congreso Nacional de Enólogos, Valladolid (España).

Walkley, A. y Black, I. A. (1934). 'An Examination of the Degtjareff Method for Determining Soil Organic Matter, and A Proposed Modification of the Chromic Acid Titration Method', *Soil Science*, 37 (1), 29-38.

Watson, B. (2003). 'Evaluation of winegrape maturity' in Hellman, ed. Oregon viticulture, Corvallis (USA): Oregon State University Press, 235-245.

Weston, L. A. (2005). Grape and wine tannins and phenolics, their roles in flavor, quality and human health, 6-15.

White, R. (2009). Understanding vineyard soils, Oxford University Press, USA.

Wolpert, J. A. y Anderson, J. M. (2007). Rootstock influence on grapevine nutrition: minimizing nutrient losses to the environment, *Proceedings of the California Plant and Soil Conference*, february, 77-83.

Wood, C. W. (1998). 'Agricultural phosphorus and water quality: An overview', Soil Testing for Phosphorus: Environmental Uses and Implications. S Coop Ext Series Bull, (389), 5-12.

Wooldridge, J., Louw, P. y Conradie, W. (2010b). 'Effects of Rootstock on Grapevine Performance, Petiole and Must Composition, and Overall Wine Score of Vitis vinifera cv. Chardonnay and Pinot noir', *South African Journal for Enology & Viticulture*, 31 (1), 45.

WRB, I. G. d. t. (2007). Base referencial mundial del recurso suelo, Informes sobre Recursos Mundiales de Suelos N° 103, Roma (Italia): FAO, SICS, ISRIC.

Zamora, F., (2003). Elaboración y crianza del vino tinto: aspectos científicos y prácticos. Madrid, (España): Ediciones Mundi-Prensa.

Zamora, F. (2007). 'Influencia de la crianza en barrica y de la microoxigenación sobre la estabilidad de la materia colorante del vino y sobre su astringencia', *Revista Enología*, 1-13.

Zapata, R. D. (2004). Química de la acidez del suelo, Cali (Colombia): Cargraphics.

Zsófi, Z., Barócsi, Z., Balga, I., Szúcs, E., Várady, G. y Borbála, B. (2009-2010). 'Terroir aspects of harvest timing in a cool climate wine region: Physiology, berry skin phenolic composition and wine quality', *Quaderni di Scienze Viticole ed Enologiche*, 31.

Zufferey, V. y Maigre, D. (2008). 'Vineyard age. II. Influence on grape and wine quality', *Revue suisse de viticulture, arboriculture, horticulture*, 40.

* Anexo I

RESULTADOS DE SUELOS

A.1. Resultados de los análisis de suelos.**Tabla A1.** Resultados promedio suelos horizonte A.

HORIZ.	AÑO	MUESTREO	TRATAM.	pH (1:2,5)H ₂ O	pH (1:2,5)KCl	pHH ₂ O - pHKCl	C.E. (dS . m ⁻¹)	% M.O.	NH ⁴⁺ (mg . kg ⁻¹)
A	2008	Inicial		5,04	3,91	1,13	0,0444	2,04	
A	2009	1	T	5,01	3,94	1,07	0,044	2,14	1,08
			E	5,50	4,32	1,18	0,045	2,15	0,71
			D	5,02	4,00	1,01	0,044	2,18	0,46
		2	T	5,02	4,13	0,89	0,037	2,18	4,01
			E	5,39	4,37	1,02	0,044	2,06	3,08
			D	5,09	4,29	0,80	0,040	1,82	3,74
		3	T	4,85	4,05	0,80	0,048	2,24	3,53
			E	5,24	4,34	0,90	0,052	1,86	4,44
			D	4,93	4,09	0,84	0,054	1,86	4,59
		4	T	4,77	3,86	0,91	0,060	1,76	2,38
			E	5,10	4,10	1,00	0,070	1,74	1,86
			D	4,80	3,90	0,90	0,064	1,56	3,24
		5	T	5,09	4,02	1,07	0,051	1,02	2,00
			E	5,64	4,43	1,20	0,057	1,47	2,02
			D	5,14	4,05	1,10	0,059	1,29	1,45
A	2010	6	T	4,88	4,01	0,86	0,053	2,21	2,23
			E	5,36	4,47	0,89	0,046	2,12	3,45
			D	5,13	4,13	1,00	0,048	1,86	2,96
		7	T	4,97	3,87	1,10	0,044	2,00	0,36
			E	5,78	4,35	1,03	0,069	2,14	0,59
			D	5,48	4,26	1,22	0,058	2,07	0,23
		8	T	4,72	3,88	0,84	0,043	2,05	0,75
			E	5,31	4,21	1,09	0,044	1,53	1,92
			D	5,05	4,14	0,91	0,038	1,87	1,13
		9	T	4,85	3,82	1,03	0,039	1,89	0,30
			E	5,25	4,18	1,06	0,038	1,88	1,23
			D	5,17	4,02	1,15	0,045	1,76	0,30
		10	T	4,70	3,92	0,78	0,047	1,73	0,77
			E	5,19	4,32	0,87	0,043	1,50	0,87
			D	5,09	4,14	0,95	0,033	1,50	0,96
A	2011	11	T	4,75	3,87	0,88	0,058	1,72	0,96
			E	5,22	4,18	1,04	0,040	1,43	1,18
			D	4,92	3,99	0,93	0,043	1,65	2,58
		12	T	4,79	4,00	0,79	0,053	1,53	0,51
			E	5,12	4,25	0,87	0,048	1,46	0,93
			D	4,97	4,15	0,82	0,051	1,77	1,00
		13	T	4,89	3,90	0,99	0,040	2,07	2,32
			E	5,13	4,12	1,00	0,043	1,91	2,50
			D	5,01	4,00	1,01	0,040	2,04	2,34
		14	T	4,72	3,82	0,90	0,042	1,86	1,62
			E	5,57	4,36	1,21	0,047	1,62	1,60
			D	5,08	4,05	1,03	0,039	1,79	2,61
		15	T	5,02	4,07	0,95	0,061	1,88	1,03
			E	5,09	4,20	0,90	0,046	1,67	1,37
			D	5,18	4,12	1,06	0,048	1,75	0,83

Tabla A1. Resultados promedio suelos horizonte A continuación.

HORIZ.	AÑO	MUESTREO	TRATAM.	NO ³⁻ (mg . kg ⁻¹)	P (mg . kg ⁻¹)	Ca ²⁺ (cmol(+) . kg ⁻¹)	Mg ²⁺ (cmol(+) . kg ⁻¹)	K ⁺ (cmol(+) . kg ⁻¹)	Fe (mg . kg ⁻¹)
A	2008	Inicial			9,73	1,81	0,52	0,20	117,55
A	2009	1	T	16,84	10,23	1,95	0,52	0,22	127,31
			E	19,90	7,30	3,22	0,91	0,19	124,97
			D	18,20	10,23	1,99	0,60	0,13	128,92
		2	T	9,51	7,97	1,40	0,33	0,16	82,66
			E	12,82	6,13	2,19	0,71	0,19	83,54
			D	9,63	10,27	1,27	0,39	0,12	80,90
		3	T	10,93	8,30	1,09	0,44	0,21	89,80
			E	8,51	5,63	1,77	0,74	0,19	84,81
			D	8,24	7,53	1,08	0,58	0,20	89,22
		4	T	6,17	6,53	1,28	0,42	0,17	80,39
			E	6,08	7,60	1,79	0,71	0,25	79,43
			D	4,54	6,43	1,21	0,43	0,17	81,18
		5	T	2,42	3,77	0,83	0,27	0,11	60,77
			E	1,64	3,33	1,82	0,79	0,16	66,81
			D	2,49	4,17	0,88	0,25	0,12	64,14
A	2010	6	T	12,88	9,57	2,27	0,65	0,19	87,79
			E	16,04	5,70	3,22	1,39	0,18	86,55
			D	12,01	6,07	2,32	0,91	0,14	82,51
		7	T	17,29	9,00	1,58	0,47	0,20	80,89
			E	13,01	6,57	2,70	1,05	0,21	82,30
			D	12,53	8,20	2,19	1,02	0,15	81,14
		8	T	15,03	7,93	1,03	0,47	0,17	82,12
			E	10,01	5,10	1,92	1,17	0,14	78,30
			D	11,83	5,73	1,36	0,99	0,13	78,03
		9	T	11,03	8,53	0,97	0,35	0,09	86,23
			E	11,41	6,33	1,88	0,66	0,12	82,21
			D	10,71	6,40	1,22	0,53	0,11	81,93
10	T	16,40	5,83	0,73	0,32	0,15	76,34		
	E	15,09	4,53	1,57	0,59	0,11	68,11		
	D	17,97	4,87	0,91	0,55	0,09	74,05		
A	2011	11	T	15,59	9,67	0,93	0,44	0,22	82,15
			E	14,23	6,53	2,06	0,95	0,21	82,07
			D	20,62	10,47	0,97	0,80	0,24	82,17
		12	T	12,40	7,77	1,20	0,44	0,13	95,47
			E	14,84	6,03	2,18	0,80	0,16	93,39
			D	14,94	7,10	1,48	0,72	0,13	93,22
		13	T	24,02	10,77	0,99	0,65	0,31	91,20
			E	24,78	10,13	2,02	0,89	0,25	83,35
			D	17,80	7,63	1,36	0,90	0,21	94,54
		14	T	12,27	8,40	0,95	0,27	0,20	87,56
			E	12,70	4,60	2,77	0,72	0,22	86,17
			D	11,29	6,03	2,45	0,84	0,16	85,90
		15	T	23,08	7,33	1,24	0,60	0,24	91,82
			E	18,35	8,40	1,51	0,57	0,21	93,69
			D	18,88	10,13	1,35	0,86	0,18	93,29

Tabla A1. Resultados promedio suelos horizonte A continuación.

HORIZ.	AÑO	MUESTREO	TRATAM.	Mn (mg . kg ⁻¹)	Cu (mg . kg ⁻¹)	Zn (mg . kg ⁻¹)	Al ³⁺ (cmol(+) . kg ⁻¹)	CIC (cmol(+) . kg ⁻¹)	% V
A	2008	Inicial		21,44	5,65	1,25	1,30		
A	2009	1	T	18,98	5,82	1,33	1,58	5,38	55,25
			E	18,22	6,83	1,25	0,59	6,29	75,11
			D	14,98	4,93	1,15	1,54	5,27	51,27
		2	T	16,97	4,77	0,77	1,31	7,49	25,58
			E	24,69	5,75	0,82	0,58	6,96	44,14
			D	11,32	4,14	0,53	1,11	5,73	31,50
		3	T	18,33	5,86	0,75	1,00	6,63	26,39
			E	19,82	4,59	0,69	0,34	6,77	39,83
			D	13,81	4,32	0,49	0,79	6,36	28,44
		4	T	21,99	2,38	0,50	1,42	5,21	35,79
			E	19,83	2,57	0,63	0,78	5,17	53,29
			D	16,47	2,63	0,48	1,12	4,76	35,84
		5	T	25,57	1,11	0,46	1,18	3,89	32,30
			E	20,71	1,53	0,41	0,34	4,51	65,69
			D	17,79	1,12	0,68	0,80	4,30	29,15
A	2010	6	T	21,25	4,01	0,94	2,08	6,25	48,81
			E	28,18	4,17	0,65	0,74	5,96	80,81
			D	17,27	2,91	0,65	1,15	4,75	75,50
		7	T	22,76	3,77	1,11	1,91	5,73	39,50
			E	23,29	5,00	0,71	0,68	5,82	70,65
			D	11,57	4,57	0,65	0,78	5,51	62,15
		8	T	23,36	3,60	0,91	1,39	7,17	23,33
			E	25,17	2,21	0,66	0,69	6,29	51,77
			D	11,47	4,07	0,71	0,85	6,26	39,88
		9	T	26,37	5,26	0,87	1,62	6,05	23,28
			E	24,55	3,86	0,77	0,86	6,10	44,59
			D	19,75	3,45	0,66	1,05	5,76	30,18
10	T	18,85	2,50	0,45	1,68	5,45	21,39		
	E	16,78	1,54	0,53	0,71	4,19	58,67		
	D	12,38	2,31	0,36	1,17	3,83	43,39		
A	2011	11	T	17,89	2,76	0,39	1,41	5,64	32,60
			E	25,59	2,41	0,36	0,57	4,06	78,70
			D	11,80	3,59	0,51	1,29	4,68	44,51
		12	T	21,45	3,34	0,94	1,76	6,64	26,84
			E	27,18	2,73	0,95	0,44	7,09	44,16
			D	20,50	2,56	0,69	1,15	7,26	32,76
		13	T	15,06	3,91	0,89	1,37	6,40	29,79
			E	21,00	5,28	1,21	0,81	6,93	45,24
			D	14,40	3,54	0,97	1,19	6,55	37,55
		14	T	22,62	2,61	0,62	1,50	6,60	22,16
			E	27,31	3,18	0,64	0,58	7,27	52,64
			D	14,64	2,94	0,46	1,09	6,82	49,87
		15	T	13,41	2,99	0,78	0,86	5,98	36,97
			E	19,04	2,93	0,73	0,68	6,31	37,06
			D	9,61	4,00	0,57	0,66	5,52	44,17

Tabla A.1. Resultados promedio Suelos horizonte A continuación.

HORIZ.	AÑO	MUESTREO	TRATAM.	CICE ($\text{cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$)	VeAl (%)	Ca/Mg	K/Mg	Al/Ca
A	2008	Inicial		3,83	33,98	3,50	0,39	0,72
A	2009	1	T	4,28	38,00	4,41	0,61	1,04
			E	4,92	12,15	3,58	0,23	0,19
			D	4,26	37,21	3,73	0,25	0,82
		2	T	3,20	41,89	3,70	1,02	1,11
			E	3,66	16,90	3,29	0,34	0,32
			D	2,89	39,18	3,48	0,33	0,91
		3	T	2,74	36,56	2,72	0,54	0,94
			E	3,03	11,09	2,40	0,27	0,21
			D	2,65	33,66	2,04	0,48	1,12
		4	T	3,29	43,18	3,33	0,48	1,23
			E	3,52	22,46	2,71	0,38	0,47
			D	2,93	42,55	2,74	1,56	1,42
		5	T	2,39	47,66	3,49	0,40	0,86
			E	3,17	10,57	2,28	0,31	0,21
			D	2,05	41,35	3,33	0,47	0,49
A	2010	6	T	5,18	38,58	2,81	0,86	1,07
			E	5,53	13,31	3,07	0,18	0,22
			D	4,52	25,23	2,90	0,17	0,50
		7	T	4,16	46,62	3,66	0,68	1,29
			E	4,64	15,35	2,56	0,22	0,29
			D	4,14	19,18	2,28	0,15	0,41
		8	T	3,06	46,03	3,00	0,62	1,49
			E	3,92	19,35	1,63	0,14	0,47
			D	3,33	25,53	1,51	0,14	0,63
		9	T	3,03	54,17	2,94	0,44	2,12
			E	3,53	24,82	3,01	0,24	0,49
			D	2,91	40,81	2,17	0,27	0,51
10	T	2,88	59,78	2,30	0,56	1,49		
	E	2,97	26,54	2,66	0,19	0,70		
	D	2,72	46,89	1,53	0,24	0,76		
A	2011	11	T	3,00	49,52	2,37	0,52	1,27
			E	3,79	16,26	2,30	0,29	0,33
			D	3,40	41,59	1,31	0,45	1,98
		12	T	3,53	49,30	2,75	0,38	1,73
			E	3,58	12,08	2,70	0,20	0,20
			D	3,49	33,69	2,24	0,22	0,87
		13	T	3,31	41,41	1,73	0,77	2,11
			E	3,97	21,92	2,28	0,34	0,52
			D	3,67	33,95	1,63	0,31	1,40
		14	T	2,92	54,52	3,99	0,74	1,58
			E	4,29	14,83	3,84	0,33	0,26
			D	4,53	26,04	3,12	0,23	0,55
		15	T	2,93	32,75	2,12	0,64	1,19
			E	2,97	26,57	2,70	0,52	0,75
			D	3,06	22,99	1,55	0,22	0,61

Tabla A2. Resultados promedio suelos horizonte B.

HORIZ.	AÑO	MUESTREO	TRATAM.	pH (1:2,5)H ₂ O	pH (1:2,5)KCl	pH _{H₂O} - pHKCl	C.E. (dS . m ⁻¹)	% M.O.	NH ⁴⁺ (mg . kg ⁻¹)
B	2008	Inicial		5,05	3,97	1,08	0,047	1,58	
B	2009	1	T	4,98	3,98	1,00	0,046	1,60	0,64
			E	5,43	4,21	1,22	0,049	1,82	0,65
			D	4,99	4,06	0,94	0,051	1,69	1,77
		2	T	5,11	4,26	0,85	0,047	1,87	3,79
			E	5,51	4,62	0,88	0,040	1,55	4,12
			D	4,81	4,23	0,61	0,044	2,38	3,72
		3	T	4,81	3,96	0,85	0,057	1,92	5,00
			E	5,19	4,29	0,90	0,048	1,82	3,40
			D	5,00	4,04	0,96	0,052	1,72	5,67
		4	T	4,82	3,88	0,94	0,065	1,37	2,90
			E	5,23	4,16	1,07	0,053	1,94	1,95
			D	4,82	3,87	0,95	0,062	1,40	2,90
		5	T	5,09	4,02	1,07	0,051	1,02	2,00
			E	5,64	4,43	1,20	0,057	1,47	2,02
			D	5,14	4,05	1,10	0,059	1,29	1,45
B	2010	6	T	4,91	4,10	0,82	0,051	1,69	2,75
			E	5,43	4,41	1,02	0,045	1,63	1,84
			D	5,07	4,14	0,93	0,054	1,93	2,71
		7	T	4,89	3,85	1,04	0,055	1,99	0,57
			E	5,68	4,44	1,23	0,046	1,53	0,86
			D	5,13	3,98	1,15	0,052	1,85	0,32
		8	T	4,65	3,86	0,78	0,050	2,24	0,81
			E	5,47	4,34	1,13	0,040	1,52	1,54
			D	4,92	4,02	0,90	0,038	1,77	0,63
		9	T	4,76	3,78	0,98	0,045	1,98	0,34
			E	5,43	4,30	1,13	0,035	1,67	0,90
			D	4,94	3,86	1,08	0,048	2,08	0,41
10	T	4,67	3,99	0,68	0,056	1,48	0,82		
	E	5,26	4,33	0,92	0,052	1,61	0,87		
	D	5,13	4,20	0,93	0,041	1,75	0,91		
B	2011	11	T	4,67	3,92	0,75	0,053	1,65	0,72
			E	5,39	4,26	1,13	0,050	1,38	3,76
			D	4,91	3,98	0,93	0,044	1,55	3,48
		12	T	4,73	4,01	0,72	0,055	1,81	0,58
			E	5,29	4,39	0,90	0,049	1,57	0,92
			D	5,12	4,27	0,84	0,050	1,36	0,63
		13	T	4,85	3,95	0,90	0,049	2,09	3,34
			E	5,37	4,30	1,07	0,034	1,87	6,27
			D	5,04	4,01	1,03	0,038	2,20	4,08
		14	T	4,65	3,86	0,79	0,043	1,62	1,72
			E	5,48	4,34	1,14	0,054	1,73	3,46
			D	4,92	4,01	0,91	0,041	1,86	2,40
		15	T	4,86	4,05	0,81	0,073	1,81	1,23
			E	5,24	4,21	1,03	0,058	1,83	1,25
			D	4,88	4,08	0,80	0,044	1,46	1,11

Tabla A2. Resultados promedio suelos horizonte B continuación.

HORIZ.	AÑO	MUESTREO	TRATAM.	NO ³⁻ (mg . kg ⁻¹)	P (mg . kg ⁻¹)	Ca ²⁺ (cmol(+) . kg ⁻¹)	Mg ²⁺ (cmol(+) . kg ⁻¹)	K ⁺ (cmol(+) . kg ⁻¹)	Fe (mg . kg ⁻¹)		
B	2008	Inicial			7,40	1,91	0,55	0,12	111,90		
B	2009	1	T	7,37	7,87	1,98	0,52	0,12	120,91		
			E	4,46	6,47	2,51	0,92	0,11	120,54		
			D	8,40	7,90	1,85	0,62	0,10	124,55		
		2	T	3,53	6,53	1,10	0,48	0,14	81,07		
			E	6,68	4,73	1,88	0,75	0,13	76,63		
			D	5,13	6,80	1,38	0,47	0,12	82,02		
		3	T	7,33	7,50	0,93	0,41	0,19	87,60		
			E	7,90	5,60	1,56	0,75	0,16	87,35		
			D	7,88	6,30	0,71	0,37	0,18	83,75		
		4	T	5,40	5,53	1,33	0,48	0,15	81,53		
			E	7,31	6,40	1,97	0,89	0,16	79,86		
			D	4,58	5,90	1,28	0,47	0,16	83,05		
		5	T	2,42	3,77	0,83	0,27	0,11	60,77		
			E	1,64	3,33	1,82	0,79	0,22	66,81		
			D	2,49	4,17	0,88	0,25	0,12	64,14		
		B	2010	6	T	14,03	5,37	2,45	0,82	0,16	75,37
					E	13,41	4,90	2,59	1,39	0,14	79,18
					D	12,33	4,93	2,59	0,99	0,16	85,43
7	T			18,21	8,83	2,42	0,53	0,15	82,25		
	E			14,22	4,73	1,81	1,05	0,15	76,99		
	D			17,75	6,90	1,58	0,69	0,16	79,24		
8	T			16,06	7,47	1,11	0,73	0,16	83,46		
	E			8,23	4,47	1,77	1,15	0,13	78,69		
	D			11,49	6,87	1,05	0,83	0,13	80,42		
9	T			12,54	7,77	0,86	0,35	0,10	87,63		
	E			10,01	4,90	1,86	0,72	0,11	82,62		
	D			14,14	5,53	1,11	0,48	0,06	84,44		
10	T	13,94	4,77	0,94	0,40	0,09	75,96				
	E	14,87	3,80	1,85	0,71	0,10	66,14				
	D	16,48	4,97	1,23	0,66	0,10	72,69				
B	2011	11	T	16,01	8,03	1,15	0,60	0,16	74,92		
			E	11,87	5,07	2,22	1,11	0,17	79,55		
			D	14,73	8,90	1,26	0,82	0,16	78,53		
		12	T	19,04	7,00	1,56	0,56	0,11	94,19		
			E	14,95	4,20	2,03	0,80	0,11	92,29		
			D	13,49	4,97	1,48	0,70	0,07	93,38		
		13	T	26,14	6,90	1,13	0,65	0,27	92,19		
			E	28,31	4,77	2,11	1,16	0,19	74,20		
			D	23,23	6,57	1,44	0,93	0,18	93,05		
		14	T	12,63	6,67	1,03	0,30	0,17	87,14		
			E	11,70	4,97	2,84	0,81	0,27	88,47		
			D	10,99	5,73	1,68	0,65	0,14	87,17		
		15	T	20,93	6,87	1,00	0,59	0,19	91,79		
			E	15,18	3,27	1,52	0,64	0,19	93,07		
			D	15,55	5,17	0,73	0,54	0,16	89,94		

Tabla A2. Resultados promedio suelos horizonte B continuación.

HORIZ.	AÑO	MUESTREO	TRATAM.	Mn (mg . kg ⁻¹)	Cu (mg . kg ⁻¹)	Zn (mg . kg ⁻¹)	Al ³⁺ (cmol(+) . kg ⁻¹)	CIC (cmol(+) . kg ⁻¹)	% V
B	2008	Inicial		21,75	2,68	0,96	1,17		
B	2009	1	T	19,70	2,50	1,04	1,38	5,74	46,30
			E	17,40	2,79	1,01	0,92	5,21	71,09
			D	20,14	2,21	1,01	1,27	4,96	51,42
		2	T	16,25	2,25	0,55	1,38	6,70	25,27
			E	18,55	1,90	0,39	0,53	6,42	44,08
			D	9,95	2,17	0,47	1,23	7,61	25,46
		3	T	22,18	2,98	0,47	1,10	6,77	22,43
			E	17,67	2,91	0,40	0,67	5,79	43,06
			D	13,76	2,13	0,45	1,08	5,89	21,96
		4	T	19,87	1,96	0,57	1,30	4,81	40,72
			E	21,86	1,99	0,46	0,63	5,43	56,76
			D	16,01	1,64	0,46	1,05	4,64	39,48
		5	T	25,57	1,11	0,46	1,18	3,89	32,30
			E	20,71	1,53	0,41	0,34	4,51	65,69
			D	17,79	1,12	0,68	0,80	4,30	29,15
B	2010	6	T	22,32	1,85	0,74	1,30	5,42	66,17
			E	19,61	1,80	0,69	0,62	4,96	78,47
			D	22,04	1,83	0,69	1,09	5,23	71,06
		7	T	25,63	2,43	0,69	1,60	5,73	52,73
			E	18,97	1,86	0,46	0,73	4,70	66,11
			D	12,31	1,77	0,54	1,34	5,61	43,34
		8	T	24,73	2,48	0,73	1,48	6,95	28,19
			E	21,96	1,29	0,51	0,61	5,79	52,81
			D	13,83	2,55	0,69	1,09	6,57	30,96
		9	T	24,01	3,03	0,75	1,58	6,33	20,07
			E	30,77	1,94	0,72	0,60	5,00	54,93
			D	22,70	3,10	0,62	1,40	7,00	24,68
		10	T	23,67	1,59	0,57	1,46	5,88	22,46
			E	13,31	1,12	0,52	0,73	5,81	47,67
			D	14,83	1,40	0,40	1,01	4,62	42,84
B	2011	11	T	20,78	2,43	0,20	1,20	6,21	30,70
			E	24,58	1,53	0,69	0,46	3,63	61,69
			D	19,29	1,27	0,28	1,05	4,44	53,70
		12	T	29,00	1,85	0,83	1,49	7,69	31,29
			E	24,86	1,58	0,72	0,60	6,14	48,50
			D	20,56	1,30	0,72	0,95	5,64	40,16
		13	T	13,86	1,89	0,83	1,04	7,29	27,36
			E	16,90	1,71	0,92	0,48	7,02	50,44
			D	15,84	1,55	0,83	1,49	8,00	31,11
		14	T	24,96	1,83	0,67	1,45	6,83	22,12
			E	25,55	2,05	0,56	0,38	7,27	54,22
			D	17,57	2,12	0,48	1,02	7,63	31,43
		15	T	15,29	1,89	0,66	1,03	6,95	25,39
			E	13,24	1,85	0,58	0,81	7,45	30,17
			D	12,89	1,55	0,48	1,11	5,38	27,22

Tabla A2. Resultados promedio suelos horizonte B continuación.

HORIZ.	AÑO	MUESTREO	TRATAM.	CICE ($\text{cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$)	VeAl (%)	Ca/Mg	K/Mg	Al/Ca		
B	2008	Inicial		3,75	31,16	3,40	0,22	0,61		
B	2009	1	T	4,00	35,80	4,76	0,40	0,86		
			E	4,47	20,95	2,76	0,14	0,42		
			D	3,83	33,99	3,76	0,25	0,83		
		2	T	3,10	47,05	4,57	0,86	1,43		
			E	3,30	18,01	2,78	0,27	0,37		
			D	3,20	39,70	3,24	0,32	0,98		
		3	T	2,63	42,45	2,62	0,61	1,36		
			E	3,14	19,55	2,13	0,24	0,50		
			D	2,33	46,35	2,23	0,65	1,80		
		4	T	3,26	39,44	3,14	0,39	1,06		
			E	3,65	17,42	2,44	0,23	0,34		
			D	2,95	37,78	3,61	0,57	0,94		
		5	T	2,39	47,66	3,49	0,40	2,19		
			E	3,17	10,57	2,28	0,31	0,21		
			D	2,05	41,35	3,33	0,47	1,49		
		B	2010	6	T	4,73	30,33	4,63	0,49	0,65
					E	4,74	14,57	2,41	0,17	0,27
					D	4,83	23,10	3,87	0,26	0,44
7	T			4,71	36,64	3,38	0,53	0,88		
	E			3,74	19,68	1,98	0,19	0,41		
	D			3,77	35,14	2,90	0,30	0,92		
8	T			3,48	44,36	2,65	0,56	1,49		
	E			3,66	17,50	1,58	0,13	0,41		
	D			3,11	36,11	1,34	0,20	1,33		
9	T			2,89	55,97	2,61	0,51	2,54		
	E			3,28	19,73	2,64	0,16	0,40		
	D			3,05	49,68	2,32	0,20	2,65		
10	T	2,89	53,20	2,23	0,51	3,80				
	E	3,38	22,74	2,64	0,20	0,54				
	D	3,00	36,76	1,88	0,22	1,36				
B	2011	11	T	3,11	41,05	2,30	0,46	1,30		
			E	3,96	12,44	2,04	0,18	0,24		
			D	3,29	34,45	1,72	0,26	1,06		
		12	T	3,73	40,70	3,09	0,31	1,08		
			E	3,54	21,94	2,66	0,32	0,66		
			D	3,20	30,81	2,21	0,12	0,81		
		13	T	3,09	35,40	1,94	0,63	1,25		
			E	3,94	13,14	1,80	0,18	0,29		
			D	4,03	38,65	1,85	0,30	1,77		
		14	T	2,95	53,50	4,27	0,65	2,93		
			E	4,30	9,68	3,62	0,35	0,15		
			D	3,49	32,52	2,79	0,28	0,78		
		15	T	2,81	38,45	1,85	0,67	2,13		
			E	3,16	31,44	2,29	0,42	1,04		
			D	2,53	45,79	1,27	0,41	3,20		

Tabla A.3. MANOVA para el conjunto de las propiedades pH (en H₂O), ΔpH, MO, P, Ca, Mg, K, Al y %V.

	F	gdl Hipótesis	gdl Error	Sig.
Profundidad (P)	3,1	9	178	**
Enmienda (E)	6,9	18	358	***
P*E	946,0	18	358	0,52

*Nivel de significancia del 5% ($p < 0,05$); **nivel de significancia del 1% ($p < 0,01$);

*** nivel de significancia de 1‰ ($p < 0,001$).

Tabla A. 4. ANOVAs para las propiedades pH (en H₂O), ΔpH, MO, P, Ca, Mg, K, Al y %V, según el factor profundidad.

	F	Sig.
pH (H₂O)	0,96	0,32
ΔpH	0,01	0,92
MO	6,63	*
P	21,96	***
Ca	0,50	0,48
Mg	0,11	0,75
K	8,41	**
Al	0,29	0,59
%V	0,001	0,98

*Nivel de significancia del 5% ($p < 0,05$); **nivel de significancia del 1% ($p < 0,01$); *** nivel de significancia de 1‰ ($p < 0,001$).

gdl_M (grados de libertad del modelo); gdl_R (grados de libertad de los residuales del modelo).

Tabla A. 5. ANOVAs para las propiedades pH (en H₂O), ΔpH, MO, P, Ca, Mg, K, Al y %V, según el factor enmienda.

	F	Sig.
pH (H₂O)	33,47	***
ΔpH	4,80	**
MO	2,58	0,08
P	18,67	***
Ca	18,62	***
Mg	11,26	***
K	4,96	**
Al	33,59	***
%V	15,01	***

*Nivel de significancia del 5% ($p < 0,05$); **nivel de significancia del 1% ($p < 0,01$); *** nivel de significancia de 1‰ ($p < 0,001$).

gdl_M (grados de libertad del modelo); gdl_R (grados de libertad de los residuales del modelo).

A.2. Resultados ACP de suelos.

Tabla A.6. Parámetros edáficos de partida.

Parámetro	N	Media	DS	Sesgo	Curtosis	Sig. (K-S)
pH H ₂ O	270	5,08	0,37	0,58	0,49	0,56
C.E.	270	0,05	0,01	1,54	6,49	0,12
M.O.	270	1,77	0,01	-0,03	0,19	0,32
P	270	6,71	2,79	1,86	5,80	***
Ca ²⁺	270	1,59	0,79	0,60	0,16	0,14
Mg ²⁺	270	0,67	0,40	0,85	1,22	*
K ⁺	270	0,16	0,07	0,48	0,26	0,44
Fe	270	85,23	15,21	0,47	2,80	***
Mn	270	19,41	8,12	0,71	0,52	*
Cu	270	2,76	1,56	1,48	2,28	***
Zn	270	0,67	0,28	0,73	0,69	*
Al ³⁺	270	1,04	0,57	0,81	1,48	0,23
%V	270	43,09	22,11	0,85	0,69	0,09
VeAl	270	32,53	19,90	0,51	-0,70	*

*, Nivel de significación del 5 % ($p < 0,05$) según test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov; **, Nivel de significación del 1 % ($p < 0,01$) según test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov; ***, Nivel de significación del 1 ‰ ($p < 0,001$) según test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov.

Tabla A. 7. Parámetros edáficos transformados.

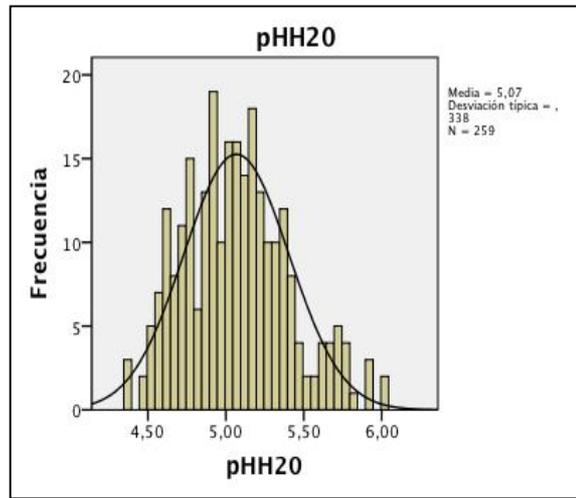
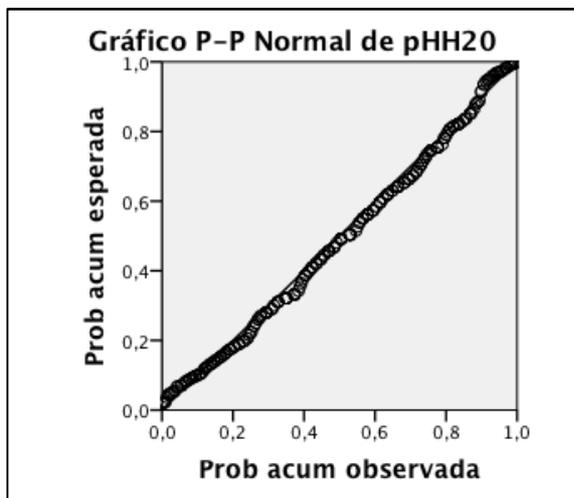
Parámetro	N	Media	DS	Sesgo	Curtosis	Sig. (K-S)
pH H ₂ O	270	5,08	0,37	0,58	0,49	0,56
C.E.	270	0,05	0,01	1,54	6,49	0,12
M.O.	270	1,77	0,01	-0,03	0,19	0,32
\ln P	270	1,83	0,37	0,40	0,31	0,51
Ca ²⁺	270	1,59	0,79	0,60	0,16	0,14
$\sqrt{\text{Mg}^{2+}}$	270	0,78	0,25	0,05	-0,45	0,38
K ⁺	270	0,16	0,07	0,48	0,26	0,44
Fe	270	85,23	15,21	0,47	2,80	***§
\ln Mn	270	2,88	0,43	-0,20	-0,57	0,56
\ln Cu	270	0,87	0,52	0,26	-0,45	0,46
$\sqrt{\text{Zn}}$	270	0,80	0,17	-0,01	0,45	0,65
Al ³⁺	270	1,04	0,57	0,81	1,48	0,23
%V	270	43,09	22,11	0,85	0,69	0,09
$\sqrt{\text{VeAl}}$	270	5,41	1,82	-0,03	-0,87	0,16

\ln = Logaritmo neperiano; $\sqrt{\quad}$ = Raíz cuadrada.

*, Nivel de significación del 5 % ($p < 0,05$) según test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov; **, Nivel de Significación del 1 % ($p < 0,01$) según test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov; ***, Nivel de significación del 1 ‰ ($p < 0,001$) según test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov.

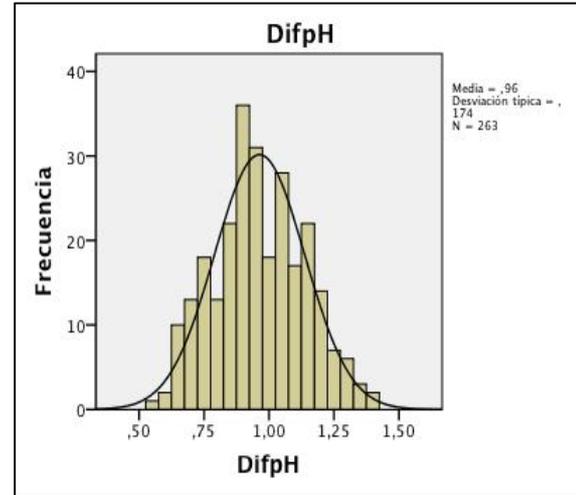
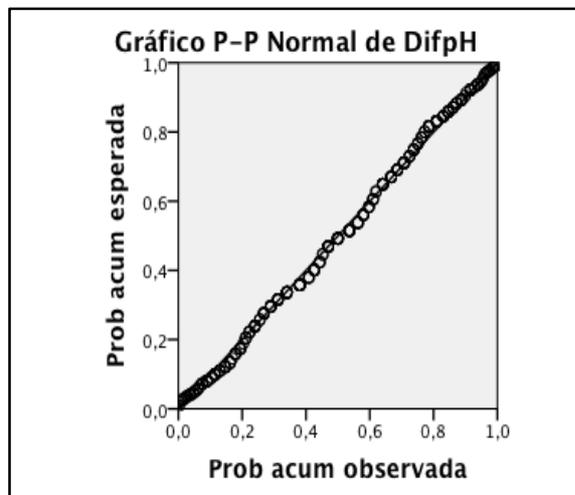
§En base a la observación de los gráficos cuantil e histogramas.

Contrastes de normalidad mediante gráficas P-P e histogramas de frecuencia:



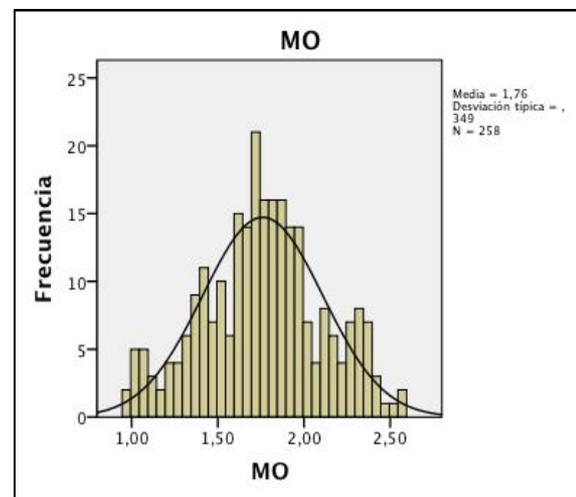
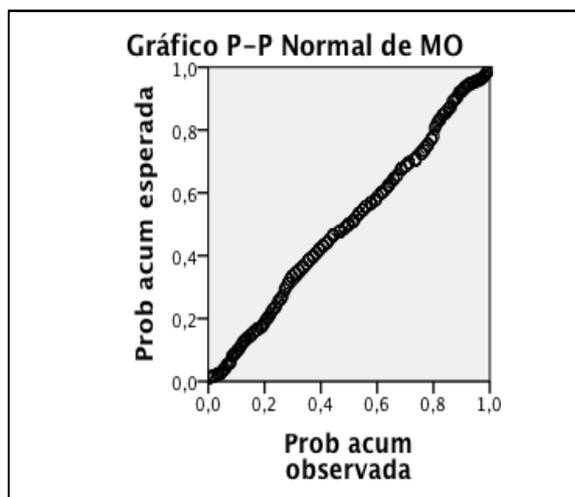
Gráfica I.1. Curva P-P normal $pH (H_2O)$ Suelos.

Gráfica I.2. Distribución de frecuencias $pH (H_2O)$ Suelos.



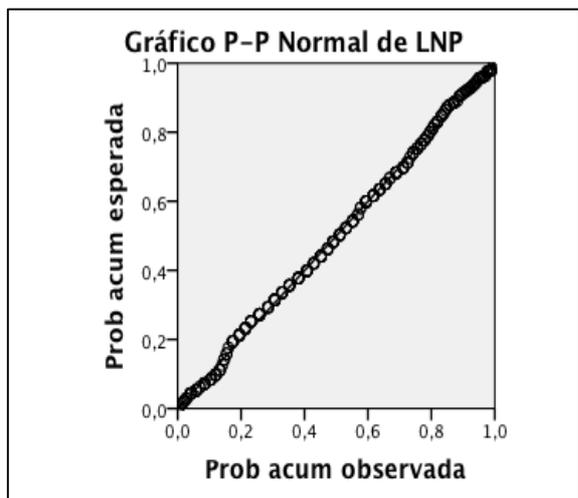
Gráfica I.3. Curva P-P normal *Dif. pH* Suelos.

Gráfica I.4. Distribución de frecuencias *Dif. pH* Suelos.

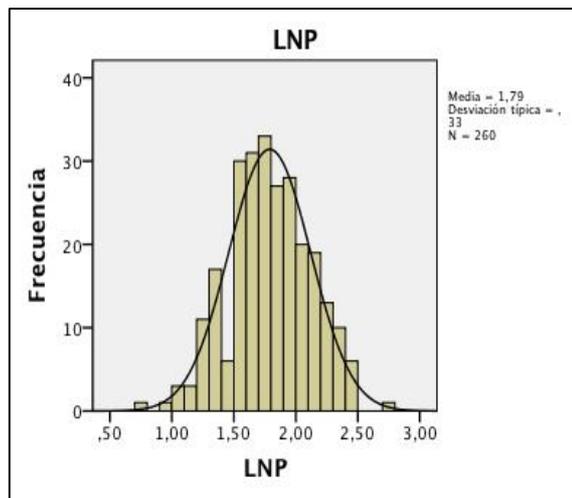


Gráfica I.5. Curva P-P normal *M.O.* Suelos.

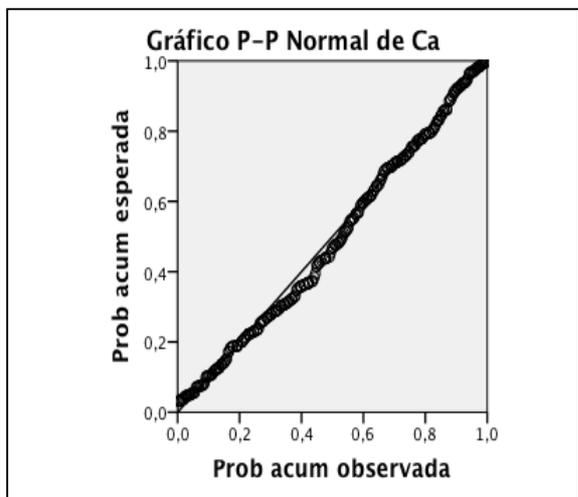
Gráfica I.6. Distribución de frecuencias *M.O.* Suelos.



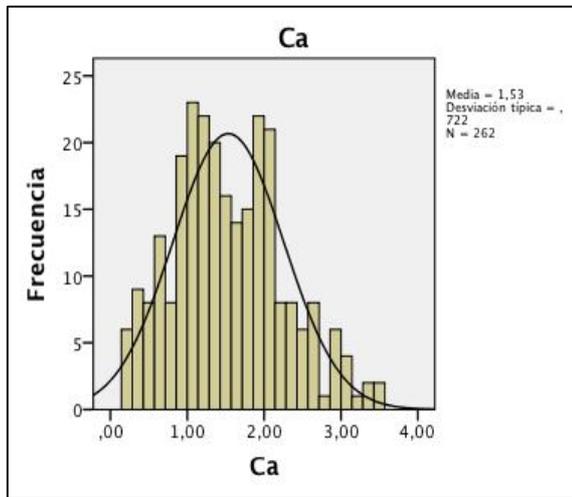
Gráfica I.7. Curva P-P normal *LnP* Suelos.



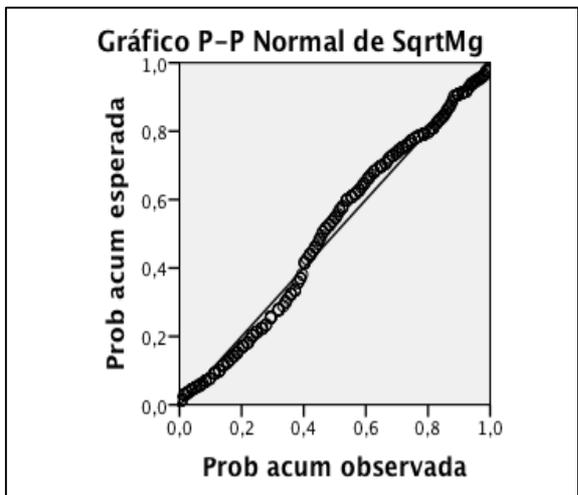
Gráfica I.8. Distribución de frecuencias *LnP* Suelos.



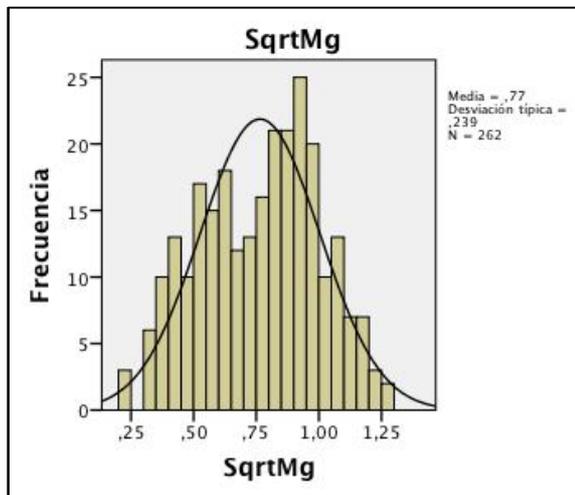
Gráfica I.9. Curva P-P normal *Ca* Suelos.



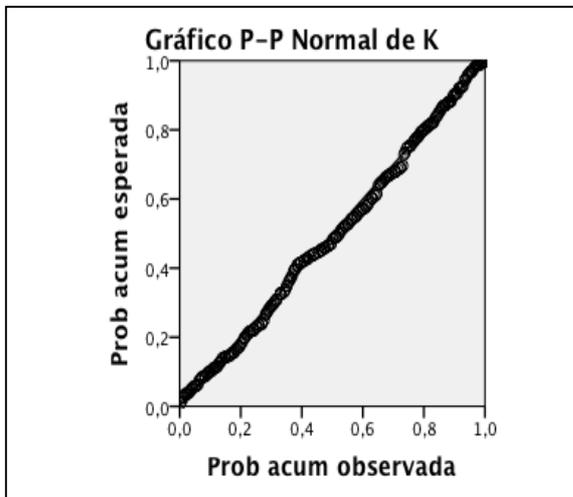
Gráfica I.10. Distribución de frecuencias *Ca* Suelos.



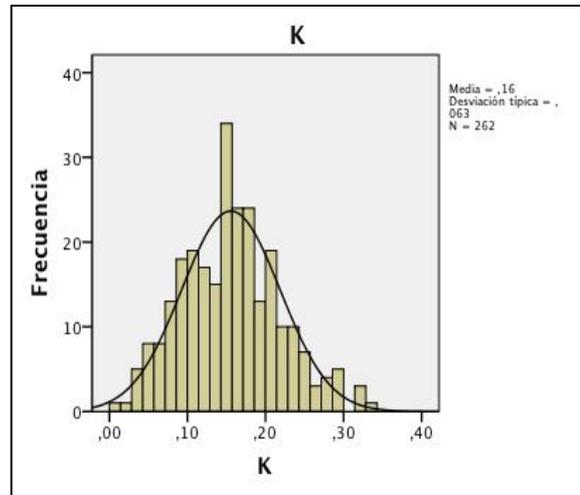
Gráfica I.11. Curva P-P normal *SqrtMg* Suelos.



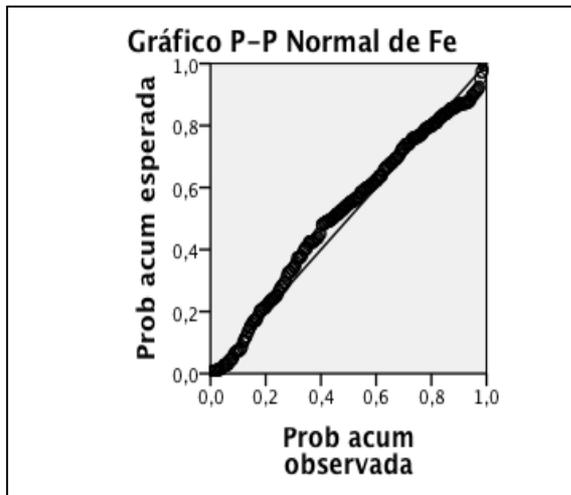
Gráfica I.12. Distribución de frecuencias *SqrtMg* Suelos.



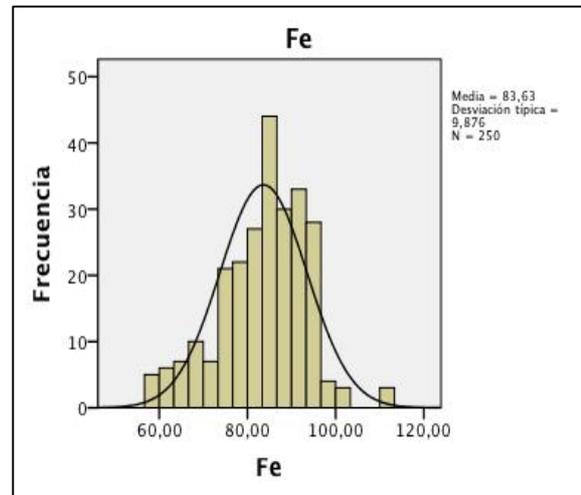
Gráfica I.13. Curva P-P normal K Suelos.



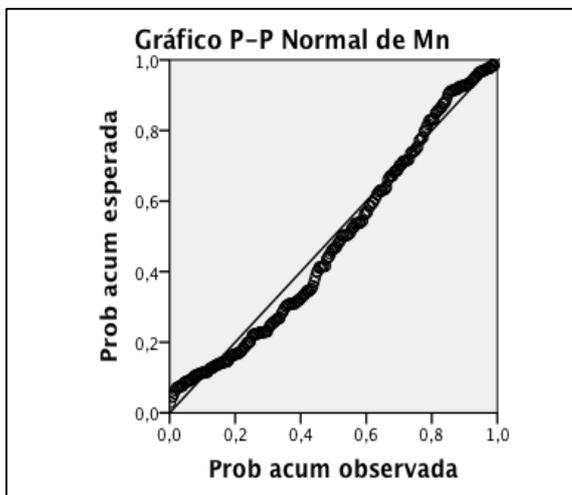
Gráfica I.14. Distribución de frecuencias K Suelos.



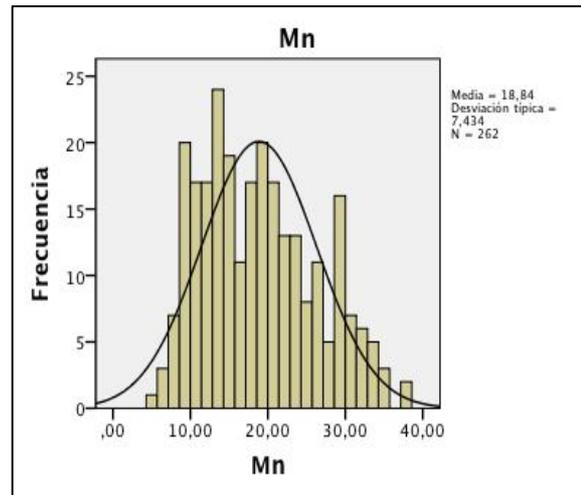
Gráfica I.15. Curva P-P normal Fe Suelos.



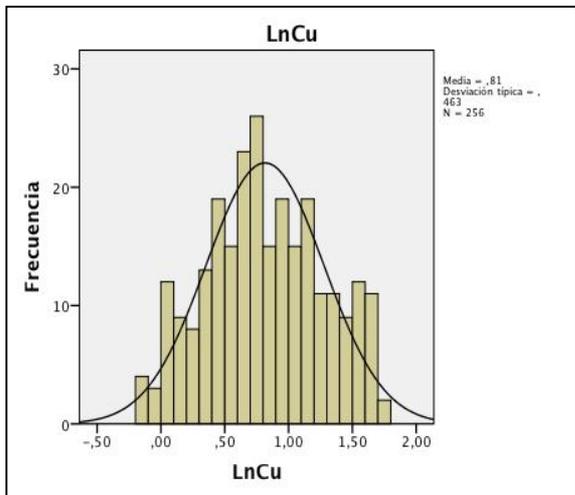
Gráfica I.16. Distribución de frecuencias Fe Suelos.



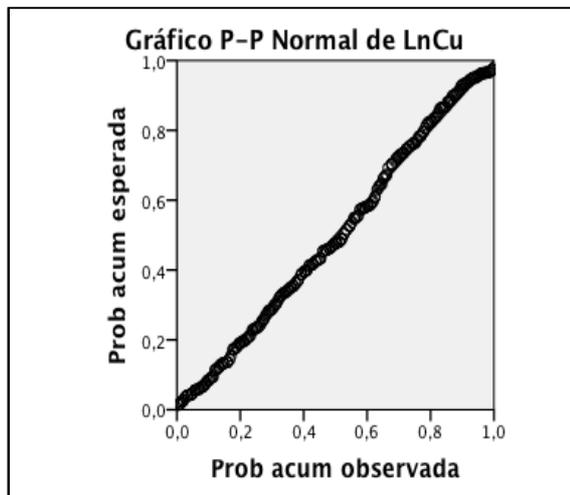
Gráfica I.17. Curva P-P normal Mn Suelos.



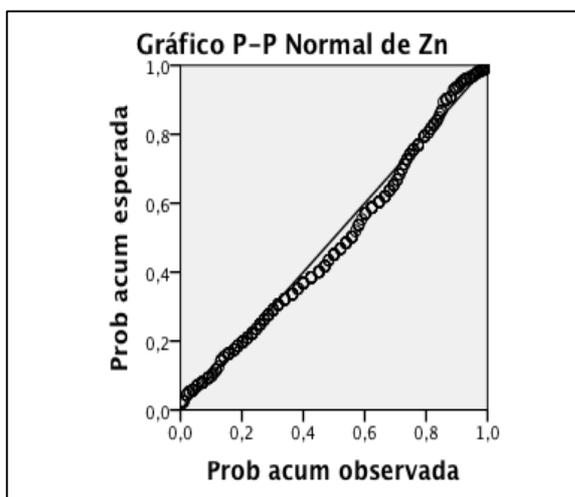
Gráfica I.18. Distribución de frecuencias Mn Suelos.



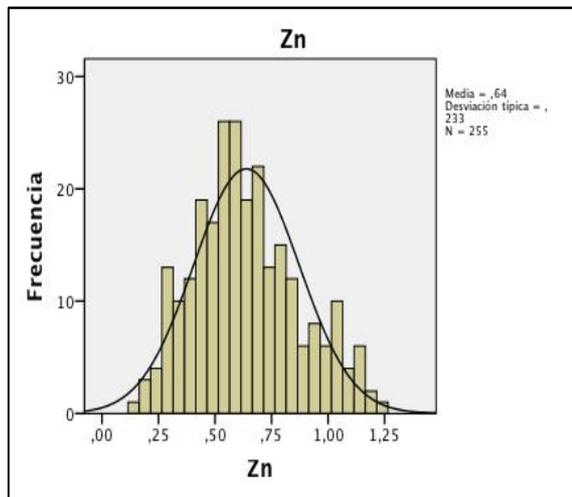
Gráfica I.19. Curva P-P normal Cu Suelos.



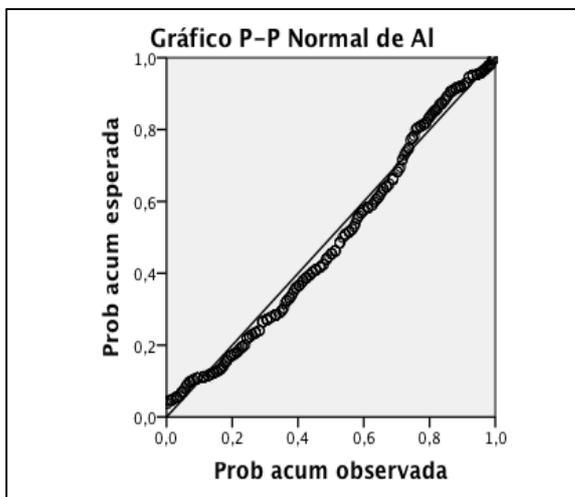
Gráfica I.20. Distribución de frecuencias Cu Suelos.



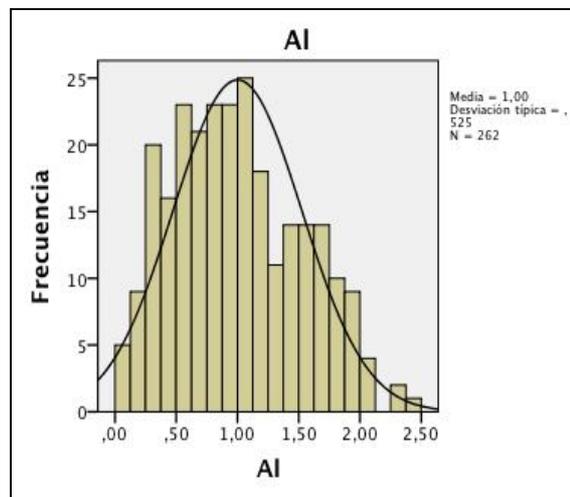
Gráfica I.21. Curva P-P normal Zn Suelos.



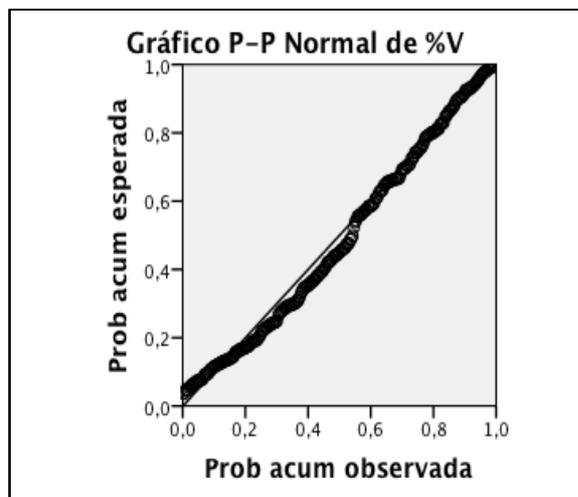
Gráfica I.22. Distribución de frecuencias Zn Suelos.



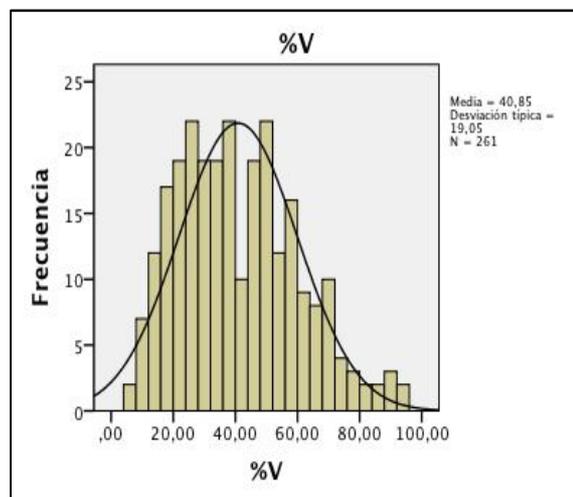
Gráfica I.23. Curva P-P normal Al Suelos.



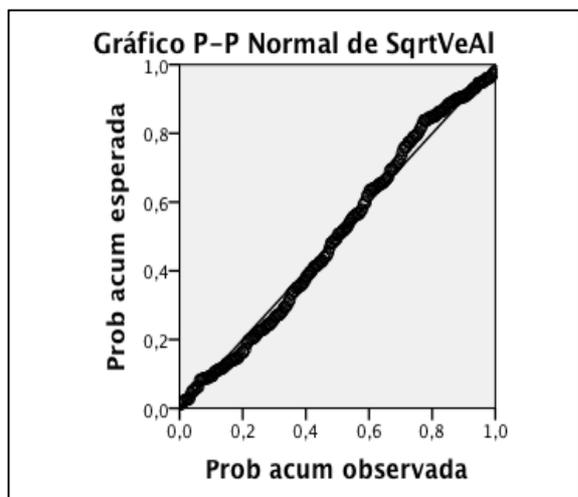
Gráfica I.24. Distribución de frecuencias Al Suelos.



Gráfica I.25. Curva P-P normal %V Suelos.



Gráfica I.26. Distribución de frecuencias %V Suelos.



Gráfica I.27. Curva P-P normal *SqrtVeAl* Suelos. **Gráfica I.28.** Distribución de frecuencias *SqrtVeAl* Suelos.

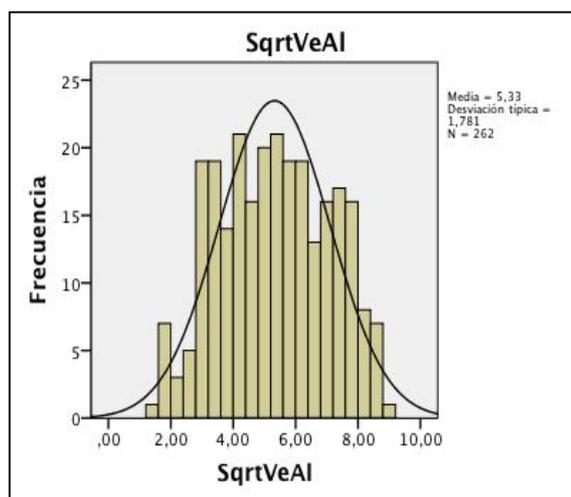


Tabla A. 8. Matriz de significación unilateral de las variables en suelo.

	pHH2O	DifpH	MO	LNP	Ca	SqrtMg	K	Fe	Mn	LNCu	Zn	Al	%V	SqrtVeAl
pHH2O		,000	,365	,000	,000	,000	,000	,001	,261	,029	,081	,000	,000	,000
DifpH	,000		,187	,000	,000	,000	,003	,001	,063	,047	,077	,000	,000	,000
MO	,365	,187		,000	,021	,001	,089	,000	,000	,000	,039	,256	,057	,130
LNP	,000	,000	,000		,000	,000	,000	,000	,259	,000	,049	,000	,000	,000
Ca	,000	,000	,021	,000		,000	,026	,085	,122	,491	,026	,000	,000	,000
SqrtMg	,000	,000	,001	,000	,000		,013	,113	,096	,282	,419	,000	,000	,000
K	,000	,003	,089	,000	,026	,013		,002	,000	,000	,023	,002	,002	,014
Fe	,001	,001	,000	,000	,085	,113	,002		,113	,000	,000	,054	,011	,498
Mn	,261	,063	,000	,259	,122	,096	,000	,113		,429	,000	,174	,318	,493
LNCu	,029	,047	,000	,000	,491	,282	,000	,000	,429		,000	,035	,012	,282
Zn	,081	,077	,039	,049	,026	,419	,023	,000	,000	,000		,113	,177	,412
Al	,000	,000	,256	,000	,000	,000	,002	,054	,174	,035	,113		,000	,000
%V	,000	,000	,057	,000	,000	,000	,002	,011	,318	,012	,177	,000		,000
SqrtVeAl	,000	,000	,130	,000	,000	,000	,014	,498	,493	,282	,412	,000	,000	

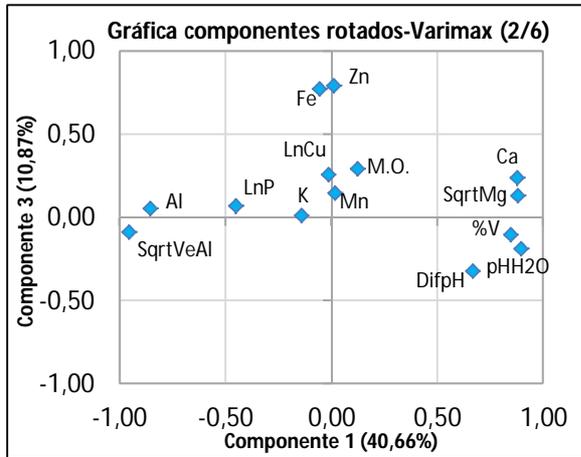
* Niveles de significación asociados a cada uno de los coeficientes de correlación. Un nivel crítico menor que 0.05 (en negrita) indica que la correlación poblacional entre el correspondiente par de variables puede ser considerado significativamente distinta de cero.

Tabla A.8. Comunalidades ACP Suelos.

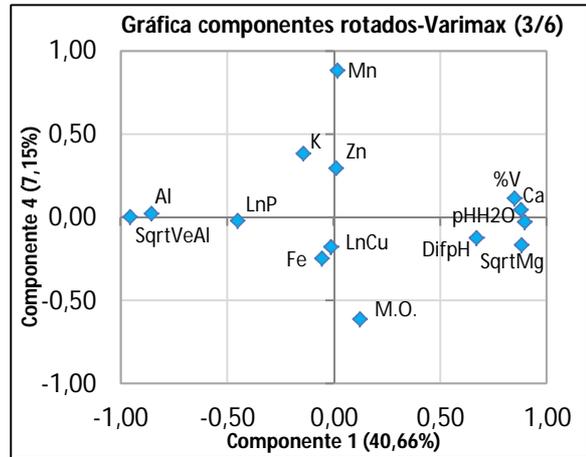
	Inicial	Extracción
pHH ₂ O	1,000	,860
DifpH	1,000	,604
MO	1,000	,778
LNP	1,000	,754
Ca	1,000	,832
SqrtMg	1,000	,828
K	1,000	,610
Fe	1,000	,659
Mn	1,000	,788
LnCu	1,000	,673
Zn	1,000	,617
Al	1,000	,793
CIC	1,000	,640
%V	1,000	,857
SqrtVeAl	1,000	,930

Tabla A.9. Matriz de componentes rotados (Varimax) Hojas

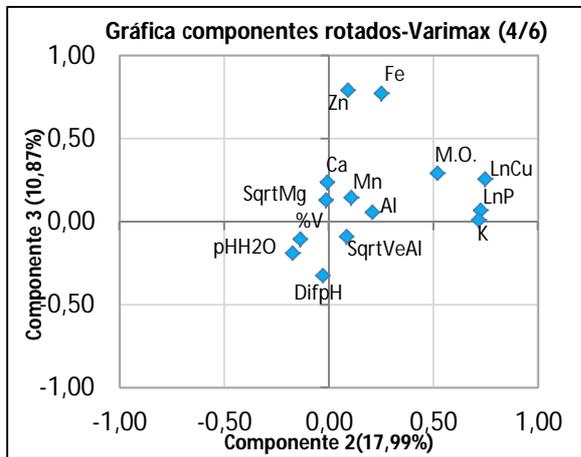
	Componente			
	1	2	3	4
pHH₂O	,895	-,174	-,187	-,025
DifpH	,668	-,031	-,323	-,120
M.O.	,122	,519	,293	-,612
LnP	-,452	,724	,072	-,020
Ca	,878	-,008	,238	,048
SqrtMg	,880	-,015	,131	-,165
K	-,143	,715	,013	,384
Fe	-,058	,249	,773	-,246
Mn	,015	,106	,146	,884
LnCu	-,015	,747	,260	-,176
Zn	,009	,092	,795	,298
Al	-,857	,206	,057	,026
%V	,847	-,138	-,102	,117
SqrtVeAl	-,956	,083	-,088	,007



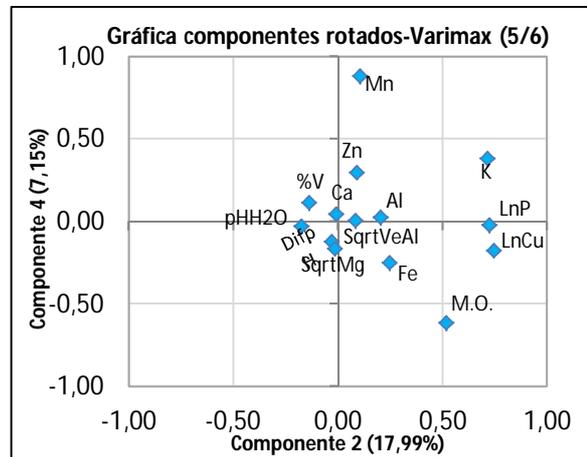
Gráfica I.29. ACP suelos rotación Varimax (2/6).



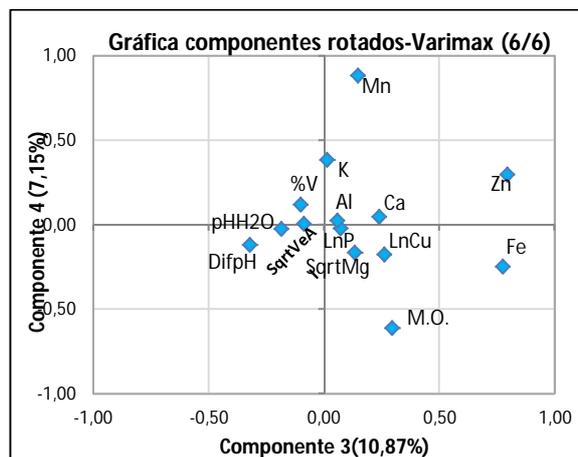
Gráfica I.30. ACP suelos rotación Varimax (3/6).



Gráfica I.31. ACP suelos rotación Varimax (4/6).



Gráfica I.32. ACP suelos rotación Varimax (5/6).



Gráfica I.33. ACP suelos rotación Varimax (6/6).

* Anexo II

RESULTADOS DE
MATERIAL VEGETAL

B.1. Resultados promedio análisis de material vegetal.**Tabla B.1.** Resultados promedio material vegetal (hojas).

PARTE	AÑO	MUESTREO	TRATA- MIENTO	P (%)	Ca (%)	Mg (%)	Na (%)	K (%)
LIMBOS	2009	CUAJADO	T	0,079	0,780	0,268	0,020 a	0,631
			E	0,084	0,757	0,300	0,019	0,536
			D	0,092	0,541	0,279	0,016	0,527
		ENVERO	T	0,106	0,685	0,336	0,006	0,614
			E	0,077	0,594	0,313	0,006	0,604
			D	0,085	0,486	0,320	0,007	0,595
	2010	CUAJADO	T	0,128	0,652	0,296	0,008	0,925
			E	0,146	0,758	0,316	0,006	0,866
			D	0,128	0,634	0,318	0,006	0,834
		ENVERO	T	0,123	0,680	0,307	0,009	0,776
			E	0,143	0,724	0,275	0,007	0,908
			D	0,117	0,541	0,274	0,003	0,817
	2011	CUAJADO	T	0,193	0,702	0,329	0,005	0,809
			E	0,232	0,726	0,353	0,006	0,802
			D	0,201	0,964	0,352	0,006	0,843
ENVERO		T	0,144	1,121	0,354	0,007	0,710	
		E	0,145	1,170	0,360	0,005	0,810	
		D	0,141	1,070	0,367	0,006	0,715	
PECIOLOS	2009	CUAJADO	T	0,075	0,747	0,546	0,024	0,943
			E	0,063	0,806	0,643	0,018	0,708
			D	0,051	0,742	0,668	0,020	0,659
		ENVERO	T	0,082	0,706	0,965	0,011	0,721
			E	0,070	0,573	0,901	0,008	0,579
			D	0,061	0,581	0,914	0,010	0,483
	2010	CUAJADO	T	0,100	0,784	0,508	0,009	1,110
			E	0,127	0,730	0,602	0,009	1,011
			D	0,091	0,681	0,582	0,007	0,857
		ENVERO	T	0,099	0,758	0,913	0,008	0,801
			E	0,113	0,842	0,872	0,014	0,975
			D	0,100	0,774	0,816	0,007	0,847
	2011	CUAJADO	T	0,276	1,010	0,780	0,012	1,185
			E	0,292	1,181	0,838	0,011	1,118
			D	0,262	1,091	0,803	0,012	1,046
ENVERO		T	0,167	1,561	1,245	0,014	0,807	
		E	0,191	1,555	1,082	0,009	0,763	
		D	0,155	1,412	1,063	0,010	0,930	

Tabla B.1. Resultados promedio material vegetal (hojas) continuación.

PARTE	AÑO	MUESTREO	TRATA- MIENTO	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	B (mg/kg)
LIMBOS	2009	CUAJADO	T	103,60	345,97	13,23	10,27	17,43
			E	116,73	240,33	15,13	10,07	15,53
			D	117,27	210,77	15,10	11,60	12,57
		ENVERO	T	146,00	283,07	14,90	14,70	14,80
			E	118,83	191,43	12,73	15,10	14,80
			D	122,87	224,33	13,03	15,87	15,80
	2010	CUAJADO	T	184,73	501,90	12,63	20,77	16,53
			E	297,60	281,27	11,37	26,87	22,20
			D	210,23	283,33	14,17	28,33	12,80
		ENVERO	T	302,17	287,43	16,37	35,47	14,40
			E	350,23	304,20	20,10	34,90	24,60
			D	259,70	236,57	28,63	30,30	12,80
	2011	CUAJADO	T	196,20	579,80	15,83	9,57	27,77
			E	308,50	456,57	20,27	13,10	51,47
			D	230,73	424,23	19,03	15,17	58,30
		ENVERO	T	301,10	734,23	33,63	18,97	12,27
			E	315,43	515,03	29,67	22,87	48,70
			D	386,87	392,93	26,97	26,10	16,77
PECIOLOS	2009	CUAJADO	T	37,27	414,67	20,50	5,47	12,60
			E	45,13	286,23	20,33	6,50	11,30
			D	57,77	291,40	21,10	8,60	15,63
		ENVERO	T	67,40	640,47	29,23	10,27	25,67
			E	49,77	356,97	24,07	8,30	16,77
			D	54,70	422,63	23,67	10,70	16,07
	2010	CUAJADO	T	31,97	748,27	23,13	9,27	17,80
			E	51,90	393,93	20,00	12,33	19,27
			D	33,27	418,83	9,83	10,60	15,73
		ENVERO	T	46,90	802,27	27,07	16,57	17,00
			E	57,93	843,67	32,37	16,67	18,90
			D	53,40	682,70	25,13	14,10	8,80
	2011	CUAJADO	T	58,20	752,03	34,03	7,33	23,80
			E	83,43	571,93	30,03	8,47	36,67
			D	67,47	475,37	27,67	10,13	42,80
		ENVERO	T	109,13	1791,77	53,20	11,40	23,93
			E	91,23	991,07	49,47	10,53	19,70
			D	121,60	900,07	49,23	13,33	12,57

B.2. Resultados ANOVAs de material vegetal.Tabla B.2. Resultados promedio \pm desviación estándar ANOVAs material vegetal (hojas).

AÑO	PARTE	TTO.	P (%)	Ca (%)	Mg (%)	Na (%)	K (%)
2009	*L	T	0,093 \pm 0,02 a	0,635 \pm 0,23 a	0,322 \pm 0,03 a	0,010 \pm 0,01 a	0,572 \pm 0,13 a
		E	0,081 \pm 0,00 a	0,546 \pm 0,19 a	0,307 \pm 0,01 a	0,013 \pm 0,01 a	0,570 \pm 0,08 a
		D	0,088 \pm 0,02 a	0,514 \pm 0,09 a	0,300 \pm 0,04 a	0,012 \pm 0,01 a	0,561 \pm 0,07 a
	**P	T	0,070 \pm 0,03 a	0,726 \pm 0,12 a	0,755 \pm 0,24 a	0,018 \pm 0,01 a	0,666 \pm 0,37 a
		E	0,067 \pm 0,01 a	0,689 \pm 0,15 a	0,772 \pm 0,15 a	0,013 \pm 0,01 a	0,644 \pm 0,20 a
		D	0,056 \pm 0,01 a	0,661 \pm 0,16 a	0,704 \pm 0,08 a	0,015 \pm 0,01 a	0,571 \pm 0,00 a
2010	L	T	0,126 \pm 0,01 a	0,667 \pm 0,08 a	0,301 \pm 0,04 a	0,008 \pm 0,00 a	0,780 \pm 0,09 a
		E	0,140 \pm 0,02 a	0,741 \pm 0,18 a	0,295 \pm 0,03 a	0,005 \pm 0,00 a	0,887 \pm 0,05 a
		D	0,123 \pm 0,01 a	0,587 \pm 0,11 a	0,316 \pm 0,04 a	0,005 \pm 0,00 a	0,826 \pm 0,06 a
	P	T	0,098 \pm 0,04 a	0,771 \pm 0,19 a	0,710 \pm 0,29 a	0,09 \pm 0,00 a	0,808 \pm 0,19 a
		E	0,120 \pm 0,04 a	0,786 \pm 0,14 a	0,737 \pm 0,21 a	0,009 \pm 0,00 a	0,993 \pm 0,24 a
		D	0,096 \pm 0,04 a	0,728 \pm 0,09 a	0,699 \pm 0,16 a	0,007 \pm 0,00 a	0,852 \pm 0,11 a
2011	L	T	0,168 \pm 0,04 a	0,912 \pm 0,33 a	0,342 \pm 0,04 a	0,005 \pm 0,00 a	0,697 \pm 0,05 a
		E	0,189 \pm 0,06 a	0,948 \pm 0,33 a	0,358 \pm 0,06 a	0,005 \pm 0,00 a	0,806 \pm 0,07 b
		D	0,171 \pm 0,06 a	1,017 \pm 0,17 a	0,339 \pm 0,04 a	0,006 \pm 0,00 a	0,709 \pm 0,05 a
	P	T	0,221 \pm 0,09 a	1,286 \pm 0,34 a	1,012 \pm 0,27 a	0,011 \pm 0,00 a	0,866 \pm 0,26 a
		E	0,241 \pm 0,11 a	1,368 \pm 0,38 a	0,960 \pm 0,21 a	0,010 \pm 0,00 a	0,941 \pm 0,32 a
		D	0,209 \pm 0,09 a	1,252 \pm 0,26 a	0,933 \pm 0,24 a	0,011 \pm 0,00 a	0,988 \pm 0,19 a
AÑO	PARTE	TTO.	K (%)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)
2009	L	T	0,572 \pm 0,13 a	122,00 \pm 28,43 a	282,76 \pm 87,07 a	12,48 \pm 2,98 a	14,07 \pm 2,83 a
		E	0,570 \pm 0,08 a	117,78 \pm 11,66 a	215,88 \pm 64,95 a	12,58 \pm 3,29 a	12,84 \pm 1,98 a
		D	0,561 \pm 0,07 a	120,07 \pm 17,09 a	217,55 \pm 94,07 a	12,42 \pm 3,49 a	14,07 \pm 1,85 a
	P	T	0,666 \pm 0,37 a	52,33 \pm 20,94 a	428,86 \pm 189,89 a	7,87 \pm 3,10 a	21,82 \pm 3,05 a
		E	0,644 \pm 0,20 a	47,45 \pm 9,05 a	321,60 \pm 106,73 a	7,40 \pm 1,27 a	22,20 \pm 3,30 a
		D	0,571 \pm 0,00 a	56,23 \pm 16,38 a	357,02 \pm 224,26 a	8,06 \pm 2,82 a	8,06 \pm 2,82 a
2010	L	T	0,780 \pm 0,09 a	243,45 \pm 82,63 a	301,56 \pm 47,65 a	28,12 \pm 10,70 a	14,50 \pm 4,62 a
		E	0,887 \pm 0,05 a	323,92 \pm 138,94 a	292,73 \pm 58,28 a	30,88 \pm 7,60 a	15,73 \pm 9,72 a
		D	0,826 \pm 0,06 a	234,97 \pm 29,02 a	259,95 \pm 77,11 a	29,32 \pm 11,94 a	21,40 \pm 10,18 a
	P	T	0,808 \pm 0,19 a	39,43 \pm 10,46 a	775,27 \pm 258,29 a	12,92 \pm 5,26 a	25,10 \pm 8,12 a
		E	0,993 \pm 0,24 a	54,92 \pm 16,79 a	495,36 \pm 145,63 a	12,90 \pm 1,92 a	26,18 \pm 7,46 a
		D	0,852 \pm 0,11 a	43,33 \pm 13,31 a	550,77 \pm 223,38 a	12,35 \pm 4,71 a	20,24 \pm 10,50 a
2011	L	T	0,697 \pm 0,05 a	248,65 \pm 79,57 a	576,86 \pm 222,83 a	14,27 \pm 5,47 a	24,73 \pm 10,03 a
		E	0,806 \pm 0,07 b	311,97 \pm 58,52 a	485,80 \pm 123,52 a	15,00 \pm 5,67 a	24,97 \pm 6,33 a
		D	0,709 \pm 0,05 a	269,74 \pm 106,67 a	408,58 \pm 89,80 a	20,63 \pm 7,40 a	23,00 \pm 7,07 a
	P	T	0,866 \pm 0,26 a	83,67 \pm 39,14 a	980,46 \pm 491,47 a	9,37 \pm 3,61 a	43,62 \pm 14,42 a
		E	0,941 \pm 0,32 a	87,33 \pm 17,58 a	781,50 \pm 348,95 a	9,50 \pm 3,19 a	39,75 \pm 13,66 a
		D	0,988 \pm 0,19 a	77,06 \pm 16,20 a	687,72 \pm 291,32 a	11,73 \pm 3,42 a	38,45 \pm 12,48 a

*L: Limbos; **P: Peciolos.

Letras distintas en la misma columna indican diferencias significativas entre las medias con un nivel de significación de 5% (Prueba HSD de Tukey).

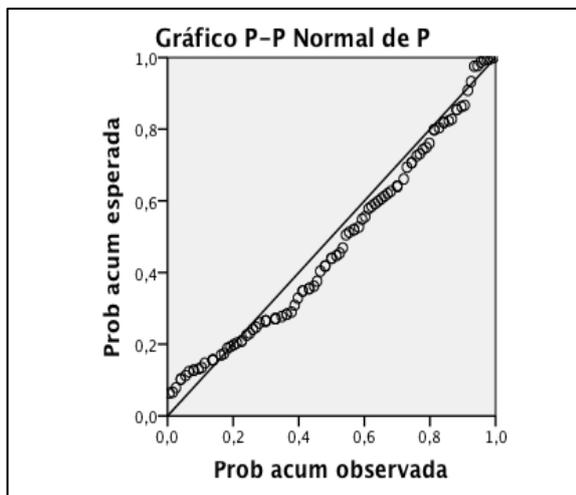
Tabla B.2. Resultados promedio \pm desviación estándar ANOVAs material vegetal (hojas) continuación.

AÑO	PARTE	TTO.	B (mg/kg)
2009	L	T	16,12 \pm 6,63 a
		E	15,17 \pm 3,25 a
		D	11,90 \pm 2,06 a
	P	T	11,30 \pm 4,47 a
		E	14,03 \pm 3,94 a
		D	15,85 \pm 3,25 a
2010	L	T	15,47 \pm 3,72 a
		E	18,10 \pm 10,42 a
		D	12,80 \pm 5,45 a
	P	T	17,40 \pm 8,24 a
		E	19,08 \pm 9,53 a
		D	12,27 \pm 6,65 a
2011	L	T	20,02 \pm 12,92 a
		E	50,08 \pm 49,77 a
		D	21,94 \pm 16,13 a
	P	T	23,87 \pm 13,59 a
		E	28,18 \pm 20,70 a
		D	18,20 \pm 9,76 a

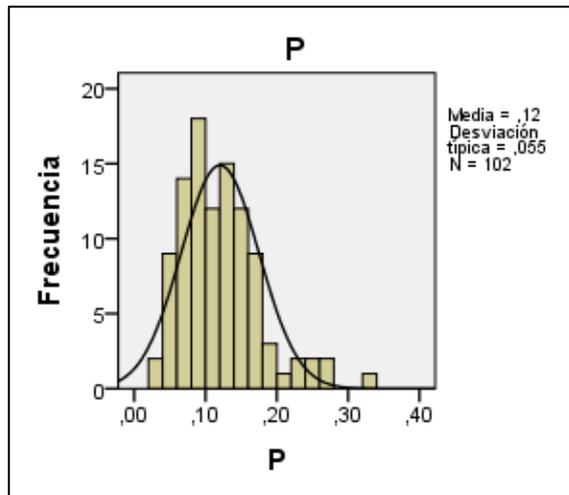
Letras distintas en la misma columna indican diferencias significativas entre las medias con un nivel de significación de 5% (Prueba HSD de Tukey).

B.3. Resultados ACP de material vegetal.

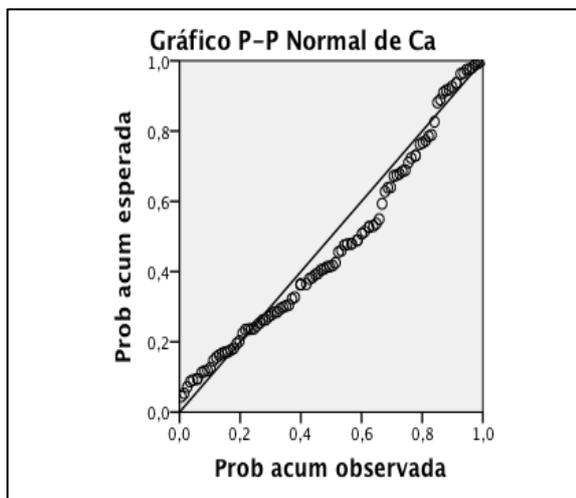
Contrastes de normalidad de las variables.



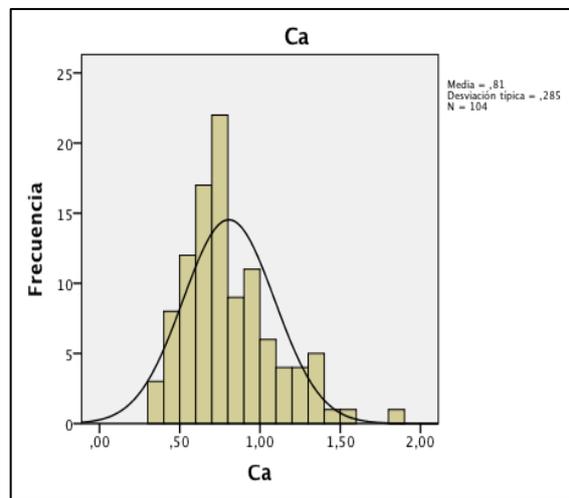
Gráfica II.1. Curva P-P normal P Hojas.



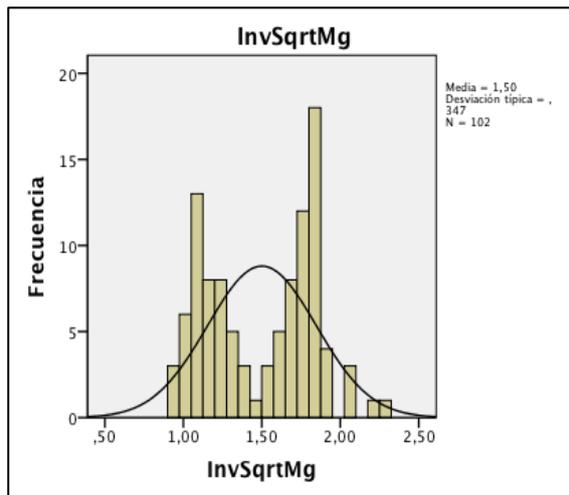
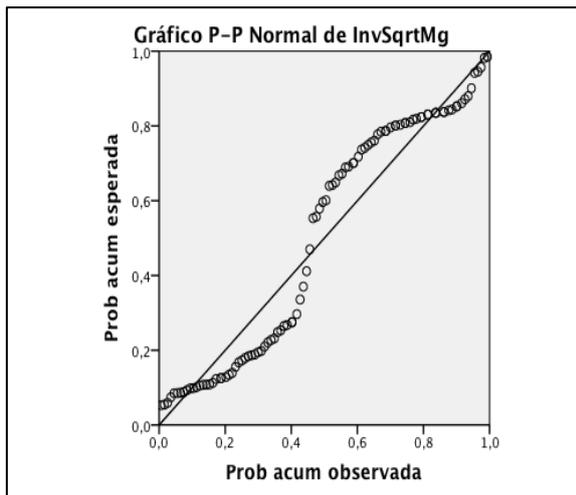
Gráfica II.2. Distribución de frecuencias P Hojas.



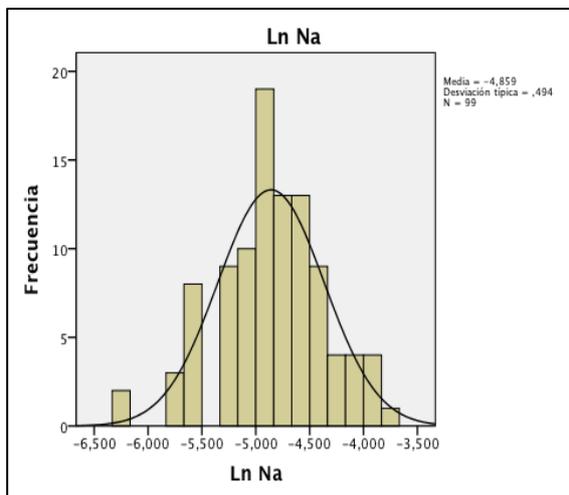
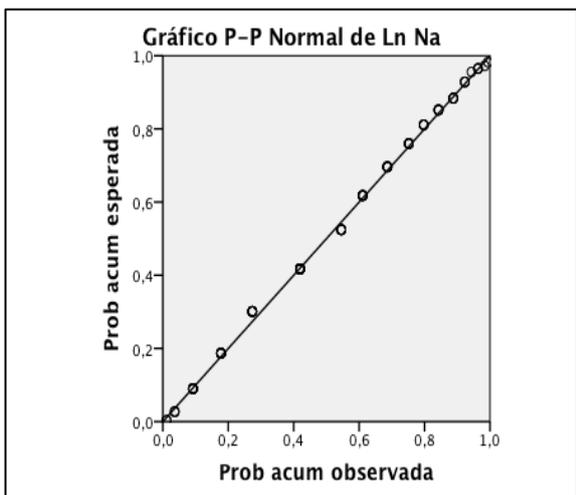
Gráfica II.3. Curva P-P normal Ca Hojas.



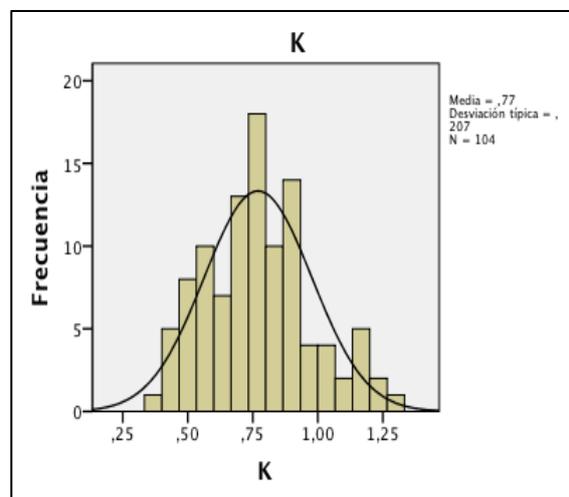
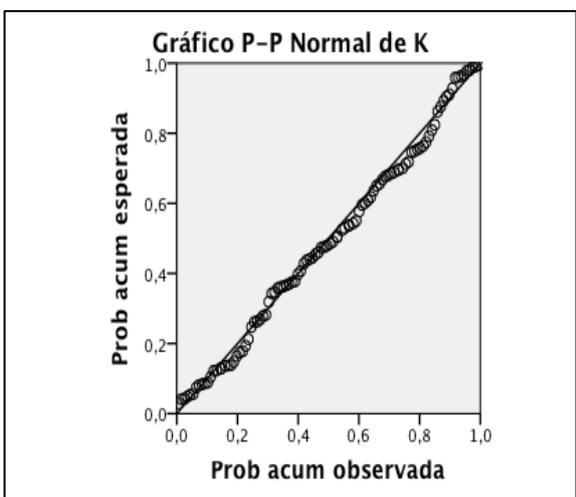
Gráfica II.4. Distribución de frecuencias Ca Hojas.



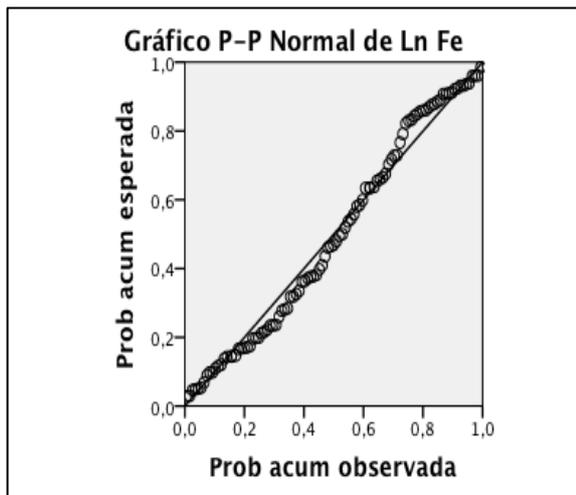
Gráfica II.5. Curva P-P normal $1/\sqrt{Mg}$ Hojas. Gráfica II.6. Distribución de frecuencias $1/\sqrt{Mg}$ Hojas.



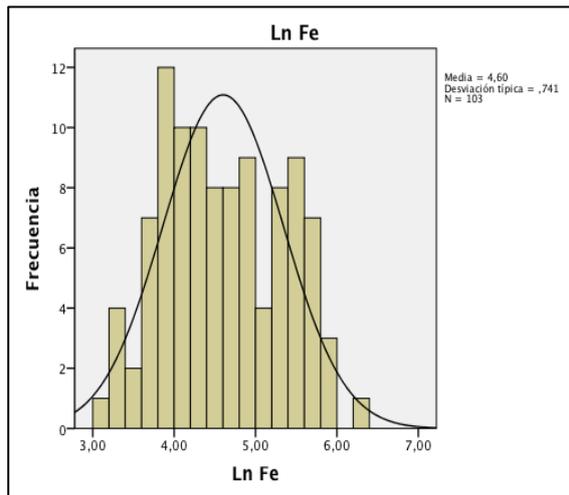
Gráfica II.7. Curva P-P normal $\ln Na$ Hojas. Gráfica II.8. Distribución de frecuencias $\ln Na$ Hojas.



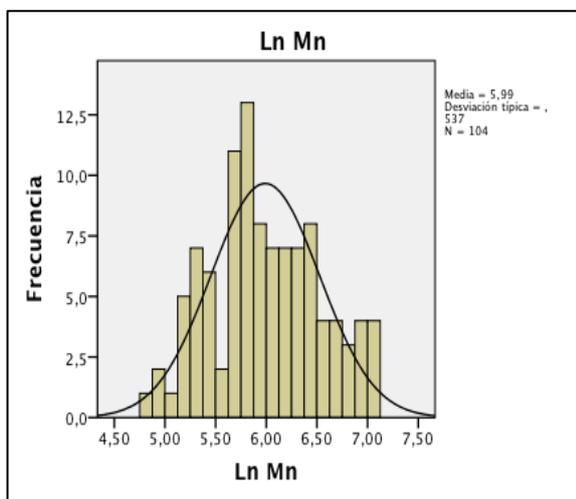
Gráfica II.9. Curva P-P normal K Hojas. Gráfica II.10. Distribución de frecuencias K Hojas.



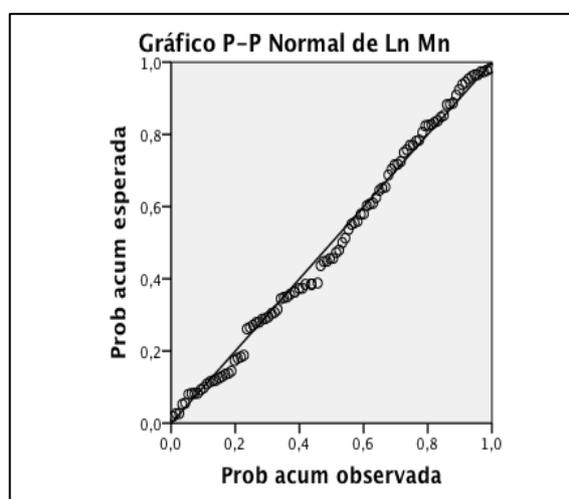
Gráfica II.11. Curva P-P normal *LnFe* Hojas.



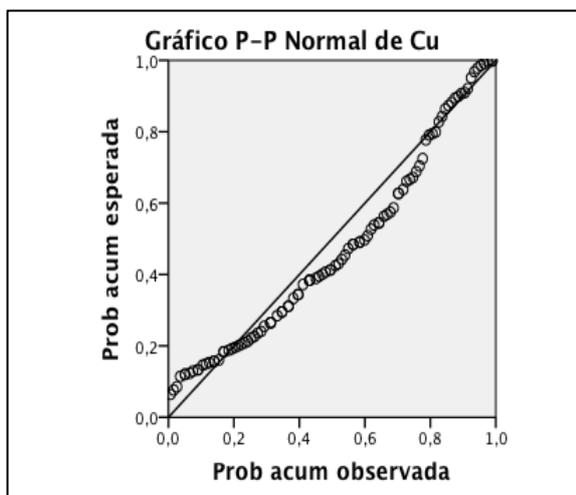
Gráfica II.12. Distribución de frecuencias *LnFe* Hojas.



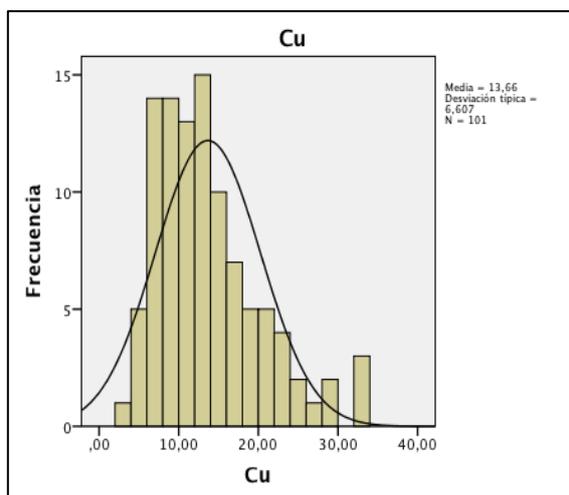
Gráfica II.13. Curva P-P normal *LnMn* Hojas.



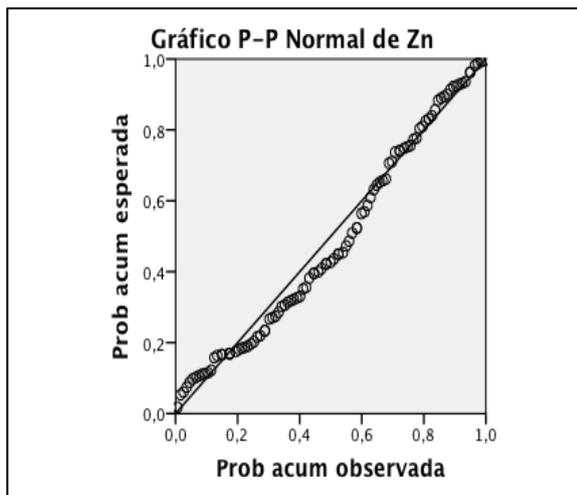
Gráfica II.14. Distribución de frecuencias *LnMn* Hojas.



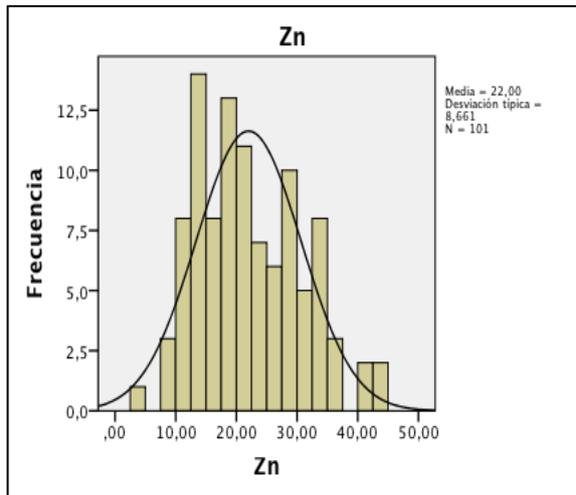
Gráfica II.15. Curva P-P normal *Cu* Hojas.



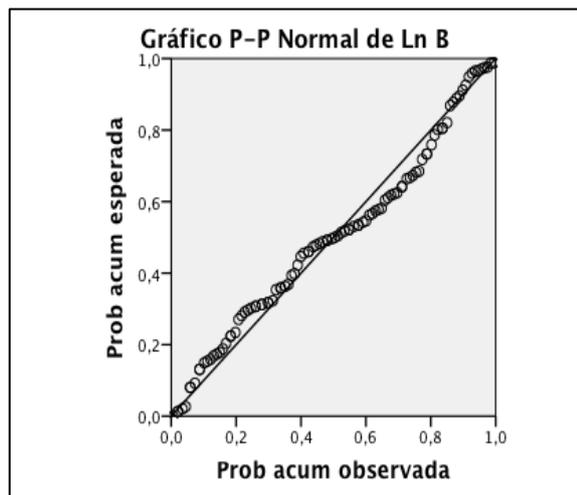
Gráfica II.16. Distribución de frecuencias *Cu* Hojas.



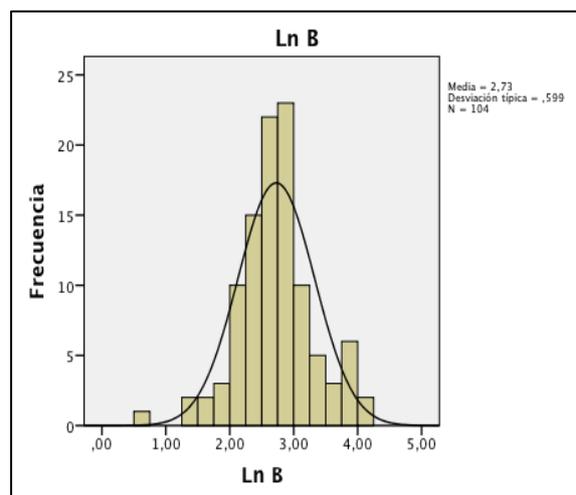
Gráfica II.17. Curva P-P normal Zn Hojas.



Gráfica II.18. Distribución de frecuencias Zn Hojas.



Gráfica II.19. Curva P-P normal LnB Hojas.



Gráfica II.20. Distribución de frecuencias LnB Hojas.

Tabla B.3. Test de K-S y estadísticos descriptivos para el conjunto global de los datos sin outliers (parámetros hojas transformados).

Parámetro	N	Media	DS	Sesgo	Curtosis	Sig. (K-S)
P	102	0,12	0,05	1,08	1,43	0,35
Ca	104	0,81	0,29	0,95	1,02	0,11
*1/Sqrt Mg	102	1,5	0,35	-0,01	-1,31	0,05
Ln Na	99	-4,86	0,49	-0,24	0,08	0,30
K	104	0,77	0,21	0,36	-0,18	0,93
**Ln Fe	103	4,6	0,74	0,12	-0,98	0,46
**Ln Mn	104	5,99	0,54	0,16	-0,63	0,63
Cu	101	13,66	6,61	1,04	0,8	0,18
Zn	101	22	8,66	0,48	-0,37	0,38
**Ln B	104	2,73	0,6	-0,25	1,39	0,45

* $1/\sqrt{\text{Mg}}$; ** Logaritmo neperiano (*Fe*, *Mn* y *B*).

Tabla B. 4. Matriz de significación unilateral de las variables en material vegetal.

	P	Ca	InvSqrtMg	LnNa	K	LnFe	LnMn	Cu	Zn	LnB
P		,002	,080	,010	,012	,000	,031	,218	,101	,468
Ca	,002		,080	,363	,254	,065	,002	,351	,000	,110
InvSqrtMg	,080	,080		,015	,217	,000	,000	,000	,000	,150
LnNa	,010	,363	,015		,394	,000	,471	,036	,234	,020
K	,012	,254	,217	,394		,112	,000	,065	,036	,451
LnFe	,000	,065	,000	,000	,112		,200	,000	,431	,139
LnMn	,031	,002	,000	,471	,000	,200		,277	,000	,319
Cu	,218	,351	,000	,036	,065	,000	,277		,169	,346
Zn	,101	,000	,000	,234	,036	,431	,000	,169		,481
LnB	,468	,110	,150	,020	,451	,139	,319	,346	,481	

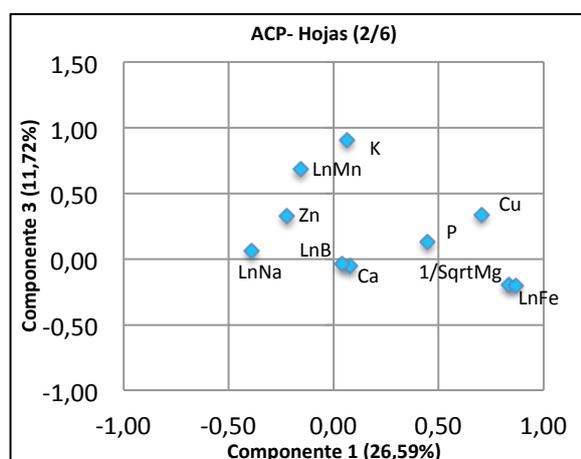
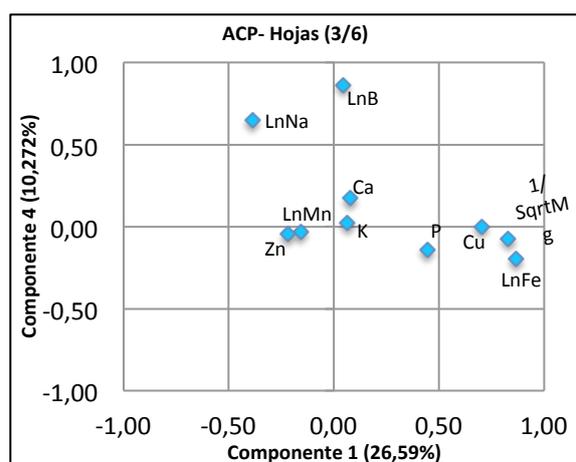
* Niveles de significación asociados a cada uno de los coeficientes de correlación. Un nivel crítico menor que 0.05 (en negrita) indica que la correlación poblacional entre el correspondiente par de variables puede ser considerado significativamente distinta de cero.

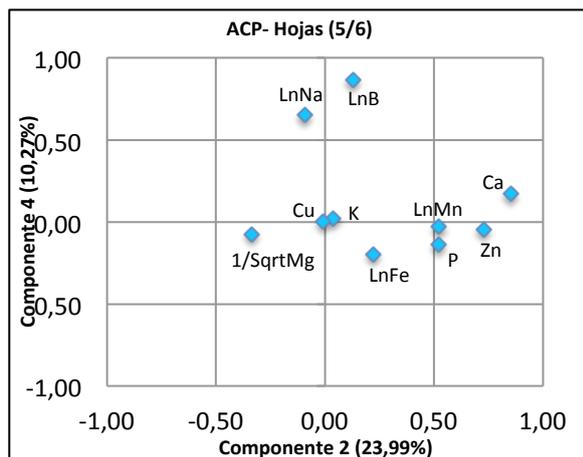
Tabla B.5. Comunalidades Hojas.

	Inicial	Extracción
P	1,000	,504
Ca	1,000	,764
InvSqrtMg	1,000	,849
Ln Na	1,000	,589
K	1,000	,836
Ln Fe	1,000	,878
Ln Mn	1,000	,769
Cu	1,000	,609
Zn	1,000	,688
Ln B	1,000	,769

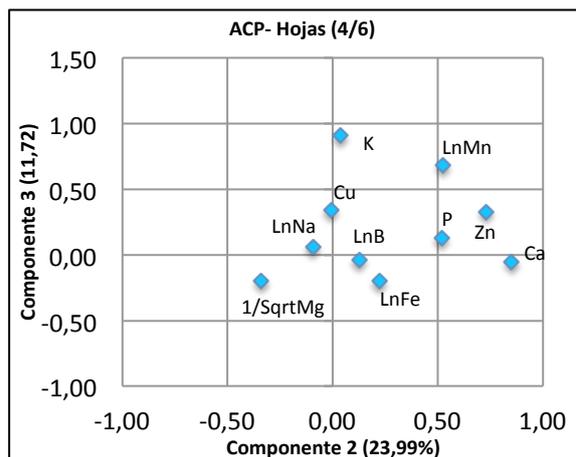
Tabla B.6. Tabla de extracción de los componentes principales según el porcentaje de varianza acumulada.

Compo- nente	Autovalores iniciales			Sumas de las saturaciones al cuadrado de la extracción		
	Total	% de la varianza	% acumulado	Total	% de la varianza	% acumulado
1	2,659	26,592	26,592	2,659	26,592	26,592
2	2,399	23,987	50,579	2,399	23,987	50,579
3	1,172	11,717	62,296	1,172	11,717	62,296
4	1,027	10,267	72,563	1,027	10,267	72,563

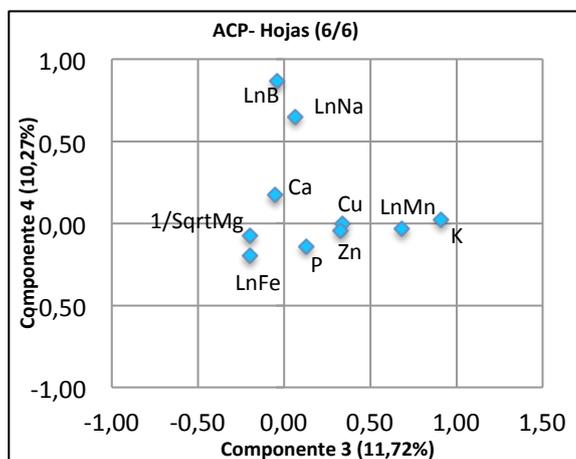
**Gráfica II.21.** ACP hojas rotación Varimax (2/6).**Gráfica II.22.** ACP hojas rotación Varimax (3/6).



Gráfica II.23. ACP hojas rotación Varimax (4/6).



Gráfica II.24. ACP hojas rotación Varimax (5/6).



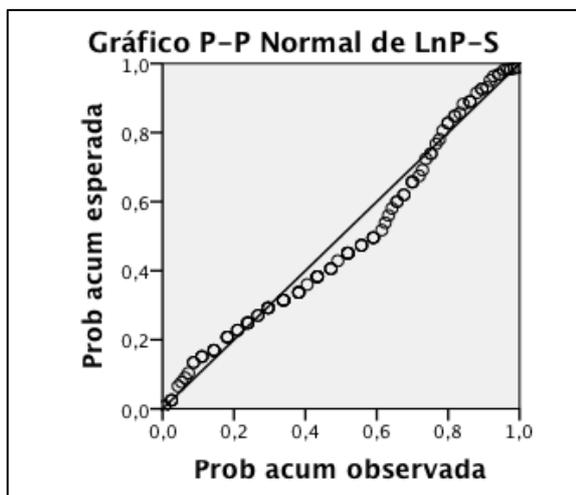
Gráfica II.25. ACP hojas rotación Varimax (6/6).

* Anexo III

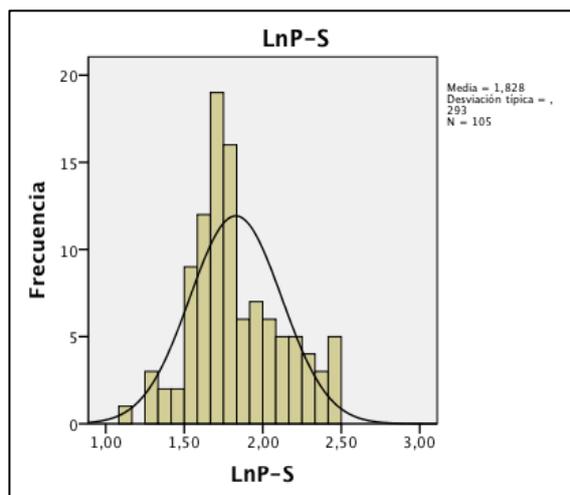
RESULTADOS CORRELACIÓN
SUELOS-HOJAS (ACP)

C.1. Resultados ACP Suelos - Hojas.

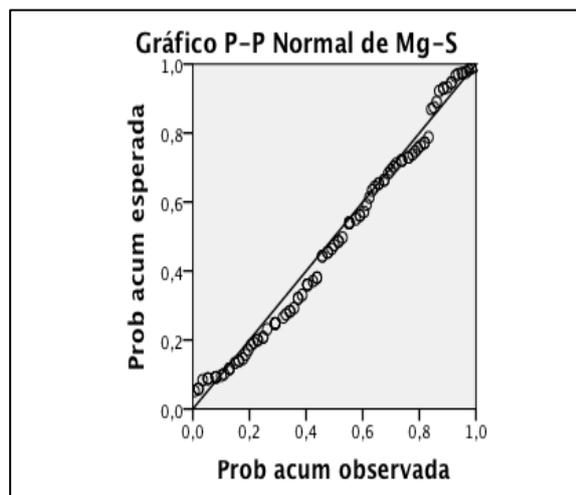
Contrastes de normalidad de las variables.



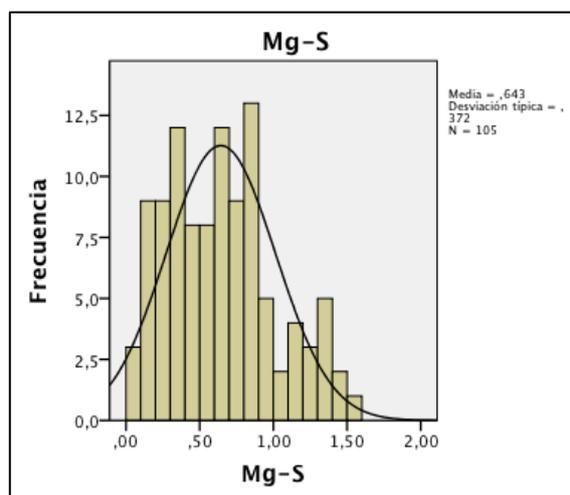
Gráfica III.1. Curva P-P normal *LnP* Suelos.



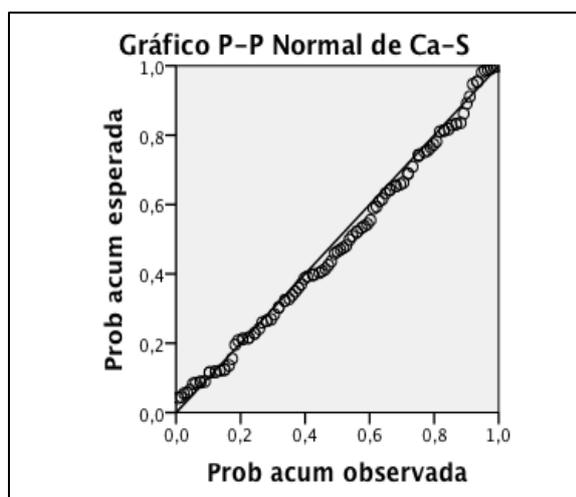
Gráfica III.2. Distribución de frecuencias *LnP* Suelos.



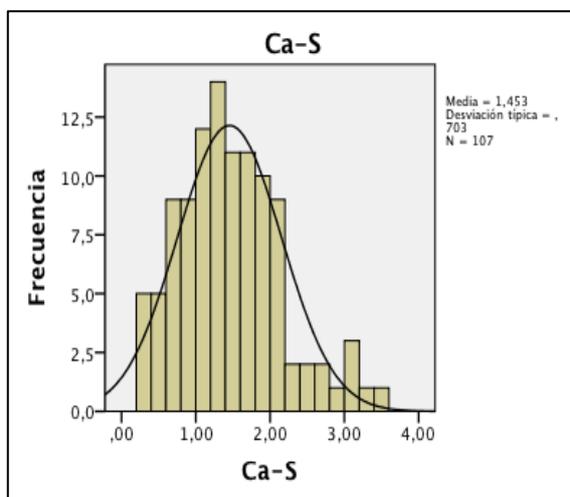
Gráfica III.3. Curva P-P normal *Ca* Suelos.



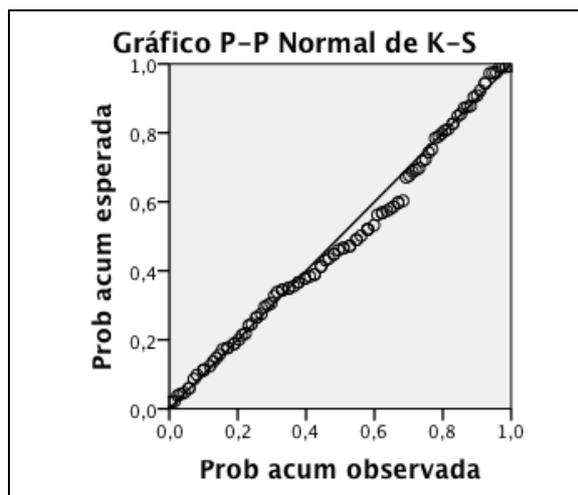
Gráfica III.4. Distribución de frecuencias *Ca* Suelos.



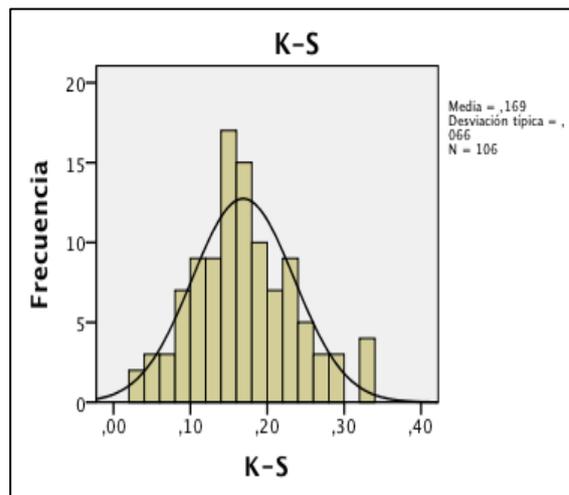
Gráfica III.5. Curva P-P normal *Mg* Suelos.



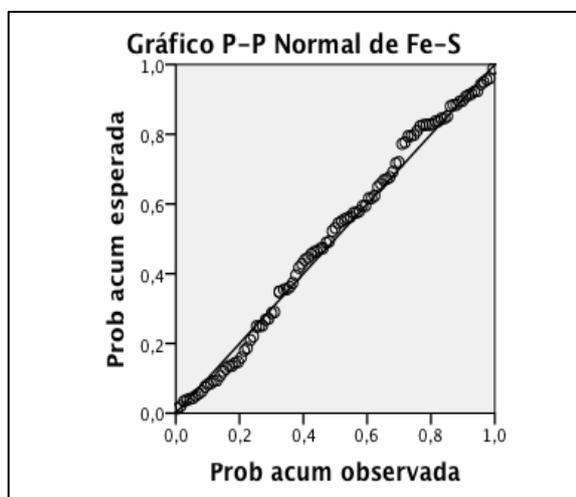
Gráfica III.6. Distribución de frecuencias *Mg* Suelos.



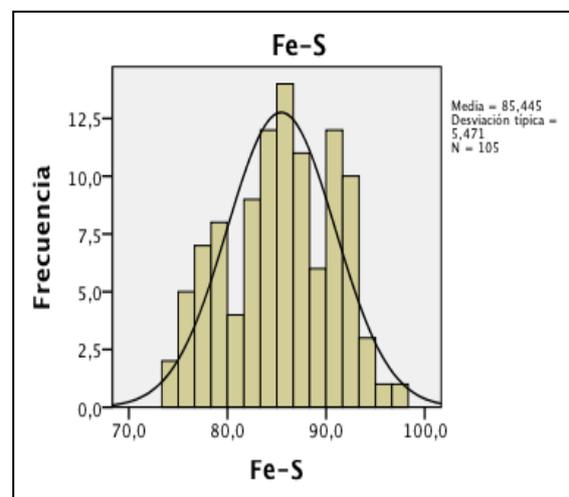
Gráfica III.7. Curva P-P normal K Suelos.



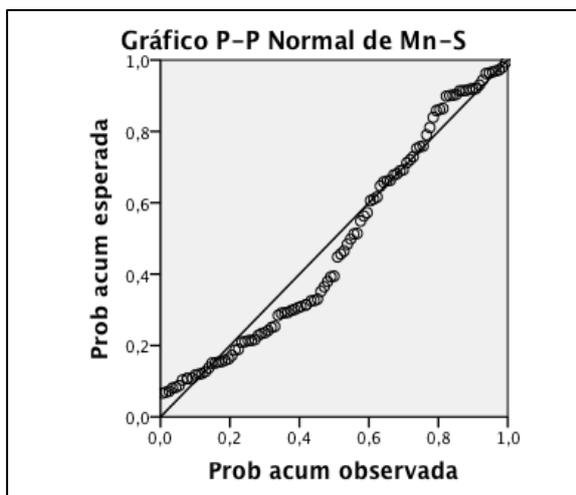
Gráfica III.8. Distribución de frecuencias K Suelos.



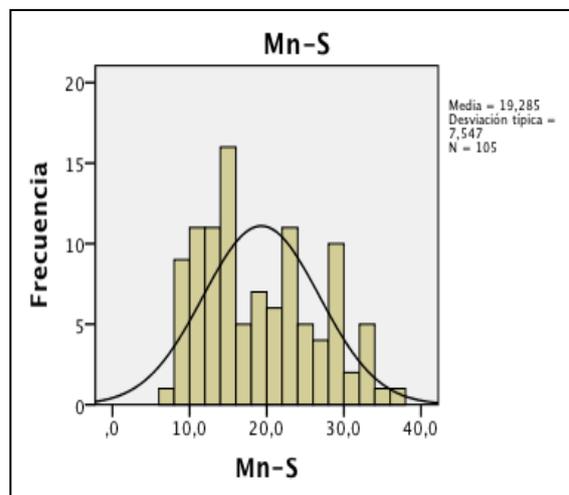
Gráfica III.9. Curva P-P normal Fe Suelos.



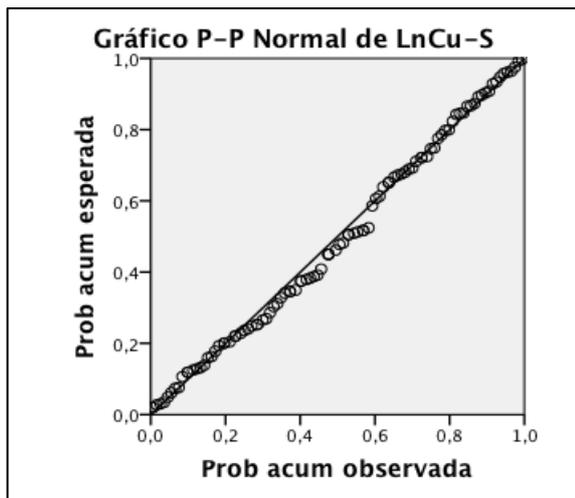
Gráfica III.10. Distribución de frecuencias Fe Suelos.



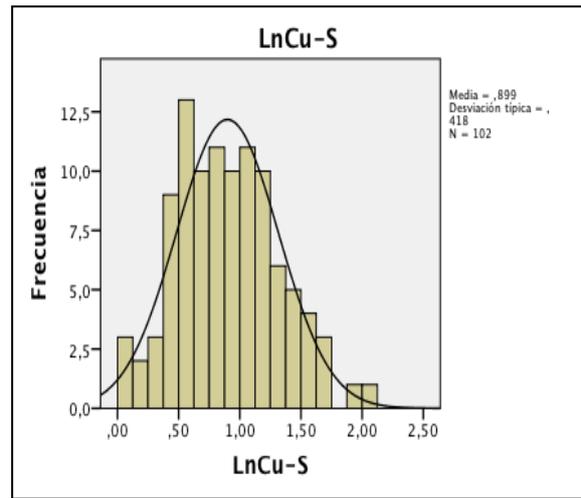
Gráfica III.11. Curva P-P normal Mn Suelos.



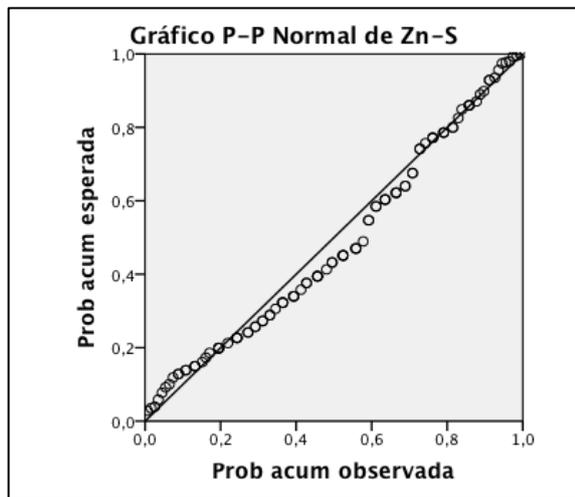
Gráfica III.12. Distribución de frecuencias Mn Suelos.



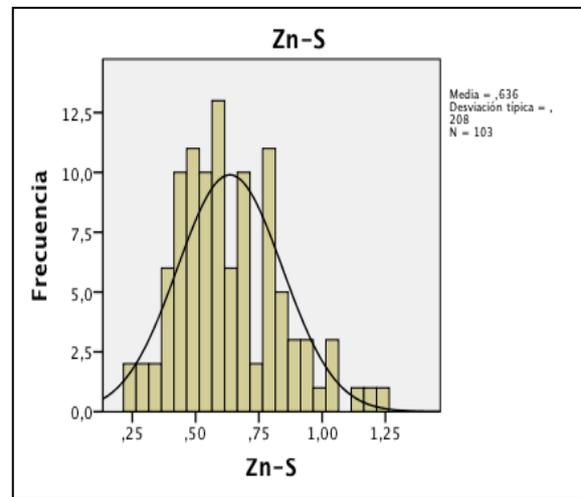
Gráfica III.13. Curva P-P normal *LnCu* Suelos.



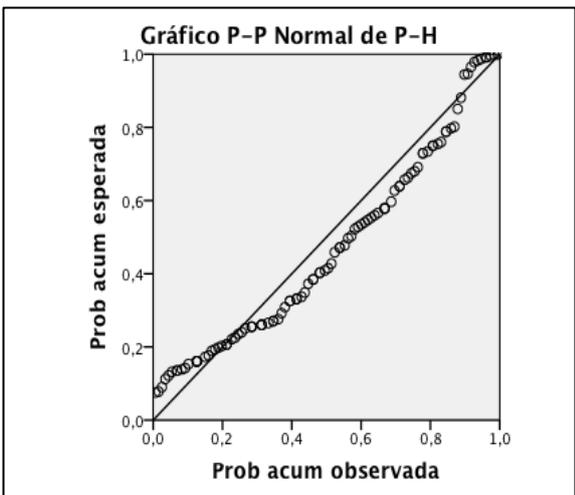
Gráfica III.14. Distribución de frecuencias *LnCu* Suelos.



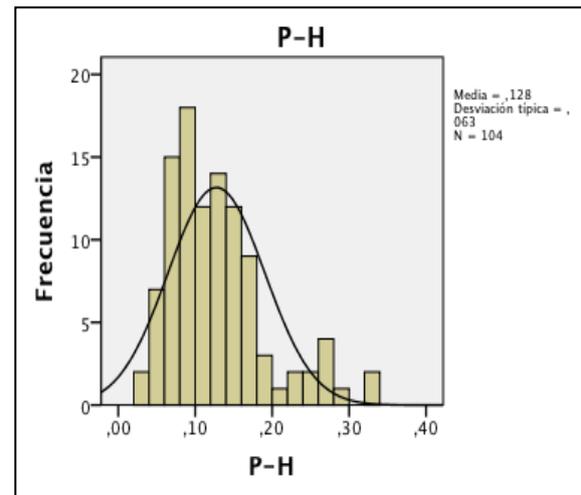
Gráfica III.15. Curva P-P normal *Zn* Suelos.



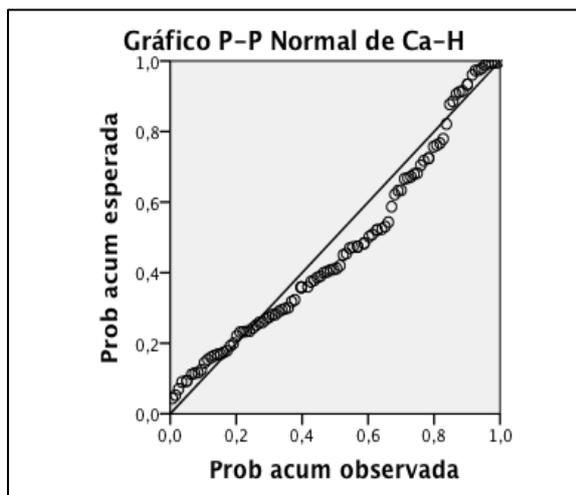
Gráfica III.16. Distribución de frecuencias *Zn* Suelos.



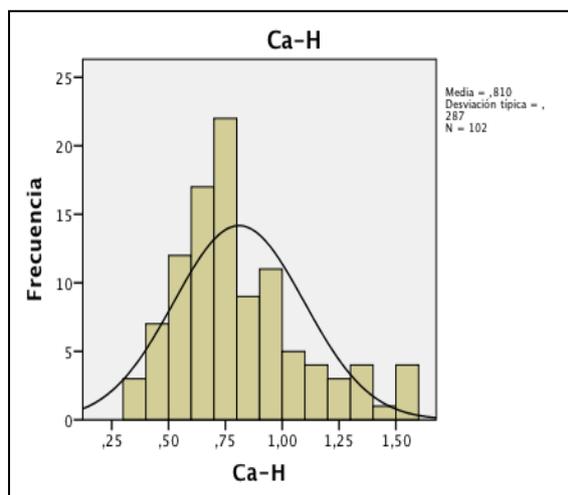
Gráfica III.17. Curva P-P normal *P* Hojas.



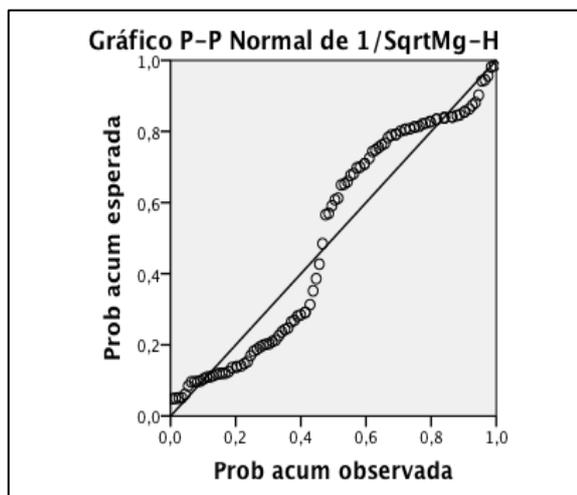
Gráfica III.18. Distribución de frecuencias *P* Hojas.



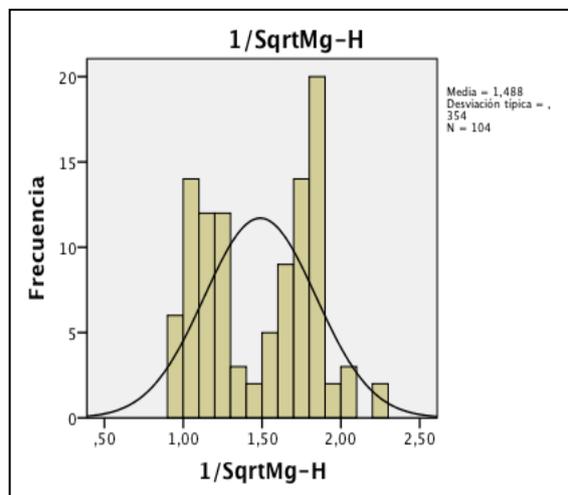
Gráfica III.19. Curva P-P normal Ca Hojas.



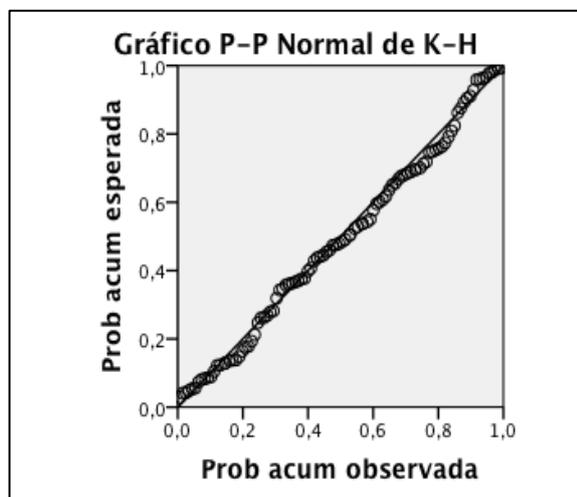
Gráfica III.20. Distribución de frecuencias Ca Hojas.



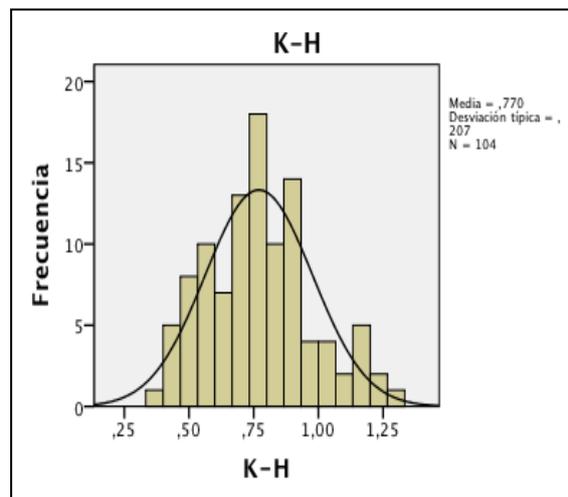
Gráfica III.21. Curva P-P normal 1/SqrtMg Hojas.



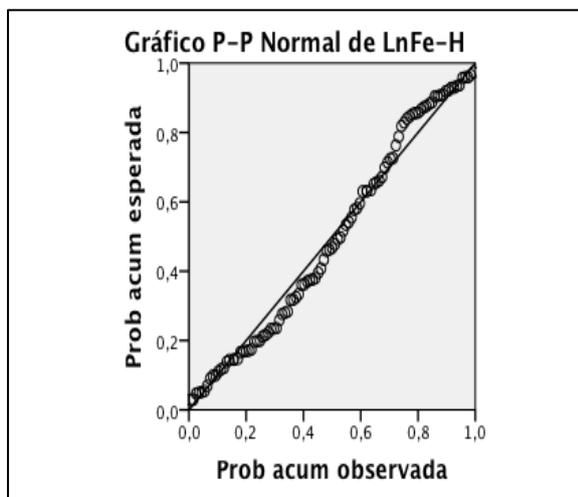
Gráfica III.22. Distribución de frecuencias 1/SqrtMg Hojas.



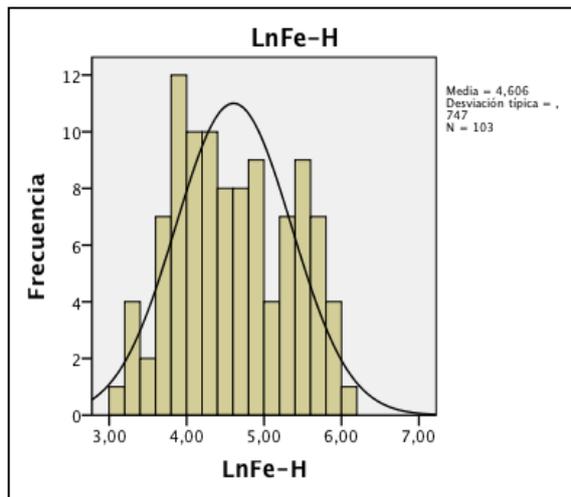
Gráfica III.23. Curva P-P normal K Hojas.



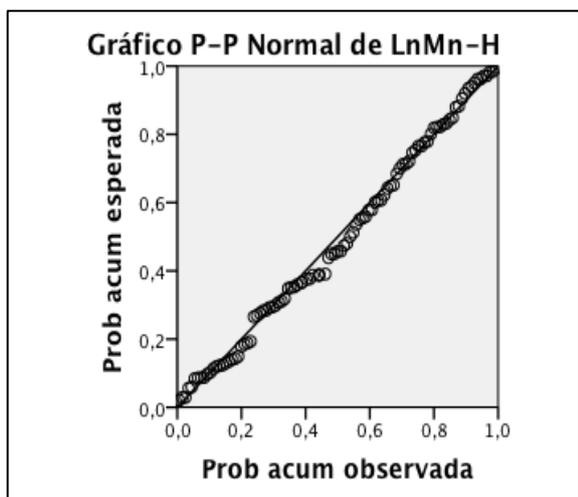
Gráfica III.24. Distribución de frecuencias K Hojas.



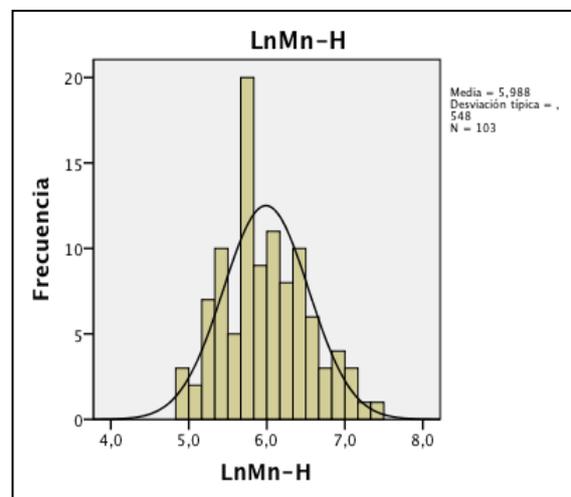
Gráfica III.25. Curva P-P normal *LnFe* Hojas.



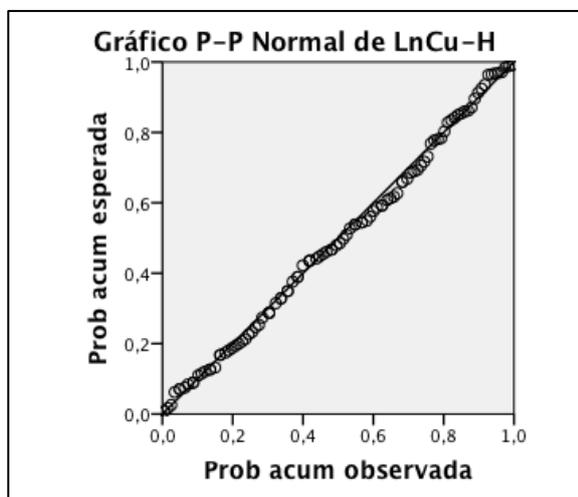
Gráfica III.26. Distribución de frecuencias *LnFe* Hojas.



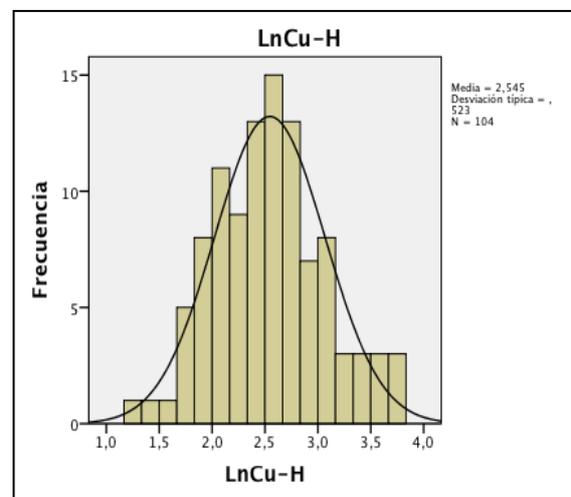
Gráfica III.27. Curva P-P normal *LnMn* Hojas.



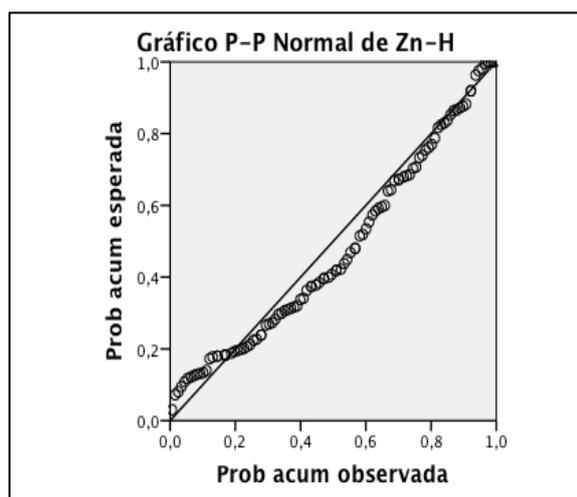
Gráfica III.28. Distribución de frecuencias *LnMn* Hojas.



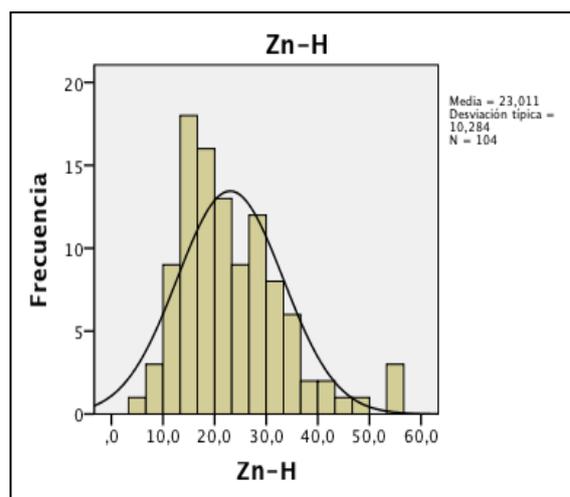
Gráfica III.29. Curva P-P normal *LnCu* Hojas.



Gráfica III.30. Distribución de frecuencias *LnCu* Hojas.



Gráfica III.29. Curva P-P normal Zn Hojas.



Gráfica III.30. Distribución de frecuencias Zn Hojas.

Tabla C.1. Test de K-S y estadísticos descriptivos para el conjunto de los datos sin outliers (parámetros Suelos - Hojas).

Parámetro	N	Media	DS	Sesgo	Curtosis	Sig. (K-S)
P-S	105	6,50	2,02	1,02	0,48	++
Ca-S	107	1,45	0,70	0,63	0,31	0,91
Mg-S	105	0,64	0,37	0,48	-0,49	0,69
K-S	106	0,17	0,07	0,41	0,00	0,42
Fe-S	105	85,44	5,47	-0,15	-0,74	0,67
Mn-S	105	19,29	7,55	0,45	-0,86	0,07
Cu-S	102	2,69	1,22	1,45	2,87	+
Zn-S	103	0,64	0,21	0,65	0,23	0,23
P-H	104	0,13	0,06	1,17	1,13	0,21
Ca-H	102	0,81	0,29	0,89	0,35	0,08
Mg-H	104	0,54	0,28	0,78	-0,48	+++
K-H	104	0,77	0,21	0,36	-0,18	0,93
Fe-H	103	131,29	98,50	1,11	0,33	++
Mn-H	103	465,24	282,09	1,58	2,72	+
Cu-H	104	14,64	8,32	1,48	2,09	+
Zn-H	104	23,01	10,28	1,01	1,10	0,19

Parámetros suelos-hojas de partida (-S, parámetro de Suelo; -H, parámetro de Hoja). +, Nivel de significación del 5 % ($p < 0,05$) según test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov; ++, Nivel de significación del 1 % ($p < 0,01$) según test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov; +++, Nivel de significación del 1 ‰ ($p < 0,001$) según test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov.

Tabla C.2. Test de K-S y estadísticos descriptivos para el conjunto de los datos sin outliers (parámetros Suelos - Hojas transformados).

Parámetro	N	Media	DS	Sesgo	Curtosis	Sig. (K-S)
LnP-S	105	1,83	0,29	0,36	-0,17	0,13
Ca-S	107	1,45	0,70	0,63	0,31	0,91
Mg-S	105	0,64	0,37	0,48	-0,49	0,69
K-S	106	0,17	0,07	0,41	0,00	0,42
Fe-S	105	85,44	5,47	-0,15	-0,74	0,67
Mn-S	105	19,29	7,55	0,45	-0,86	0,07
LnCu-S	102	0,90	0,42	0,28	-0,24	0,80
Zn-S	103	0,64	0,21	0,65	0,23	0,23
P-H	104	0,13	0,06	1,17	1,13	0,21
Ca-H	102	0,81	0,29	0,89	0,35	0,08
1/SqrtMg-H	104	1,49	0,35	-0,02	-1,29	0,05
K-H	104	0,77	0,21	0,36	-0,18	0,93
LnFe-H	103	4,61	0,75	0,12	-1,02	0,48
LnMn-H	103	5,99	0,55	0,29	-0,40	0,60
LnCu-H	104	2,54	0,52	0,19	-0,22	0,98
Zn-H	104	23,01	10,28	1,01	1,10	0,19

Parámetros suelos-hojas transformados (-S, parámetro de Suelo; -H, parámetro de Hoja). +, Nivel de significación del 5 % ($p < 0,05$) según test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov; ++, Nivel de significación del 1 % ($p < 0,01$) según test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov; +++, Nivel de significación del 1 % ($p < 0,001$) según test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov.

Tabla C.3. Matriz de correlaciones entre variables suelos-hojas.

Correlación	LnP-S	Ca-S	Mg-S	K-S	Fe-S	Mn-S	LnCu-S	Zn-S	P-H	Ca-H	1/SqrtMg-H	K-H	LnFe-H	LnMn-H	LnCu-H	Zn-H
LnP-S	1,00	-0,46	-0,46	0,46	0,29	-0,01	0,39	0,27	0,06	0,03	0,16	0,20	0,00	0,35	-0,08	-0,05
Ca-S	-0,46	1,00	0,75	0,05	0,16	-0,13	-0,02	0,16	0,08	0,20	-0,09	0,01	0,17	-0,08	0,04	0,13
Mg-S	-0,46	0,75	1,00	-0,04	0,07	-0,23	-0,09	0,16	0,08	-0,03	-0,13	0,09	-0,02	-0,25	-0,06	-0,10
K-S	0,46	0,05	-0,04	1,00	0,23	0,09	0,20	0,29	0,30	0,12	0,19	0,19	0,22	0,24	-0,07	-0,09
Fe-S	0,29	0,16	0,07	0,23	1,00	-0,34	0,19	0,27	0,39	0,41	-0,11	0,04	0,11	0,22	-0,15	0,35
Mn-S	-0,01	-0,13	-0,23	0,09	-0,34	1,00	0,07	0,20	0,01	-0,15	0,02	0,23	0,08	0,26	0,30	0,02
LnCu-S	0,39	-0,02	-0,09	0,20	0,19	0,07	1,00	0,36	-0,12	-0,22	0,46	-0,07	0,27	-0,02	0,04	-0,25
Zn-S	0,27	0,16	0,16	0,29	0,27	0,20	0,36	1,00	0,46	0,08	0,20	0,37	0,27	0,30	0,17	-0,16
P-H	0,06	0,08	0,08	0,30	0,39	0,01	-0,12	0,46	1,00	0,41	0,01	0,41	0,37	0,42	0,18	0,24
Ca-H	0,03	0,20	-0,03	0,12	0,41	-0,15	-0,22	0,08	0,41	1,00	-0,30	0,20	0,19	0,52	0,00	0,62
1/SqrtMg-H	0,16	-0,09	-0,13	0,19	-0,11	0,02	0,46	0,20	0,01	-0,30	1,00	0,02	0,63	-0,33	0,44	-0,48
K-H	0,20	0,01	0,09	0,19	0,04	0,23	-0,07	0,37	0,41	0,20	0,02	1,00	0,07	0,48	0,30	0,22
LnFe-H	0,00	0,17	-0,02	0,22	0,11	0,08	0,27	0,27	0,37	0,19	0,63	0,07	1,00	0,06	0,62	0,09
LnMn-H	0,35	-0,08	-0,25	0,24	0,22	0,26	-0,02	0,30	0,42	0,52	-0,33	0,48	0,06	1,00	0,09	0,55
LnCu-H	-0,08	0,04	-0,06	-0,07	-0,15	0,30	0,04	0,17	0,18	0,00	0,44	0,30	0,62	0,09	1,00	0,09
Zn-H	-0,05	0,13	-0,10	-0,09	0,35	0,02	-0,25	-0,16	0,24	0,62	-0,48	0,22	0,09	0,55	0,09	1,00

Tabla C.4. Matriz de significación unilateral de las variables suelos-hojas.

	LnP-S	Ca-S	Mg-S	K-S	Fe-S	Mn-S	LnCu-S	Zn-S	P-H	Ca-H	1/SqrtMg-H	K-H	LnFe-H	LnMn-H	LnCu-H	Zn-H
LnP-S		,000	,000	,000	,011	,477	,001	,016	,318	,408	,104	,063	,497	,003	,281	,347
Ca-S	,000		,000	,350	,105	,157	,431	,104	,281	,057	,248	,455	,088	,275	,390	,158
Mg-S	,000	,000		,389	,297	,034	,253	,111	,261	,423	,162	,237	,450	,026	,324	,217
K-S	,000	,350	,389		,039	,236	,057	,011	,009	,168	,072	,065	,041	,029	,282	,255
Fe-S	,011	,105	,297	,039		,003	,075	,018	,001	,000	,206	,366	,208	,043	,116	,003
Mn-S	,477	,157	,034	,236	,003		,300	,057	,479	,129	,446	,033	,281	,022	,009	,436
LnCu-S	,001	,431	,253	,057	,075	,300		,002	,186	,041	,000	,291	,017	,449	,390	,023
Zn-S	,016	,104	,111	,011	,018	,057	,002		,000	,277	,058	,001	,016	,009	,087	,111
P-H	,318	,281	,261	,009	,001	,479	,186	,000		,000	,463	,000	,002	,000	,082	,032
Ca-H	,408	,057	,423	,168	,000	,129	,041	,277	,000		,008	,057	,066	,000	,488	,000
1/SqrtMg-H	,104	,248	,162	,072	,206	,446	,000	,058	,463	,008		,424	,000	,005	,000	,000
K-H	,063	,455	,237	,065	,366	,033	,291	,001	,000	,057	,424		,300	,000	,010	,042
LnFe-H	,497	,088	,450	,041	,208	,281	,017	,016	,002	,066	,000	,300		,318	,000	,239
LnMn-H	,003	,275	,026	,029	,043	,022	,449	,009	,000	,000	,005	,000	,318		,240	,000
LnCu-H	,281	,390	,324	,282	,116	,009	,390	,087	,082	,488	,000	,010	,000	,240		,232
Zn-H	,347	,158	,217	,255	,003	,436	,023	,111	,032	,000	,000	,042	,239	,000	,232	

a. Niveles de significación asociados a cada uno de los coeficientes de correlación. Un nivel crítico menor que 0.05 (en negrita) indica que la correlación poblacional entre el correspondiente par de variables puede ser considerado significativamente distinta de cero.

Tabla C.5. Tabla de varianza total explicada para las variables suelos-hojas.

Compo nente	Autovalores iniciales			Sumas de las saturaciones al cuadrado de la extracción		
	Total	% de la varianza	% acumulado	Total	% de la varianza	% acumulado
1	3,43	21,42	21,42	3,43	21,42	21,42
2	2,83	17,72	39,13	2,83	17,72	39,13
3	2,28	14,28	53,41	2,28	14,28	53,41
4	1,85	11,56	64,98	1,85	11,56	64,98
5	1,39	8,67	73,65	1,39	8,67	73,65
6	,90	5,63	79,28			
7	,79	4,91	84,19			
8	,65	4,09	88,28			
9	,45	2,78	91,06			
10	,35	2,21	93,27			
11	,31	1,96	95,23			
12	,20	1,24	96,47			
13	,19	1,16	97,63			
14	,17	1,06	98,69			
15	,13	,82	99,52			
16	,08	,48	100,00			

Tabla C.6. Matriz de componentes suelos-hojas sin rotar.

	Componente				
	1	2	3	4	5
LnP-S	,407	,379	-,607	,373	,017
Ca-S	,082	-,296	,811	,154	,135
Mg-S	-,094	-,266	,798	,226	,344
K-S	,479	,279	-,072	,364	,190
Fe-S	,515	-,213	,042	,593	-,278
Mn-S	,160	,259	-,170	-,588	,440
LnCu-S	,138	,631	-,003	,390	-,026
Zn-S	,583	,345	,226	,193	,418
P-H	,732	-,082	,199	,002	,027
Ca-H	,613	-,525	,018	,006	-,311
1/SqrtMg-H	,033	,851	,260	-,021	-,277
K-H	,596	,003	,021	-,277	,436
LnFe-H	,459	,465	,444	-,209	-,480
LnMn-H	,751	-,251	-,345	-,169	,154
LnCu-H	,305	,388	,315	-,637	-,227
Zn-H	,480	-,624	-,110	-,245	-,312

Tabla C. 7. Matriz de componentes rotados suelos-hojas (Varimax).

	Componente				
	1	2	3	4	5
LnP-S	,062	,674	-,082	-,593	-,025
Ca-S	,127	,004	,076	,873	-,095
Mg-S	-,085	,022	-,097	,931	-,046
K-S	,088	,684	,024	-,034	,059
Fe-S	,521	,488	-,036	,095	-,471
Mn-S	-,100	-,023	,102	-,176	,780
LnCu-S	-,320	,593	,267	-,136	-,160
Zn-S	,051	,715	,161	,258	,339
P-H	,557	,381	,221	,204	,193
Ca-H	,854	,032	,034	,065	-,112
1/SqrtMg-H	-,437	,285	,762	-,103	-,079
K-H	,328	,296	,043	,109	,643
LnFe-H	,173	,172	,912	,078	-,036
LnMn-H	,694	,280	-,110	-,218	,422
LnCu-H	,088	-,135	,795	,002	,379
Zn-H	,853	-,237	-,021	-,057	,017

*** Anexo IV**

RESULTADOS DE VENDIMIAS

D.1. Resultados de Vendimias.**Tabla D.1.** Resultados promedios de los parámetros analizados en vendimia por tratamientos y año.

AÑO	MUESTRA	Rendimiento promedio (kg/ha)	Rto total (kg/ha)	Peso Racimo (g)	Peso 100 bayas (g)	% Peso Hollejos	% Peso Semillas
2009	T	6155,6	18466,8	236,0	226,3	23,5	4,0
	E	7041,3	21123,9	211,3	229,0	28,2	3,9
	D	6912,5	20737,4	215,3	213,7	31,5	3,9
2010	T	6407,2	19221,4	186,9	174,9	29,2	3,5
	E	8233,6	24700,9	223,6	189,1	26,8	3,3
	D	6984,7	20954,0	144,8	178,3	28,4	3,3
2011	T	4048,1	12144,2	173,8	194,0	33,7	5,1
	E	5157,0	15471,0	199,4	201,7	33,5	5,1
	D	5153,4	15460,1	196,6	202,9	37,8	5,4
AÑO	MUESTRA	% Peso Pulpa	pH	A.T. (g tartárico/l)	°Baumé	%Vol	°Brix
2009	T	72,5	3,45	5,50	12,9	13,6	23,2
	E	67,9	3,45	5,73	13,0	14,0	23,3
	D	64,6	3,47	5,35	12,9	13,5	23,1
2010	T	67,4	3,30	5,28	12,3	12,9	22,3
	E	69,9	3,36	5,53	12,9	13,5	23,3
	D	68,3	3,31	5,33	12,6	13,1	22,6
2011	T	61,2	3,42	3,40	13,0	13,7	23,5
	E	61,4	3,38	5,04	12,7	13,2	22,8
	D	56,8	3,41	3,90	13,0	13,7	23,4

Tabla D.2. Resultados promedio \pm desviación estándar ANOVAs vendimias.

AÑO	TTO.	Rdmto. (kg/ha)	Peso Racimo (g)	P 100 bayas (g)	% Peso Hollejos	% Peso Semillas	% Peso Pulpa
2009	T	6155,6 \pm 2097,1 a	236,0 \pm 23,4 a	226,3 \pm 25,7 a	23,5 \pm 1,0 a	4,0 \pm 0,5 a	72,5 \pm 0,6 a
	E	7041,3 \pm 3226,3 a	211,3 \pm 28,7 a	229,0 \pm 11,5 a	28,2 \pm 5,0 ab	3,9 \pm 0,7 a	67,9 \pm 5,7 a
	D	6912,7 \pm 2702,3 a	215,3 \pm 29,1 a	213,7 \pm 22,5 a	31,5 \pm 0,3 b	3,9 \pm 0,3 a	64,6 \pm 0,5 a
2010	T	6407,1 \pm 2395,3 a	186,9 \pm 47,6 a	174,7 \pm 20,0 a	29,2 \pm 2,1 a	3,5 \pm 0,9 a	67,4 \pm 1,4 a
	E	8233,6 \pm 3186,0 a	223,6 \pm 48,2 a	189,1 \pm 6,3 a	26,8 \pm 7,9 a	3,3 \pm 0,4 a	69,9 \pm 7,7 a
	D	6984,7 \pm 1877,7 a	144,7 \pm 30,7a	178,3 \pm 21,7 a	28,4 \pm 6,8 a	3,3 \pm 0,7 a	68,3 \pm 7,4 a
2011	T	4048,1 \pm 1209,9 a	173,8 \pm 11,6 a	194,3 \pm 17,7 a	33,7 \pm 4,3 a	5,1 \pm 0,4 a	61,2 \pm 4,8 a
	E	5157,0 \pm 2696,6 a	199,4 \pm 64,1 a	201,7 \pm 18,0 a	33,5 \pm 4,7 a	5,1 \pm 0,3 a	61,4 \pm 4,7 a
	D	5153,4 \pm 1301,4 a	196,6 \pm 42,1 a	202,9 \pm 13,1 a	37,8 \pm 1,1 a	5,4 \pm 0,2 a	56,9 \pm 0,9 a
AÑO	TTO.	pH	A.T. (g tartárico/l)	°Baumé	%Vol	°Brix	
2009	T	3,45 \pm 0,14 a	5,50 \pm 0,34 a	12,9 \pm 0,1 a	13,6 \pm 0,2 a	23,2 \pm 0,3 a	
	E	3,45 \pm 0,04 a	5,73 \pm 0,25 a	13,0 \pm 0,0 a	14,0 \pm 0,7 a	23,3 \pm 0,3 a	
	D	3,47 \pm 0,01 a	5,35 \pm 0,83 a	12,9 \pm 0,6 a	13,5 \pm 0,8 a	23,1 \pm 1,0 a	
2010	T	3,30 \pm 0,07 a	5,28 \pm 0,26 a	12,3 \pm 0,1 a	12,9 \pm 0,5 a	22,3 \pm 0,6 a	
	E	3,36 \pm 0,04 a	5,53 \pm 0,16 a	12,9 \pm 0,3 a	13,5 \pm 0,3 a	23,3 \pm 0,3 a	
	D	3,31 \pm 0,07 a	5,33 \pm 0,13 a	12,6 \pm 0,6 a	13,1 \pm 0,7 a	22,6 \pm 1,1 a	
2011	T	3,42 \pm 0,08 a	3,40 \pm 0,37 a	13,0 \pm 0,4 a	13,7 \pm 0,5 a	23,5 \pm 0,6 a	
	E	3,38 \pm 0,01 a	5,04 \pm 0,72 b	12,7 \pm 0,3 a	13,2 \pm 0,4 a	22,8 \pm 0,6 a	
	D	3,41 \pm 0,00 a	3,90 \pm 0,23 ab	13,0 \pm 0,2 a	13,7 \pm 0,3 a	23,4 \pm 0,2 a	

Letras distintas en la misma columna indican diferencias significativas entre las medias con un nivel de significación de 5% (Prueba HSD de Tukey).

Tabla D.3. Resultados promedio madurez fenólica (Método Glories).

Día recogida	MUESTRA	A520 (pH 1)	A520 (pH 3,2)	%EA	%MP
02/09/2009	T	1,091	0,654	40,1	26,4
	E	1,227	0,722	41,2	26,1
	D	1,532	0,910	40,6	30,7
04/09/2009	T	1,287	0,794	38,3	22,3
	E	1,526	0,955	37,4	22,2
	D	1,721	1,158	32,7	27,6
*09/09/2009	T	1,441	0,922	36,0 ± 2,4 b	19,4 ± 2,2 a
	E	1,673	1,071	36,0 ± 1,7 b	19,1 ± 3,4 a
	D	1,825	1,227	32,8 ± 1,5 a	25,4 ± 1,8 b
02/09/2010	T	1,472	0,721	51,0	44,9
	E	1,333	0,667	50,0	46,4
	D	1,549	0,700	54,8	41,1
10/09/2010	T	1,504	0,786	47,7	38,2
	E	1,426	0,738	48,2	37,3
	D	1,633	0,833	49,0	38
15/09/2010	T	1,603	0,897	44,0	28,4
	E	1,541	0,831	46,1	27,7
	D	1,738	0,921	47,0	27,1
*20/09/2010	T	1,686	1,017	39,7 ± 1,2 b	16,3 ± 2,4 a
	E	1,648	1,035	37,2 ± 0,9 a	20,6 ± 1,8 b
	D	1,862	1,126	39,5 ± 1,0 b	23,3 ± 1,6 c
05/09/2011	T	1,093	0,597	45,4	27,4
	E	1,047	0,604	42,3	22,6
	D	0,967	0,566	41,5	23,8
08/09/2011	T	1,229	0,757	38,4	23,9
	E	1,206	0,753	37,6	18,4
	D	1,091	0,671	38,5	19,3
*11/09/2011	T	1,279	0,779	39,1 ± 2,6 c	20,1 ± 1,3 c
	E	1,298	0,836	35,6 ± 2,1 a	15,9 ± 2,2 a
	D	1,183	0,737	37,7 ± 1,7 b	17,5 ± 1,7 b

* Los ANOVAs con la desviación estándar sólo se han calculado para la fecha en la que se ha realizado la vendimia.

* **Anexo V**

RESULTADOS DE MOSTOS

E.1. Resultados promedio de los análisis de mostos.**Tabla E.1.** Resultados promedio mostos 2009.

AÑO	DÍA	MUESTRA	pH	I.C.	TONO	IPT	ANT. Lib. (mg/l)	I. (HCl) (%)
2009	1	T	3,47	6,4	0,66	32,1	498,1	0
		E	3,31	5,0	0,61	27,1	395,3	0
		D	3,44	4,2	0,51	33,9	660,8	0
	3	T	3,38	13,5	0,59	58,5	941,1	15,1
		E	3,41	15,7	0,71	50,1	792,5	6,6
		D	3,38	10,9	0,65	41,4	686,2	0
	4	T	3,49	12,0	0,55	60,7	964,3	44,0
		E	3,48	13,1	0,50	61,7	1019,7	47,2
		D	3,43	14,6	0,55	64,0	1004,1	39,1
	5	T	3,54	13,8	0,56	66,7	1055,7	52,7
		E	3,46	14,2	0,55	65,3	1052,3	55,4
		D	3,42	15,9	0,58	67,5	1081,9	52,3
	6	T	3,59	14,7	0,61	74,3	1041,7	52,3
		E	3,52	14,2	0,60	71,4	1037,5	51,2
		D	3,50	14,3	0,59	72,6	1056,4	53,0
	7	T	3,56	14,3	0,60	74,1	1066,7	54,7
		E	3,52	13,7	0,60	69,5	1017,0	54,1
		D	3,51	14,5	0,59	73,1	1067,8	58,9
	8	T	3,58	14,9	0,63	75,2	1042,4	46,0
		E	3,53	14,2	0,61	70,7	1013,6	46,3
		D	3,53	15,1	0,60	74,9	1065,2	53,1
	9	T	3,60	13,8	0,60	74,1	933,6	50,1
		E	3,55	13,1	0,60	70,7	962,0	46,6
		D	3,51	14,3	0,58	73,8	994,6	45,8
12	T	3,55	13,1	0,60	72,4	952,2	39,3	
	E	3,52	12,7	0,60	68,7	889,5	37,4	
	D	3,49	14,0	0,60	73,5	981,7	35,9	
15	T	3,56	18,1	0,66	71,9	900,9	48,7	
	E	3,53	24,3	0,71	71,9	878,2	55,9	
	D	3,50	22,6	0,69	75,8	968,5	49,7	

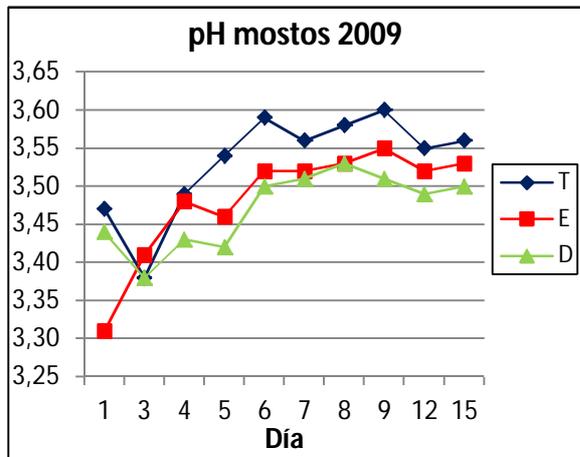
Tabla E.2. Resultados promedio mostos 2010.

AÑO	DÍA	MUESTRA	pH	I.C.	TONO	IPT	ANT. Lib. (mg/l)	I. (HCl) (%)
2 0 1 0	1	T	3,54	1,6	0,94	12,0	63,0	0
		E	3,59	2,4	1,31	12,0	61,2	0
		D	3,54	1,5	1,30	10,6	50,1	0
	3	T	3,63	4,1	0,67	33,6	324,6	0
		E	3,64	13,8	1,12	37,5	256,7	0
		D	3,58	8,8	1,06	33,6	277,7	0
	4	T	3,67	6,7	0,78	44,3	639,6	0
		E	3,60	3,3	0,82	33,9	465,8	0
		D	3,63	4,6	0,82	36,5	520,8	0
	7	T	3,55	15,7	0,63	76,4	1034,4	49,6
		E	3,55	19,7	0,69	74,3	1078,4	47,2
		D	3,52	16,6	0,65	74,6	1065,9	48,8
	8	T	3,57	14,2	0,62	77,5	978,3	42,9
		E	3,58	12,8	0,63	75,1	1039,0	42,3
		D	3,53	14,1	0,61	76,1	1040,9	45,4
	10	T	3,54	13,5	0,61	77,4	985,5	43,3
		E	3,55	12,8	0,63	77,2	1029,5	35,6
		D	3,50	13,7	0,60	78,1	1020,0	41,3
	11	T	3,57	13,3	0,56	77,2	952,1	37,6
		E	3,57	12,7	0,55	76,7	988,2	38,6
		D	3,52	13,1	0,53	77,1	978,7	39,4
	12	T	3,54	12,5	0,55	75,3	923,7	40,1
		E	3,58	12,0	0,56	74,3	930,1	43,4
		D	3,53	12,5	0,54	74,6	948,0	39,8
	13	T	3,54	12,3	0,55	74,9	899,4	35,4
		E	3,59	11,8	0,56	74,7	933,9	34,7
		D	3,54	12,4	0,55	75,3	930,5	35,9

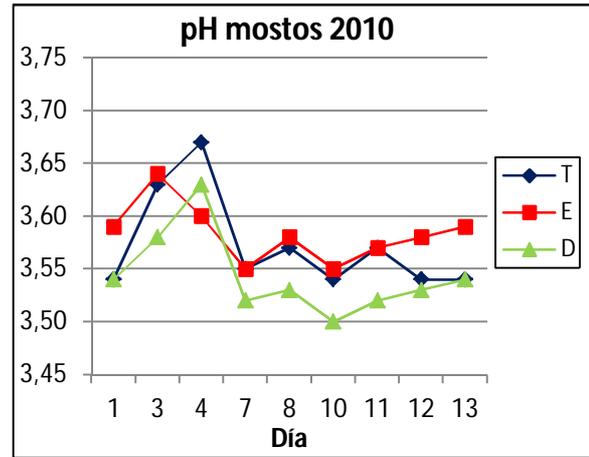
Tabla E.3. Resultados promedio mostos 2011.

AÑO	DÍA	MUESTRA	pH	I.C.	TONO	IPT	ANT. Lib. (mg/l)	I. (HCl) (%)
2 0 1 1	1	T	3,52	20,1	1,13	34,2	390,3	0
		E	3,62	14,4	1,06	27,5	348,2	0
		D	3,52	8,9	0,92	22,6	298,2	0
	2	T	3,46	12,7	0,92	34,5	517,8	0
		E	3,66	13,1	1,05	33,6	512,9	0
		D	3,50	19,0	1,09	36,2	528,8	0
	3	T	3,31	24,3	0,86	45,5	745,8	0
		E	3,64	26,1	1,09	46,8	676,7	0
		D	3,43	20,6	0,99	43,0	715,4	0
	4	T	3,36	8,3	0,66	41,7	834,9	0,0
		E	3,36	11,9	0,73	46,6	737,4	0,0
		D	3,35	13,1	0,77	47,1	745,4	0,0
	5	T	3,33	12,0	0,51	67,9	1086,4	25,7
		E	3,35	13,8	0,59	67,1	1052,3	23,0
		D	3,35	12,9	0,59	66,7	1061,8	23,0
	6	T	3,36	14,6	0,53	80,6	1267,0	43,9
		E	3,39	13,7	0,52	81,4	1259,0	42,5
		D	3,35	14,4	0,54	81,8	1257,9	42,7
	7	T	3,43	17,8	0,52	89,8	1258,6	48,0
		E	3,48	16,0	0,54	89,5	1256,0	44,0
		D	3,45	16,3	0,55	89,6	1257,1	48,6
	8	T	3,41	17,1	0,55	91,1	1248,4	44,8
		E	3,48	16,1	0,57	92,3	1243,1	40,9
		D	3,46	16,7	0,58	92,0	1251,8	50,6
	9	T	3,44	16,7	0,57	88,8	1215,4	42,2
		E	3,48	15,9	0,58	91,0	1235,9	39,2
		D	3,44	16,2	0,58	90,4	1246,1	43,8
	10	T	3,42	15,0	0,57	86,3	1158,5	39,3
		E	3,45	14,7	0,56	87,8	1155,4	38,2
		D	3,45	15,1	0,56	87,5	1159,6	39,9
	11	T	3,42	15,4	0,56	86,6	1116,8	41,9
		E	3,47	14,6	0,57	86,7	1111,1	41,0
		D	3,46	14,7	0,55	86,4	1151,3	39,2
	12	T	3,44	16,1	0,58	87,0	1128,9	40,9
		E	3,49	15,1	0,60	86,3	1083,4	40,0
		D	3,45	15,5	0,59	87,2	1125,9	40,7

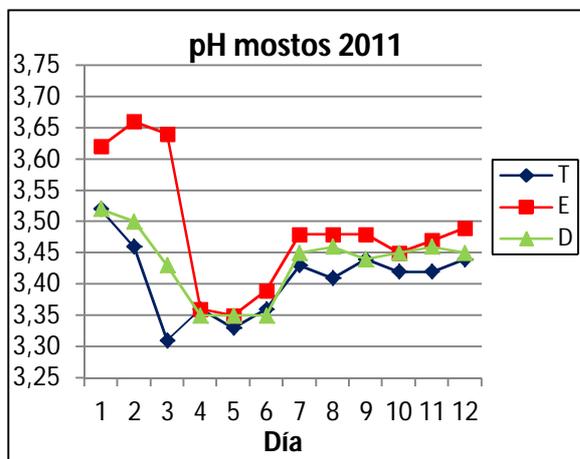
E.2. Gráficas de evolución de los parámetros de mostos.



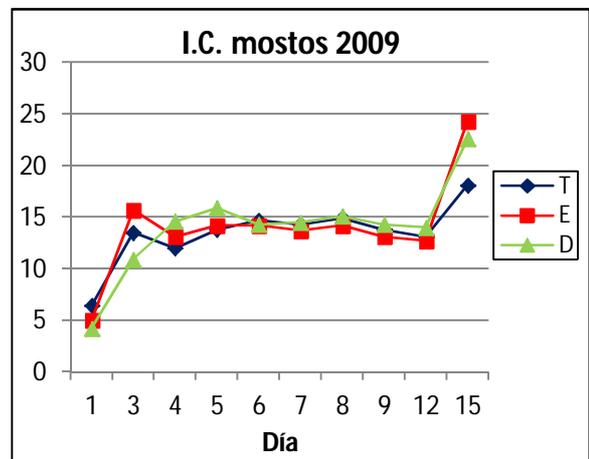
Gráfica V.1. Evolución pH mostos 2009.



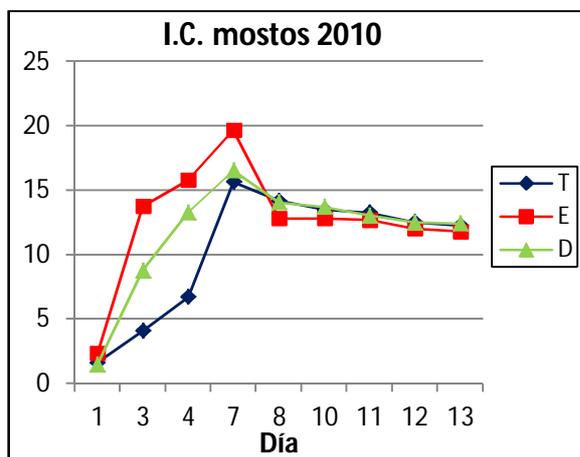
Gráfica V.2. Evolución pH mostos 2010.



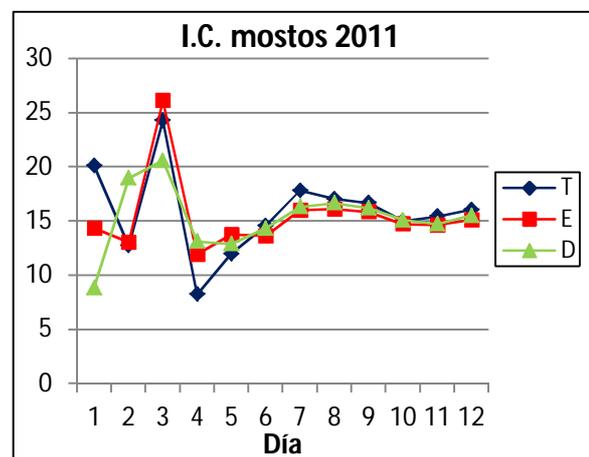
Gráfica V.3. Evolución pH mostos 2011.



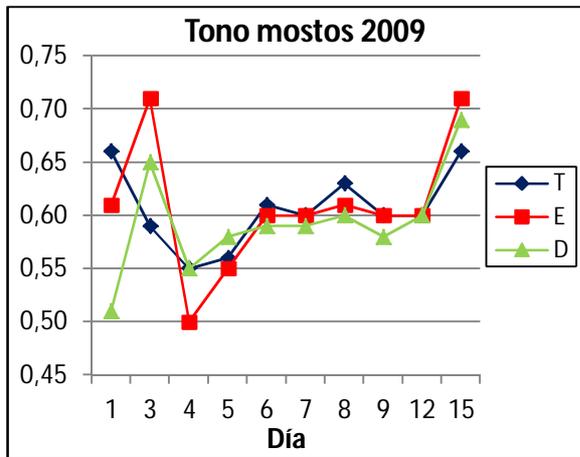
Gráfica V.4. Evolución I.C. mostos 2009.



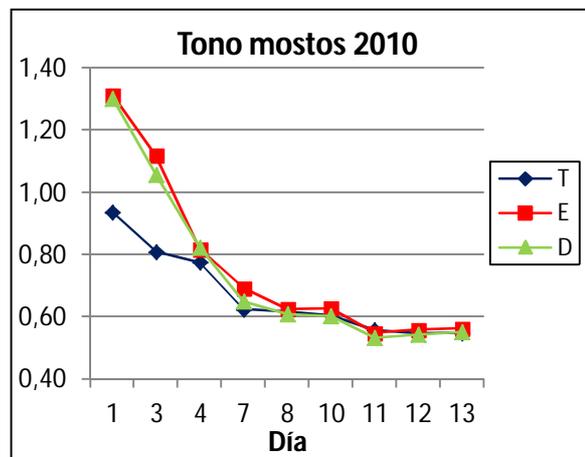
Gráfica V.5. Evolución I.C. mostos 2010.



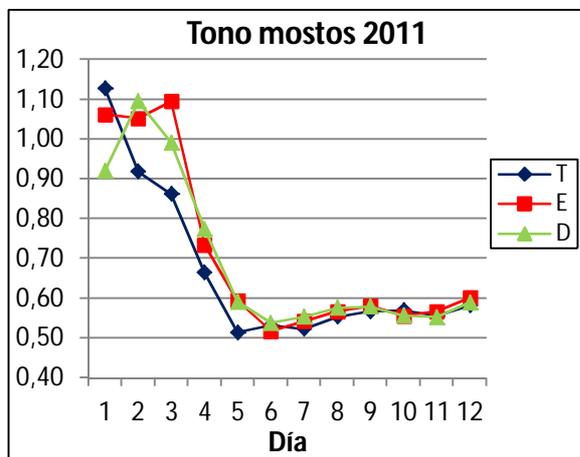
Gráfica V.6. Evolución I.C. mostos 2011.



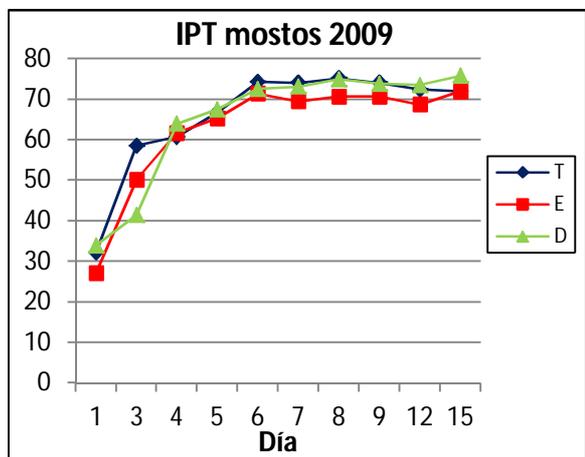
Gráfica V.7. Evolución tono mostos 2009.



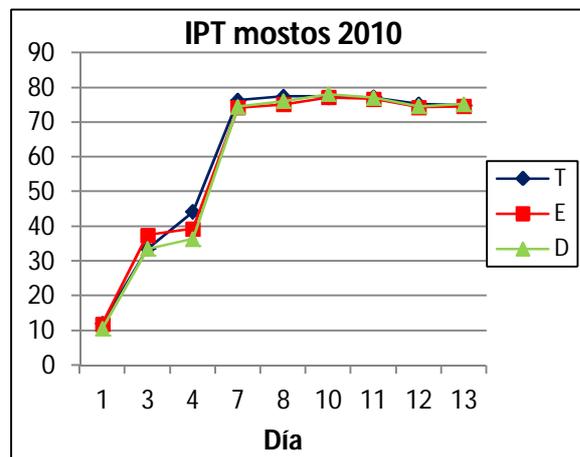
Gráfica V.8. Evolución tono mostos 2010.



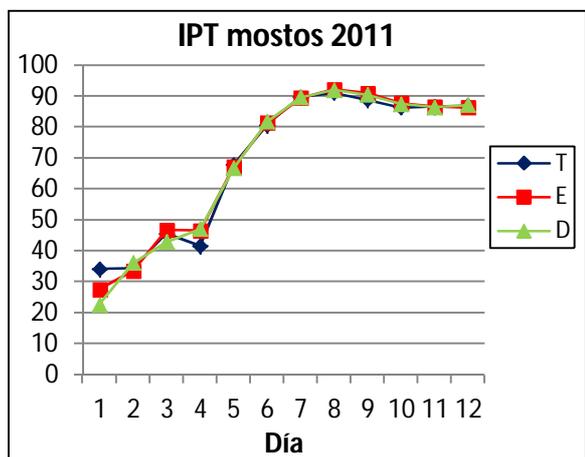
Gráfica V.9. Evolución tono mostos 2011.



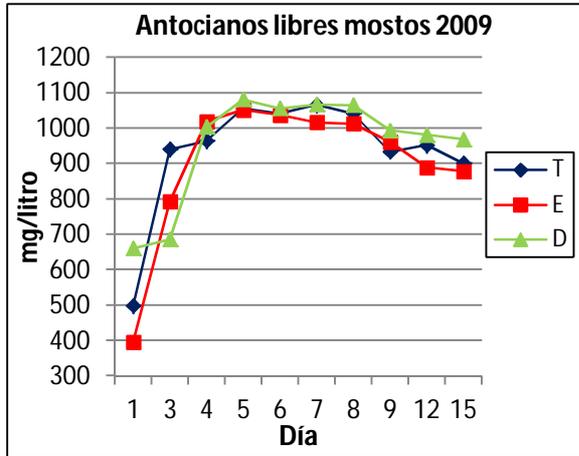
Gráfica V.10. Evolución IPT mostos 2009.



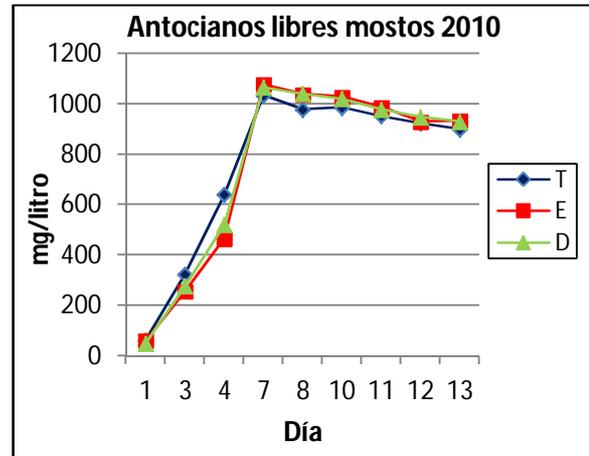
Gráfica V.11. Evolución IPT mostos 2010.



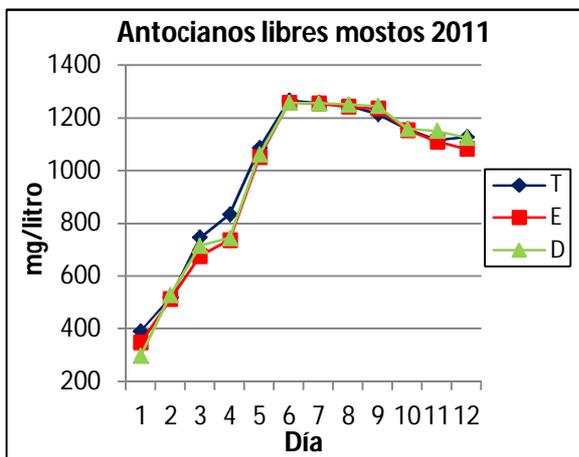
Gráfica V.12. Evolución IPT mostos 2011.



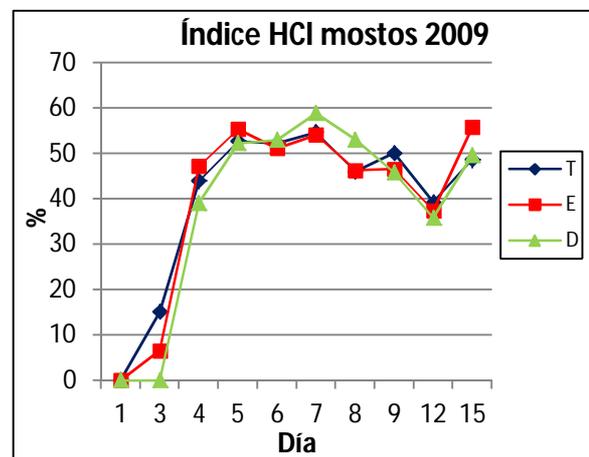
Gráfica V.13. Evolución Antoc. lib. mostos 2009.



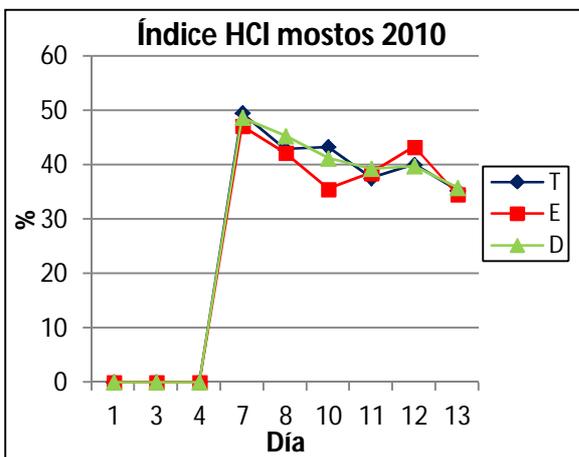
Gráfica V.14. Evolución Antoc. lib. mostos 2010.



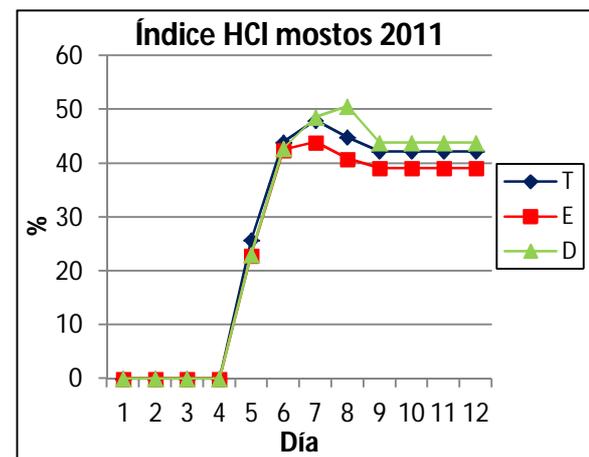
Gráfica V.15. Evolución Antoc. lib. mostos 2011.



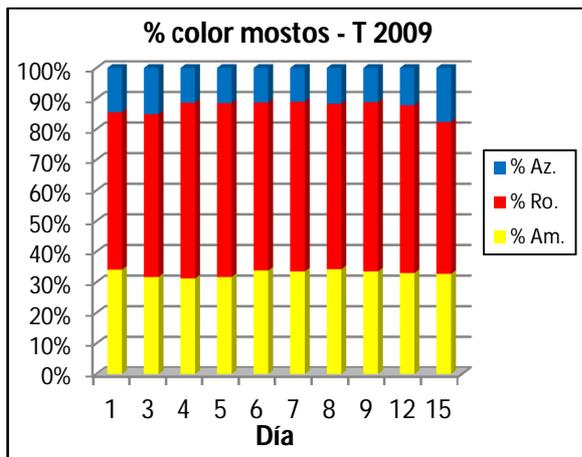
Gráfica V.16. Evolución I. HCl mostos 2009.



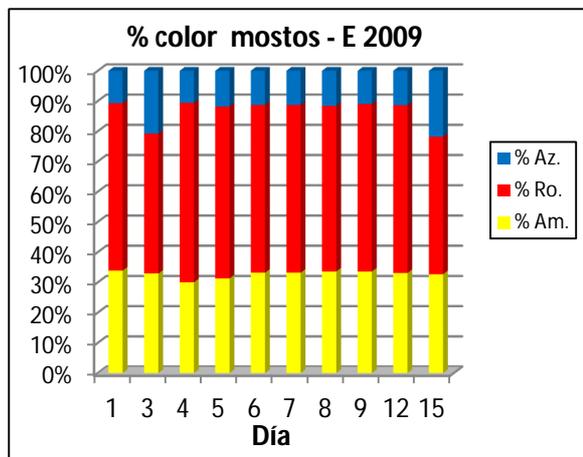
Gráfica V.17. Evolución I. HCl mostos 2010.



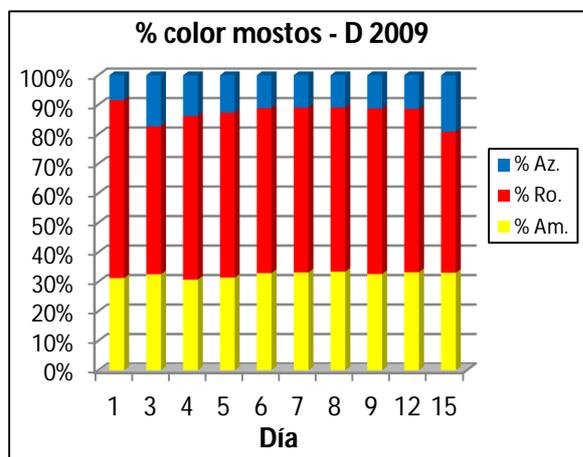
Gráfica V.18. Evolución I. HCl mostos 2011.



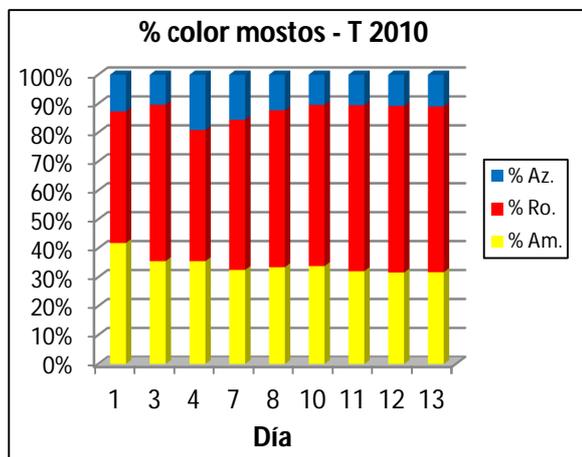
Gráfica V.19. Evolución % color mostos - T 2009.



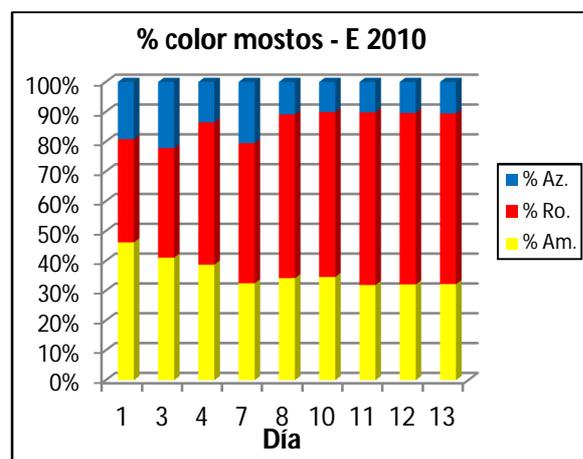
Gráfica V.20. Evolución % color mostos - E 2009.



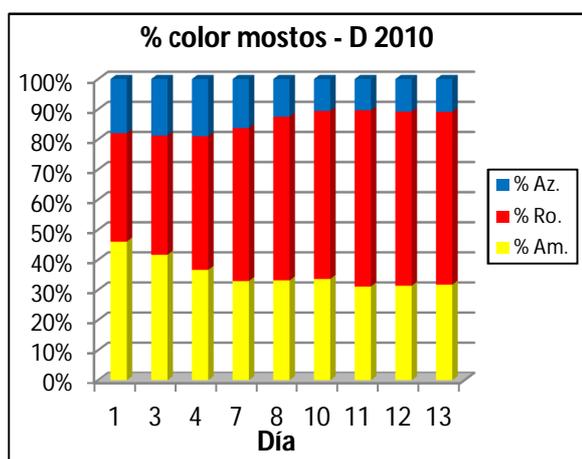
Gráfica V.21. Evolución % color mostos - D 2009.



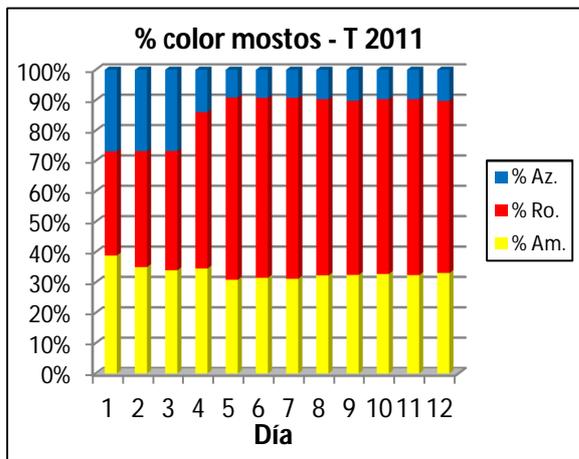
Gráfica V.22. Evolución % color mostos - T 2010.



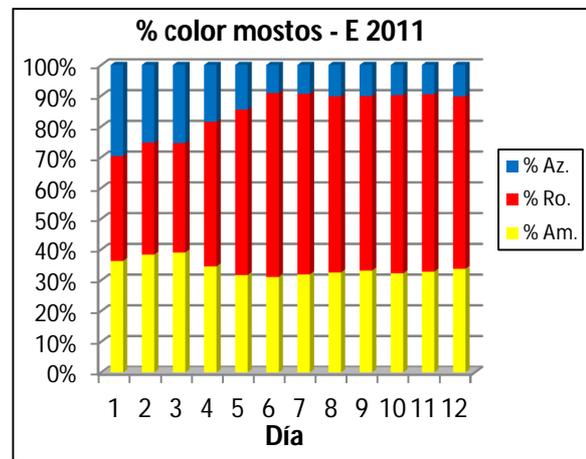
Gráfica V.23. Evolución % color mostos - E 2010.



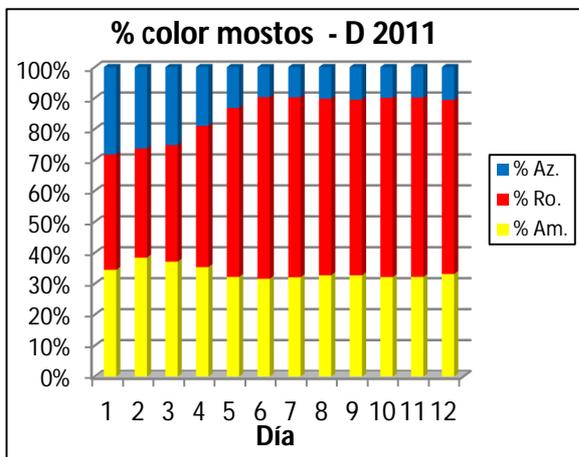
Gráfica V.24. Evolución % color mostos - D 2010.



Gráfica V.25. Evolución % color mostos - T 2011.



Gráfica V.26. Evolución % color mostos - E 2011.



Gráfica V.27. Evolución % color mostos - D 2011.

* **Anexo VI**

RESULTADOS DE VINOS

F.1. Resultados promedio de los análisis de vinos.

Tabla F.1. Resultados promedio vinos 2009.

AÑO	MUESTREO	MUESTRA	pH	I.C.	TONO	IPT	ANTOCIANOS Lib. (mg/l)	TANINOS (g/l)	I. (HCl) (%)
2 0 0 9	1	T	3,56	18,1	0,66	71,9	900,9	1,91	48,7
		E	3,53	24,3	0,71	71,9	878,2	2,22	55,9
		D	3,50	22,6	0,69	75,8	968,4	2,30	49,7
	2	T	3,54	13,9	0,60	71,3	805,3	2,06	44,9
		E	3,52	14,1	0,60	68,2	799,6	2,22	65,2
		D	3,49	15,5	0,58	72,8	885,0	2,33	52,9
	3	T	3,55	15,1	0,62	72,0	828,5	2,26	52,5
		E	3,53	13,8	0,60	66,9	788,6	2,32	48,1
		D	3,50	14,8	0,59	71,3	888,0	2,36	37,6
	4	T	3,57	14,3	0,58	69,9	698,7	2,57	39,8
		E	3,54	13,9	0,58	66,7	741,2	2,47	38,3
		D	3,52	14,3	0,57	71,0	805,3	2,61	34,2
	5	T	3,61	14,1	0,62	70,5	662,3	2,57	22,9
		E	3,57	13,9	0,60	67,4	649,0	2,65	24,5
		D	3,45	15,1	0,57	71,5	738,6	2,39	34,3
	6	T	3,53	14,2	0,62	68,5	633,1	2,92	25,0
		E	3,51	14,0	0,62	66,6	634,6	2,80	26,4
		D	3,41	15,2	0,58	70,9	710,8	3,01	37,3
	7	T	3,61	14,2	0,64	69,4	628,2	2,99	30,5
		E	3,57	13,6	0,63	65,4	600,1	2,68	34,9
		D	3,55	14,6	0,62	70,5	660,8	3,13	29,7
	8	T	3,67	13,8	0,63	67,2	583,0	2,63	18,1
		E	3,66	13,4	0,63	64,4	563,3	2,95	25,9
		D	3,62	14,2	0,61	68,6	618,3	2,78	28,5
	9	T	3,58	13,8	0,64	68,3	578,1	2,67	18,9
		E	3,57	13,4	0,63	64,6	547,0	2,92	24,1
		D	3,52	14,1	0,62	69,1	606,2	2,87	25,1
	10	T	3,62	13,9	0,64	68,2	566,0	2,96	22,6
		E	3,59	12,7	0,62	63,9	625,1	2,06	26,5
		D	3,56	12,6	0,65	68,3	632,4	2,94	30,1
	11	T	3,66	13,9	0,64	68,1	561,0	2,83	19,8
		E	3,57	12,5	0,69	67,7	544,7	2,88	22,3
		D	3,59	12,8	0,67	71,1	586,1	3,02	25,2
	12	T	3,57	14,4	0,68	67,5	592,6	3,01	24,4
		E	3,51	13,7	0,68	64,5	589,4	2,91	27,9
		D	3,46	14,7	0,65	68,7	590,8	3,03	29,1
	13	T	3,63	12,8	0,68	64,3	490,1	3,01	23,0
		E	3,60	13,2	0,67	64,7	463,5	2,94	29,2
		D	3,57	13,9	0,65	68,5	497,7	3,05	30,1
	14	T	3,63	13,5	0,63	68,1	482,1	3,13	35,0
		E	3,60	13,2	0,63	67,0	467,3	3,08	34,0
		D	3,56	14,1	0,62	71,9	499,2	3,32	37,3
	15	T	3,58	13,7	0,63	68,9	446,9	3,18	24,2
		E	3,56	13,3	0,63	65,2	455,2	2,98	29,6
		D	3,51	14,0	0,61	69,3	485,9	3,19	32,9

Tabla F.2. Resultados promedio vinos 2010.

AÑO	MUESTREO	MUESTRA	pH	I.C.	TONO	IPT	ANTOCIANOS Lib. (mg/l)	TANINOS (g/l)	I. (HCl) (%)
2010	1	T	3,54	12,3	0,55	74,9	899,4	2,33	35,4
		E	3,59	11,8	0,56	74,7	933,9	2,20	34,7
		D	3,54	12,4	0,55	75,3	930,5	2,34	35,9
	2	T	3,56	13,6	0,60	76,8	859,6	2,93	37,9
		E	3,61	13,5	0,63	73,7	893,7	2,48	34,9
		D	3,54	13,7	0,61	75,7	894,8	2,65	39,0
	3	T	3,53	12,7	0,58	73,5	828,1	2,84	33,4
		E	3,57	12,1	0,60	70,6	828,5	2,51	33,8
		D	3,51	12,7	0,57	73,1	828,8	2,66	34,4
	4	T	3,46	12,9	0,60	72,4	751,8	2,75	35,7
		E	3,49	12,4	0,60	70,1	782,9	2,50	33,6
		D	3,46	12,5	0,59	71,9	797,7	2,52	28,9
	5	T	3,56	12,7	0,59	73,0	738,9	2,71	35,2
		E	3,60	12,2	0,60	70,8	750,7	2,52	37,3
		D	3,57	11,9	0,59	71,7	759,8	2,60	31,9
	6	T	3,61	12,9	0,58	72,1	699,1	2,62	34,4
		E	3,64	12,4	0,59	69,5	717,3	2,50	34,7
		D	3,61	12,3	0,58	72,0	722,6	2,67	30,7
	7	T	3,62	13,2	0,58	72,2	692,7	2,71	30,5
		E	3,68	12,6	0,59	69,1	694,6	2,44	34,9
		D	3,64	12,5	0,58	71,5	674,8	2,53	29,7
	8	T	3,57	13,3	0,60	70,1	648,7	2,71	27,4
		E	3,60	12,9	0,62	68,4	658,5	2,44	35,2
		D	3,58	12,6	0,61	70,1	661,9	2,53	28,7
	9	T	3,58	13,8	0,62	71,0	651,3	2,71	27,4
		E	3,69	13,1	0,64	68,6	653,2	2,44	35,2
		D	3,63	13,1	0,63	70,8	667,2	2,53	28,7
	10	T	3,56	13,9	0,63	71,7	624,8	2,99	33,1
		E	3,70	12,7	0,65	67,6	625,1	2,74	27,7
		D	3,61	12,6	0,65	70,1	632,4	2,88	31,3
	11	T	3,59	13,8	0,66	69,1	592,6	3,19	33,0
		E	3,71	12,5	0,69	67,7	589,4	2,91	27,8
		D	3,63	12,8	0,66	71,1	590,8	3,12	33,3
	12	T	3,65	13,5	0,67	70,5	550,8	3,27	38,6
		E	3,71	13,2	0,68	67,8	562,2	2,95	26,2
		D	3,63	13,0	0,67	68,9	551,9	3,06	28,8
	13	T	3,61	14,1	0,70	70,7	484,4	3,39	30,6
		E	3,62	13,5	0,72	68,5	489,7	3,18	26,5
		D	3,56	13,5	0,70	70,1	501,5	3,28	30,1
	14	T	3,55	14,0	0,68	70,4	473,8	3,18	33,2
		E	3,60	12,9	0,69	66,3	485,5	2,99	26,8
		D	3,53	12,9	0,67	68,7	485,5	3,14	32,0
	15	T	3,69	13,6	0,65	68,3	471,5	3,26	26,5
		E	3,74	12,5	0,70	65,1	483,7	3,21	24,7
		D	3,65	12,3	0,68	66,4	473,4	3,33	29,6

Tabla F.3. Resultados promedio vinos 2011.

AÑO	MUESTREO	MUESTRA	pH	I.C.	TONO	IPT	ANTOCIANOS Lib. (mg/l)	TANINOS (g/l)	I. (HCl) (%)
2 0 1 1	1	T	3,44	16,1	0,58	87,0	1128,9	3,21	40,9
		E	3,49	15,1	0,60	86,3	1083,4	2,88	40,0
		D	3,45	15,5	0,59	87,2	1125,9	3,01	40,7
	2	T	3,42	17,3	0,62	82,1	934,3	3,39	62,1
		E	3,42	16,0	0,59	83,4	959,7	2,95	53,5
		D	3,41	16,0	0,58	83,5	973,0	3,14	56,3
	3	T	3,42	19,0	0,59	81,5	810,3	3,40	69,5
		E	3,42	16,5	0,58	83,3	911,5	3,11	38,5
		D	3,41	16,4	0,59	82,8	895,6	3,10	21,3
	4	T	3,38	20,8	0,56	82,1	779,9	3,23	76,8
		E	3,41	16,0	0,56	81,9	886,1	3,29	32,1
		D	3,42	15,8	0,57	81,9	870,6	3,32	28,8
	5	T	3,38	22,0	0,57	70,3	553,1	2,94	69,9
		E	3,41	15,8	0,60	81,6	834,2	3,41	27,0
		D	3,42	15,1	0,58	82,1	852,7	3,50	30,3
6	T	3,38	23,6	0,56	69,5	518,2	3,00	55,6	
	E	3,41	15,8	0,62	82,3	777,6	3,47	34,6	
	D	3,42	15,7	0,61	83,5	814,8	3,50	39,8	
7	T	3,47	21,8	0,56	68,2	480,2	2,78	46,9	
	E	3,55	15,4	0,61	80,4	771,9	3,42	18,3	
	D	3,50	14,9	0,60	81,1	801,2	3,43	27,6	
8	T	3,45	21,2	0,58	67,7	499,6	2,66	49,3	
	E	3,52	15,2	0,64	80,3	756,0	3,47	20,3	
	D	3,45	15,2	0,63	80,6	781,4	3,62	26,9	
9	T	3,40	20,4	0,55	70,0	525,8	2,68	32,8	
	E	3,49	15,0	0,60	80,2	679,4	3,44	23,8	
	D	3,43	15,1	0,61	80,6	718,8	3,64	29,2	
10	T	3,44	20,4	0,57	70,4	534,5	2,70	40,0	
	E	3,50	15,3	0,63	79,9	691,9	3,33	20,5	
	D	3,46	15,5	0,63	80,9	716,2	3,44	31,0	
11	T	3,54	20,0	0,58	70,2	528,8	2,61	40,1	
	E	3,62	15,2	0,64	79,4	657,8	3,29	24,2	
	D	3,55	15,4	0,63	81,2	685,5	3,55	30,6	
12	T	3,49	20,6	0,58	68,8	530,3	2,56	30,3	
	E	3,57	16,8	0,64	79,3	638,0	3,24	21,2	
	D	3,52	16,9	0,64	79,6	666,1	3,50	27,5	
13	T	3,58	19,6	0,59	70,2	496,5	2,54	36,5	
	E	3,68	15,5	0,66	78,2	544,3	3,26	23,3	
	D	3,64	16,0	0,65	79,8	571,7	3,47	30,3	
14	T	3,60	19,4	0,59	70,5	491,6	2,62	32,6	
	E	3,65	15,4	0,67	77,9	531,8	3,35	23,3	
	D	3,63	15,9	0,65	79,7	541,7	3,58	29,7	
15	T	3,57	19,3	0,60	71,0	522,7	2,71	33,9	
	E	3,63	15,3	0,66	78,6	534,9	3,33	24,0	
	D	3,59	15,5	0,65	79,3	553,1	3,56	30,0	

Tabla F.4. Resultados promedio % color en vinos 2009.

AÑO 2009									
SEMANAS	Testigo			Espuma			Dolomita		
	A420%	A520%	A620%	A420%	A520%	A620%	A420%	A520%	A620%
0	32,7	49,6	17,7	32,6	45,6	21,8	33,0	47,8	19,2
1	33,2	55,2	11,6	33,1	55,5	11,4	32,4	55,6	12,0
2	33,2	53,8	13,0	32,8	55,1	12,1	32,7	55,1	12,2
6	32,3	55,4	12,3	32,1	56,0	11,9	32,0	56,1	11,9
10	33,3	53,9	12,8	32,9	54,5	12,6	32,1	56,3	11,6
14	33,6	53,7	12,7	33,6	53,9	12,5	32,3	55,8	11,9
18	33,8	52,8	13,4	33,6	53,1	13,3	33,2	53,8	13,0
22	33,5	53,1	13,4	33,6	53,4	13,0	33,0	53,4	12,7
26	33,8	52,7	13,5	33,3	53,2	13,5	33,3	54,3	12,8
30	33,9	52,7	13,4	33,2	53,7	13,1	33,1	54,0	12,9
34	33,8	52,9	13,3	35,6	51,5	12,9	32,7	54,4	12,9
38	35,2	51,6	13,2	35,1	51,8	13,1	34,1	52,2	13,7
46	35,2	51,5	13,3	35,0	51,7	13,3	34,1	52,7	13,2
50	33,5	52,8	13,7	33,5	53,2	13,3	33,3	53,6	13,1
54	33,5	53,1	13,4	33,5	53,4	13,1	32,9	53,9	13,2

A 420%= Porcentaje de Absorbancia a 420nm (tonalidad amarilla)

A 520% = Porcentaje de Absorbancia a 520nm (tonalidad roja)

A 620% = Porcentaje de Absorbancia a 620nm (tonalidad azul)

Tabla F.5. Resultados promedio % color en vinos 2010.

AÑO 2010									
SEMANAS	Testigo			Espuma			Dolomita		
	A420%	A520%	A620%	A420%	A520%	A620%	A420%	A520%	A620%
0	31,7	57,3	11,0	32,2	57,2	10,6	31,7	57,4	10,8
1	35,1	52,4	12,5	33,5	55,1	11,4	33,1	55,6	11,3
2	32,6	54,6	12,8	33,6	53,0	13,4	33,1	54,2	12,7
4	32,2	55,7	12,1	32,9	54,7	12,3	32,0	55,7	12,3
8	33,0	55,0	12,0	33,1	55,2	11,7	32,8	55,2	12,0
12	32,8	55,3	11,9	32,8	55,3	11,9	32,8	55,5	11,8
16	32,2	55,4	12,4	32,3	55,2	12,5	32,1	54,9	13,0
20	32,3	55,5	12,2	32,5	55,2	12,3	32,1	55,4	12,5
24	32,8	55,1	12,1	33,5	54,5	12,0	33,3	54,4	12,3
28	33,5	54,2	12,3	34,1	53,6	12,3	33,7	53,6	12,6
32	33,8	53,6	12,6	34,7	52,7	12,6	33,9	53,4	12,7
36	34,8	52,5	12,7	35,6	51,8	12,6	34,6	52,7	12,7
44	34,8	51,9	13,3	34,6	51,0	14,4	34,6	51,2	14,2
48	35,6	51,2	13,2	36,4	50,6	13,0	35,7	51,3	13,0
52	35,2	51,6	13,2	35,3	51,6	13,1	33,9	52,9	13,2
56	34,2	53,3	12,5	36,0	51,6	12,4	35,4	52,0	12,6
60	35,4	51,2	13,3	35,8	50,7	13,4	35,3	51,3	13,4

Tabla F.6. Resultados promedio % color en vinos 2011.

AÑO 2011										
SEMANAS	Testigo			Espuma			Dolomita			
	A420%	A520%	A620%	A420%	A520%	A620%	A420%	A520%	A620%	
0	33,0	56,7	10,3	33,7	56,1	10,2	33,1	56,3	10,6	
3	33,6	54,8	11,6	35,0	59,1	11,6	32,6	56,4	11,0	
5	32,9	55,3	11,8	35,6	61,4	11,9	32,8	55,9	11,3	
7	30,7	54,5	14,8	31,7	57,0	11,3	32,0	56,6	11,4	
B A R R I C A	11	30,8	54,4	14,8	33,2	55,7	11,1	32,7	56,1	11,2
	15	30,1	53,2	16,7	33,5	54,1	12,4	33,2	55,0	11,8
	19	30,3	53,4	16,3	32,6	53,7	13,7	32,9	55,0	12,1
	23	30,7	53,1	16,2	34,2	53,6	12,2	34,0	54,1	11,9
	27	29,7	54,3	16,0	32,9	54,5	12,6	33,2	54,8	12,0
	31	30,8	53,5	15,6	33,9	53,4	12,7	33,9	53,9	12,3
	35	31,0	53,5	15,5	33,9	53,3	12,8	33,7	53,7	12,6
	43	29,5	50,6	19,9	31,9	49,7	18,4	32,0	49,9	18,1
	47	31,5	53,5	15,0	34,4	52,4	13,2	34,5	52,7	12,9
	51	31,7	53,4	14,9	34,9	52,1	13,0	34,1	53,0	12,9
55	31,9	53,4	14,7	34,6	52,3	13,1	34,3	52,8	12,9	

* **Anexo VI**

RESULTADOS CLIMÁTICOS

G.1. Resultados climáticos promedios mensuales.**Tabla G.1.** Resultados promedio mensuales vendimia 2009.

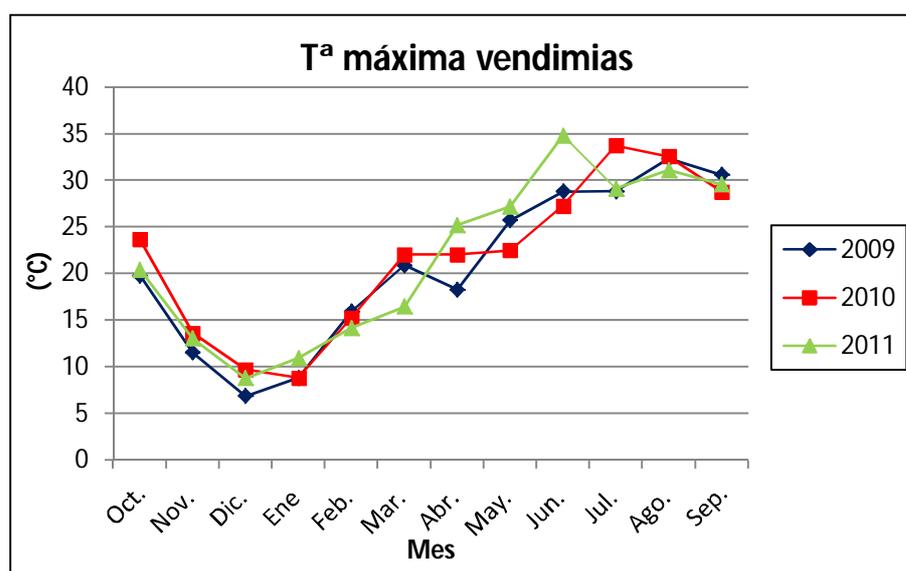
VENDIMIA 2009					
MES	Media			Acumulada	
	T ^a máx. (°C)	T ^a mín. (°C)	T ^a máx - mín (°C)	Pluviometría (L/m2)	Evapotrans. (mm)
Oct. 08	19,8	5,0	14,8	8,6	49,55
Nov. 08	11,5	0,7	10,9	68,8	20,8
Dic. 08	6,8	-0,1	6,9	58,6	9,7
Ene 09	8,8	-0,7	9,5	17,2	11,6
Feb. 09	15,9	-0,6	16,5	4,8	43,9
Mar. 09	20,9	1,3	19,6	1,0	108,5
Abr. 09	18,3	3,1	15,2	0,0	88,0
May. 09	25,7	7,6	18,2	0,0	172,4
Jun. 09	28,8	12,1	16,7	10,2	162,1
Jul. 09	28,8	10,8	18,0	0,0	170,4
Ago. 09	32,4	12,3	20,1	19,2	182,2
Sep. 09	30,6	9,4	21,2	17,6	169,2
TOTAL				206,0	1188,4

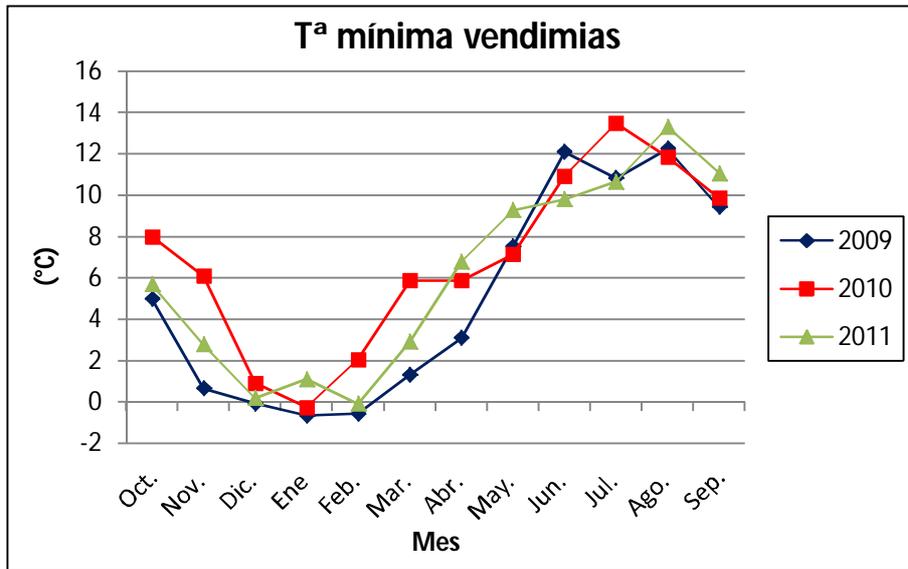
Tabla G.2. Resultados promedio mensuales vendimia 2010.

VENDIMIA 2010					
MES	Media			Acumulada	
	T ^a máx. (°C)	T ^a mín. (°C)	T ^a máx - mín (°C)	Pluviometría (L/m2)	Evapotrans. (mm/d)
Oct. 09	23,7	8,0	15,6	98,0	68,4
Nov. 09	13,6	6,1	7,5	157,8	22,1
Dic. 09	9,7	0,9	8,8	218,4	15,2
Ene 10	8,8	-0,2	9,1	118,0	15,6
Feb. 10	15,2	2,1	13,1	71,6	51,5
Mar. 10	22,1	5,9	16,2	27,2	112,7
Abr. 10	22,1	5,9	16,2	27,2	112,7
May. 10	22,5	7,2	15,3	42,8	134,0
Jun. 10	27,3	10,9	16,3	36,0	168,6
Jul. 10	33,8	13,5	20,3	0,8	265,3
Ago. 10	32,6	11,9	20,7	0,0	242,3
Sep. 10	28,8	9,9	18,9	27,6	141,3
TOTAL				825,4	1349,7

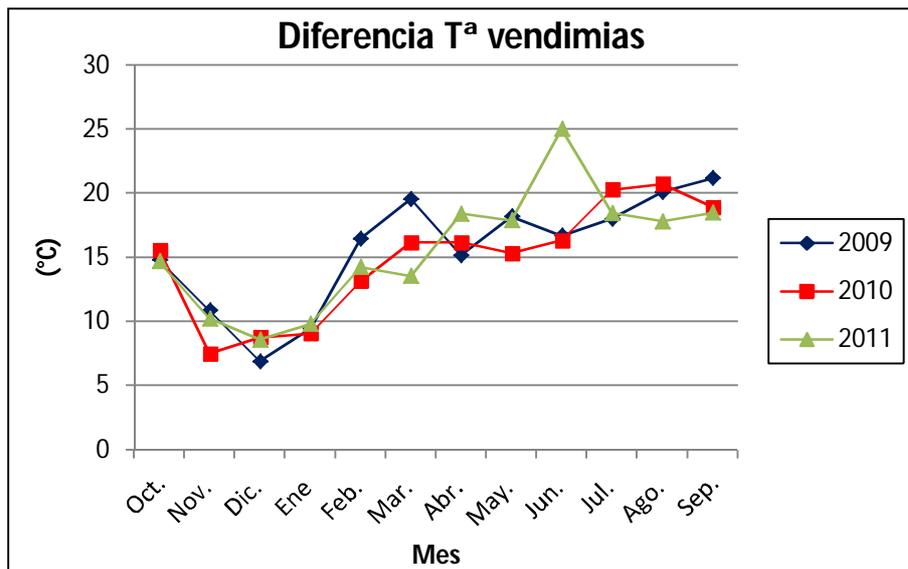
Tabla G.3. Resultados promedio mensuales vendimia 2011.

VENDIMIA 2011					
MES	Media			Acumulada	
	T ^a máx. (°C)	T ^a mín. (°C)	T ^a máx - mín (°C)	Pluviometría (L/m ²)	Evapotrans. (mm/d)
Oct. 10	20,4	5,7	14,7	149,2	58,9
Nov. 10	13,0	2,8	10,2	102,6	14,3
Dic. 10	8,8	0,2	8,6	114,2	13,9
Ene 11	10,9	1,1	9,8	100,2	14,6
Feb. 11	14,2	-0,1	14,3	69,6	19,8
Mar. 11	16,5	2,9	13,5	55,6	52,2
Abr. 11	25,2	6,8	18,4	36,4	122,1
May. 11	27,2	9,3	17,9	22,4	147,7
Jun. 11	34,8	9,8	25,0	6,2	180,6
Jul. 11	29,1	10,7	18,4	0,4	173,2
Ago. 11	31,1	13,3	17,8	20,0	173,4
Sep. 11	29,6	11,1	18,5	0,0	140,3
TOTAL				676,8	1111,0

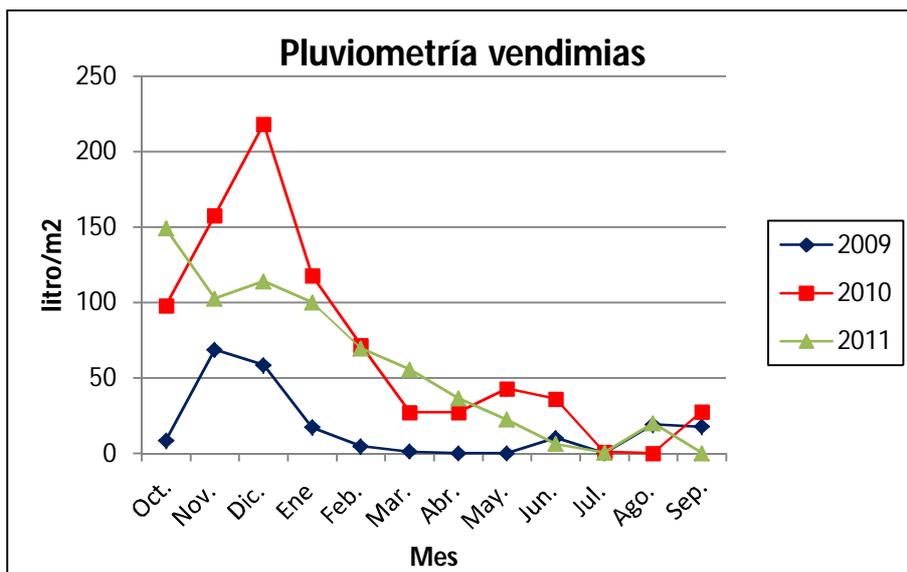
G.2. Gráficas resultados climáticos promedios mensuales.**Gráfica VII.1.** Temperaturas promedio máximas anuales por meses.



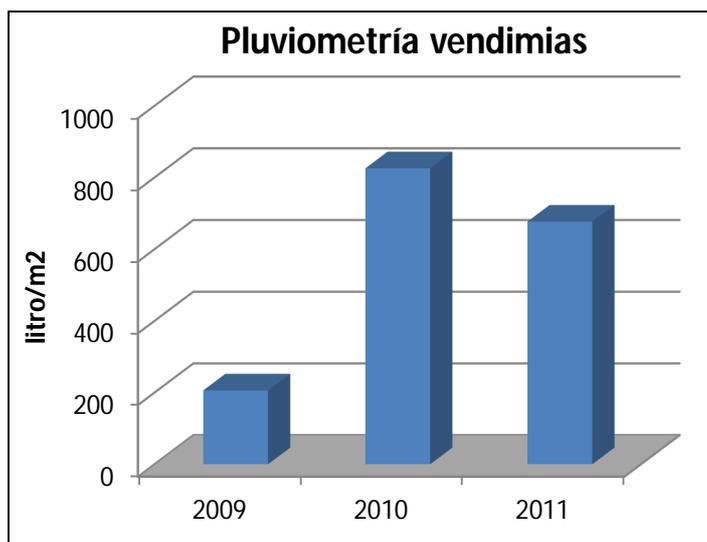
Gráfica VII.2. Temperaturas promedio mínimas anuales por meses.



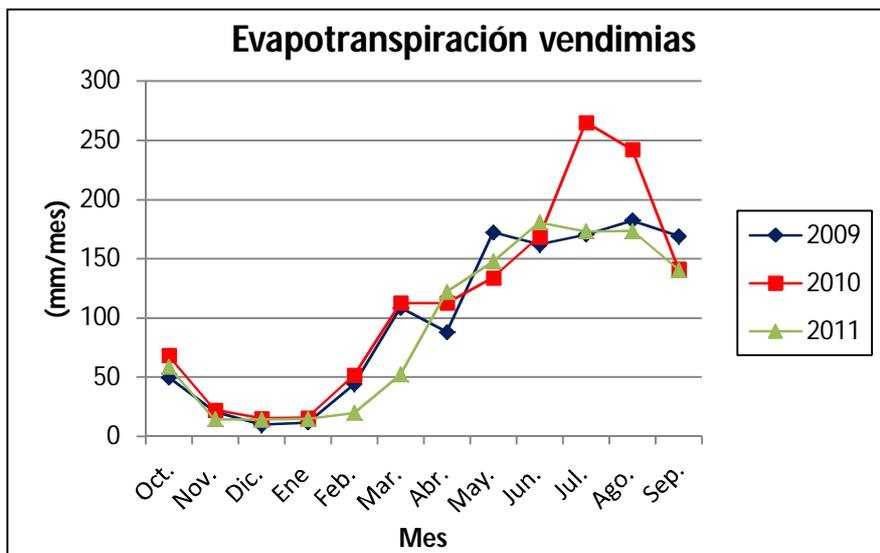
Gráfica VII.3. Diferencia promedio Tª (máx. - mín.) anuales por meses.



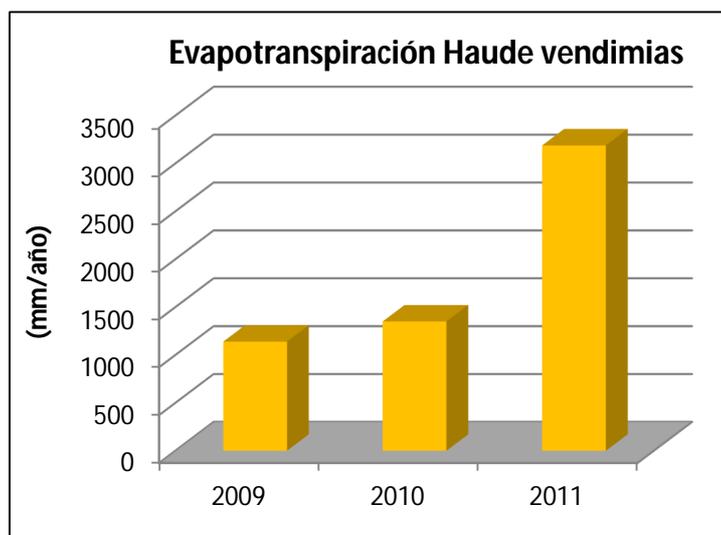
Gráfica VII.4. Pluviometría promedio anual por meses.



Gráfica VII.5. Pluviometría total anual.



Gráfica VII.6. Evapotranspiración Haude promedio anual por meses.



Gráfica VII.7. Evapotranspiración total anual.

