

UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA LA MOLINA

FACULTAD DE INDUSTRIAS ALIMENTARIAS



**“DETERMINACIÓN DE TERPENOS, ALCOHOLES SUPERIORES Y
ÉSTERES EN PISCOS ITALIA Y QUEBRANTA DEL VALLE DE
CAÑETE POR CROMATOGRFÍA DE GASES”**

Presentado por:

YAHAYRA PALMIR JIMÉNEZ ROJAS

**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE
INGENIERO EN INDUSTRIAS ALIMENTARIAS**

LIMA – PERÚ
2014

UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA LA MOLINA

FACULTAD DE INDUSTRIAS ALIMENTARIAS

**DETERMINACIÓN DE TERPENOS, ALCOHOLES SUPERIORES Y
ÉSTERES EN PISCOS ITALIA Y QUEBRANTA DEL VALLE DE
CAÑETE POR CROMATOGRAFÍA DE GASES**

**Tesis para optar el título de
Ingeniero en Industrias Alimentarias**

**Sustentado por:
YAHAYRA PALMIR JIMÉNEZ ROJAS**

Aprobado ante el siguiente jurado:

.....
Mg. Sc. Luis Briceño Berrú
Presidente

.....
Dra. Bettit Salvá Ruiz
Miembro

.....
Mg. Sc. Juan Carlos Palma
Miembro

.....
Mg. Sc. Beatriz Hatta Sakoda
Patrocinadora

Lima – Perú
Octubre del 2014

DEDICATORIA

Para mi familia.

En especial, mis sobrinos, que lleven a cabo siempre lo que se propongan.

Incluso con mayor determinación, celeridad y eficiencia que quienes los precedieron.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a la profesora Beatriz Hatta Sakoda, por toda su ayuda, atención y tiempo invertidos en ésta investigación, gracias a ella pude llevar a fin éste trabajo, el cual comenzó como otro proyecto hace cuatro años, cuando el profesor Carlos Núñez Saavedra, me enseñó el interesante mundo de la ciencia sensorial, la cual me ha servido para conseguir oportunidades laborales incluso en el extranjero, muchas gracias.

Asimismo, gracias a la señora Deifilia Pisco y a mis compañeros de Facultad involucrados en la “primera fase” de la Tesis y que me acompañaron hasta el final, , los años pasaron y la Tesis cambió pero siempre me animaron a concluirla.

Muy agradecida con los dueños de las bodegas pisqueras, por las muestras necesarias y conocer un poco más de ellos y sus procesos, a los señores Felizandro Calderón (Pisco Calderón), Alberto Di Laura (Pisco Don Amadeo), Miguel Gusukuma (Pisco La Huaca), las señoras Úrsula Torres (Pisco Don Aguirre) y Emperatriz Suárez (Piscos Emperatriz y Sol Radiante) y a la familia Zapata (Pisco Zapata). Algunos de ellos, compañeros del Instituto del Vino y el Pisco, donde adquirí conocimientos relacionados al extenso universo del Pisco.

Gracias a mi primera casa laboral, MONTANA S.A. por los análisis de la presente investigación, en especial a la Ingeniera Liliana Arce y a mis amigos, Celia Monteagudo, Ronald Solís y Julio César Hermoza. Asimismo, al Doctor Luis Rodríguez-Saona quien me proporcionó literatura pertinente a los temas de mi investigación y desarrolla a mayor profundidad este tipo de técnicas en el extranjero. Gracias a los profesores Oscar Crisóstomo y Eduardo Morales por la ayuda en el tratamiento de datos estadísticos.

Por último y no por eso menos importantes, gracias a Rocío Villagómez, Ingrid Tolentino y Claudia Contreras, grandes amigas y compañeras, por apoyarme en cada paso dado tanto en la Tesis como en mi vida. Y gracias, Tomohiro Ueda, por mostrarte siempre tan atento y darme fuerzas en este último tramo del camino, siempre poniendo en claro que las oportunidades esperan, que uno debe sentirse siempre orgulloso de lo que lleva a cabo y la importancia de concluir cada capítulo de la vida con éxito.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN

I.	INTRODUCCIÓN	01
II.	REVISIÓN DE LITERATURA	02
2.1	EL PISCO: DEFINICIONES	02
2.2	TIPOS DE PISCO.....	03
2.3	CONSIDERACIONES EN LA ELABORACIÓN DE PISCO	04
2.4	REQUISITOS ORGANOLÉPTICOS DEL PISCO	05
2.5	ZONAS DE DENOMINACIÓN DE ORIGEN DEL PISCO.....	08
	2.5.1 REGIÓN PRODUCTORA: LIMA (CAÑETE)	08
2.6	PISCOS PRODUCIDOS EN EL VALLE DE CAÑETE.....	09
	2.6.1 UVA ITALIA.....	10
	2.6.2 UVA QUEBRANTA	13
2.7	COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL PISCO	15
2.8	COMPUESTOS AROMÁTICOS DEL PISCO	17
	2.8.1 COMPUESTOS AROMÁTICOS PROVENIENTES DE LA UVA .	17
	2.8.2 COMPUESTOS AROMÁTICOS PROVENIENTES DEL PROCESO.....	25
2.9	ANÁLISIS DE COMPUESTOS RELACIONADOS CON EL AROMA	30
2.10	COMPUESTOS VOLÁTILES EN EL ESPACIO DE CABEZA.....	32
	2.10.1 SPME: MICRO EXTRACCION POR FASE SOLIDA.....	33
III.	MATERIALES Y MÉTODOS	43
3.1	LUGAR DE EJECUCIÓN	43
3.2	MATERIALES	43
3.3	EQUIPOS E INSTRUMENTOS	43
3.4	MÉTODOS DE ANALISIS	44
3.5	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	44
	3.5.1 MUESTREO	44
	3.5.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO.....	46
3.6	DISEÑO EXPERIMENTAL	51

IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
4.1	COMPUESTOS AROMÁTICOS DETECTADOS POR LA TÉCNICA EMPLEADA.....	52
4.2	GRUPOS QUÍMICOS FUNCIONALES DETERMINADOS POR LA TÉCNICA HS SPME GC MS	54
4.3	COMPUESTOS COMUNES A LOS DOS TIPOS DE PISCO	58
4.3.1	TERPENOS: L-LIMONENE	60
4.3.2	ESTERES	62
4.4	COMPUESTOS VOLÁTILES SIGNIFICATIVOS DETERMINADOS POR HS-SPME-GC-MS PARA PISCOS ITALIA	70
4.4.1	LINALOL	73
4.4.2	O-CYMENE	74
4.4.3	NEROL	76
4.5	COMPUESTOS VOLÁTILES SIGNIFICATIVOS DETERMINADOS POR HSPME-GC-MS PARA PISCOS QUEBRANTA	78
4.5.1	ALCOHOL FENILETÍLICO.....	78
V.	CONCLUSIONES.....	80
VI.	RECOMENDACIONES.....	82
VII.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
VIII.	ANEXOS	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N°	Título	Pág.
1	Requisitos organolépticos del Pisco Italia y Quebranta	6
2	Requisitos físicos y químicos del Pisco	7
3	Contenido de terpenos (mg/l) en aguardiente aromático de Chile	12
4	Composición del grano de uva	18
5	SPME versus otros métodos analítico	35
6	Fibras adsorbentes versus fibras absorbentes	39
7	Condiciones de procesamiento de las distintas Bodegas Pisqueras	45
8	Condiciones generales de análisis HS – SPME GC – MS	47
9	Compuestos aromáticos de los Piscos Italia y Quebranta detectados por la técnica (HS – SPME – GC – MS)	53
10	Clases de compuestos totales determinados por SPME	54
11	Compuestos comunes a Piscos Italia y Quebranta	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N°	Título	Pág.
1	Mapa de la provincia de Cañete.	9
2	Uva Italia: Descripción de hoja y racimo.....	11
3	Uva Quebranta: Descripción de hoja y racimo	14
4	Composición química del Pisco	16
5	Compuestos congéneres del Pisco.....	16
6	Morfología aromática de la uva	19
7	Componentes del aroma varietal	20
8	Clasificación de los terpenos.....	22
9	Principales terpenoles de los cepajes amoscotelados	25
10	Aislamiento de volátiles en Pisco por SPME.....	32
11	Tipos de análisis SPME.....	33
12	Esquema de la fibra SPME.....	37
13	Sujetador de fibra SPME.....	38
14	Esquema de muestreo de Piscos de la provincia de Cañete	45
15	Esquema del proceso de análisis	47
16	Esquema general del proceso de análisis HS-SPME GC-MS.....	50
17	Esquema del diseño experimental para la evaluación de compuestos volátiles en muestras Italia y Quebranta de las siete bodegas pisqueras del Valle de Cañete.	51
18	Contenido de L-limoneno en Piscos Italia y Quebranta de las siete bodegas	

	del Valle de Cañete	60
19	Efecto de la variedad de uva sobre el L-Limoneno.....	61
20	Contenido de Octanoato de Etilo (ug/L) en Pisos Italia y Quebranta de las siete bodegas del Valle de Cañete	63
21	Efecto de la variedad de uva sobre el Octanoato de Etilo (Ethyl Caprylate)	63
22	Contenido de Decanoato de etilo (ug/L) en Pisos Italia y Quebranta de las siete bodegas del Valle de Cañete.....	65
23	Efecto de la variedad de uva sobre el Decanoato de Etilo (Ethyl Caprate)	66
24	Contenido de Dodecanoato de etilo (ug/L) en Pisos Italia y Quebranta de las siete bodegas del Valle de Cañete.....	68
25	Efecto de la variedad de uva sobre Dodecanoato de Etilo (Ethyl Caproate)	69
26	Contenido de terpenos en Pisos Italia (siete bodegas Valle de Cañete) ...	70
27	Principales terpenos hallados en Pisos Italia.	71
28	Efecto de la bodega sobre el Linalol	73
29	Efecto de la bodega sobre el O-cymene	75
30	Efecto de la bodega sobre el Nerol.....	77
31	Concentración de Alcohol feniletílico determinados en Pisos Quebranta.	78
32	Efecto de la bodega sobre el Alcohol feniletílico (Phenyl Ethyl Alcohol).....	79

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1	:	Resultados y cromatogramas por bodega.	99
Anexo 2	:	Reglamento de la denominación de origen pisco.	109
Anexo 3	:	Análisis estadístico	125

RESUMEN

El Pisco cuenta con numerosos compuestos volátiles, los cuales pueden ser de naturaleza aromática y derivarse de diferentes fuentes de origen (variedad de uva, levaduras nativas, etapas del procesamiento, etc.). Los compuestos hallados fueron determinados por análisis de espacios de cabeza y microextracción por fase sólida (método HS-SPME) acoplado a una cromatografía gaseosa (GC-MS); encontrándose ésteres, terpenos, alcoholes, así como otros compuestos minoritarios, los cuales varían en presencia y concentración entre las variedades de Pisco analizadas (Italia y Quebranta) de siete bodegas del Valle de Cañete, en Lima, Perú.

Palabras clave: Pisco, Pisco Italia, Pisco Quebranta, volátiles, HS SPME, GC-MS.

ABSTRACT

Pisco has many volatile compounds, which may be aromatic in nature and derived from different sources of origin (grape variety, native yeasts, process steps, etc.). The compounds found were determined by head space solid phase microextraction (HS-SPME method) coupled with Gas Chromatography (GC-MS). Esters, terpenes, alcohols, and other minor compounds were found; these compounds vary in presence and concentrations in the analyzed Pisco varieties (Italia and Quebranta) from seven Cañete Valley wineries in Lima, Peru.

Keywords: Pisco, Pisco Italia, Pisco Quebranta, volatile, HS SPME, GC-MS.

レジュメ

ピスコとは葡萄を用いて作られる蒸留酒で、ペルーの代表的なアルコール飲料です。本稿ではピスコを生成する上で最も有名な種と言えるイタリア種とケブランタ種の葡萄から成るピスコを中心に考察し、それらのピスコ自体を構成する数ある化合物の中で揮発性のものを扱います。揮発性化合物の中には芳香性のものもあり、またその化合物は葡萄の種類、天然酵母、加工段階等の様々な要素によって変化します。そこで、それらの化合物を具体的に分析するために、ヘッドスペース固相マイクロ抽出法とガスクロマトグラフ質量分析を用いて、リマ市内のカニエテにある七つのピスコ工場のイタリア種とケブランタ種のピスコの化合物を検証し、一定量のエステル、テルペン、アルコールに加え、その他数種類の化合物を発見しました。

キーワード: ピスコ、イタリア種ピスコ、ケブランタピスコ、揮発性、ヘッドスペース固相マイクロ抽出法 (HS-SPME)、ガスクロマトグラフ質量分析 (GC-MS)。

I. INTRODUCCIÓN

El pisco es una bebida espirituosa de compleja composición aromática. Actualmente no se tiene una base de datos de los compuestos volátiles característicos de los piscos de cada variedad de cepa pisquera y también de acuerdo a las zonas de producción. Es necesario, por lo tanto, realizar el análisis secuencial de piscos de determinada uva (Italia o Quebranta) y producidos en una zona específica (Cañete).

En la actualidad, no existe data exacta proporcionada por análisis de piscos de zonas de producción específicas, ya que los trabajos realizados han sido llevados a cabo de manera general y recopilan en ellos, piscos de diferentes regiones y cepas pisqueras. Investigaciones sistemáticas a pequeña escala pueden contribuir a una futura y confiable base de datos de los componentes aromáticos de determinada clase de piscos con un origen común.

La presente investigación, tiene por objetivos:

Determinar las diferencias entre piscos de las variedades Italia y Quebranta, del valle de Cañete, en función a su contenido de terpenos y otros compuestos volátiles.

Determinar los principales terpenos y otros compuestos volátiles mayoritarios de los piscos de la variedades Italia y Quebranta del valle de Cañete.

Por otro lado, la hipótesis de la presente tesis es: Existen diferencias significativas a nivel de terpenos y compuestos volátiles entre piscos Italia y Quebranta de la provincia de Cañete.

II. REVISION DE LITERATURA

2.1 EL PISCO: DEFINICIONES

El Reglamento de la denominación de Origen Pisco (2011) define al pisco de la siguiente manera: “Es el producto de la destilación de mostos frescos de uvas pisqueras recientemente fermentados, utilizando métodos que mantengan los principios tradicionales de calidad; y producido en la costa de los departamentos de Lima, Ica, Arequipa, Moquegua y en los valles de Locumba, Sama y Caplina en Tacna”.

Según Hatta (2004), el pisco es un aguardiente elaborado a partir de la fermentación de los caldos frescos de los mostos de uva. Es típico de determinadas zonas del Perú, que se caracteriza por sus especiales cualidades sensoriales (sabor y olor) que le dan un bouquet particular que los diferencia de cualquier otro aguardiente de uva.

Mientras que De Piérola (2011), menciona que el pisco es un aguardiente de vino (*eau de vie de vin*). El grado alcohólico por volumen debe ubicarse entre los 38° y 48°. Antiguamente se buscaba, como virtud, lograr Piscos con altas graduaciones pero hoy éstas tienden a ser más moderadas ubicándose la mayoría de ellos, entre los 40° y 43° G.L.

Schuler (2013) señala que el pisco es un singular destilado de vino elaborado en una zona protegida por una Denominación de Origen y exportado originalmente por el puerto de pisco de donde toma su nombre. Asimismo, existen características puntuales que diferencian al pisco de otras bebidas espirituosas:

- Es puro mosto de uva (vino) y no de orujos, sin adición de azúcar al mosto.
- Producto de destilación discontinua sin regular su contenido alcohólico con agua.
- No pasa por añejamiento en barricas de madera ni se le agregan colorantes, por lo que no se cambian sus aromas y sabores primarios.

El pisco es único debido a las variedades de uva utilizadas, las regiones específicas en las que se produce, su destilación en alambiques discontinuos, porque no se le añaden agua ni colorantes y porque no pasa por añejamiento en madera. El pisco es el único destilado que busca que se transmitan, casi intactas, las características de las variedades de uva que lo componen (De Piérola, 2011).

2.2 TIPOS DE PISCO

El Reglamento de la denominación de Origen pisco (2011), clasifica al pisco de la siguiente manera:

PISCO PURO: Es el pisco obtenido exclusivamente de una sola variedad de uva pisquera.

Y se divide en:

- Pisco puro no aromático (obtenido de Quebranta, Uvina, Negra Criolla o Mollar)
- Pisco puro aromático (obtenido de Italia, Moscatel, Torontel o Albilla).

Para el reglamento actual, el pisco Puro, “Es el pisco proveniente exclusivamente de una sola variedad de uva pisquera”. Es decir aquellos producidos en un 100 por ciento con una determinada uva pisquera (Quebranta, Negra Criolla, Mollar, Uvina, Italia, Torontel, Albilla o Moscatel). Actualmente se ha adoptado más el hecho de denominarlos piscos varietales (que corresponden a una variedad), acogiendo una nomenclatura de uso internacional (Consejo Regulador DO Pisco, 2011).

PISCO ACHOLADO: Mezcla de variedades de uva. Obtenido de la destilación de mostos frescos completamente fermentados, de la mezcla de distintas variedades de uvas pisqueras, aromáticas y no aromáticas, antes de la fermentación o posterior a la destilación. Es la categoría que da más libertad al productor ya que le permite ensamblar un producto único. La connotación del nombre es muy pertinente ya que se trata de una mezcla, un mestizaje entre distintas variedades.

PISCO MOSTO VERDE: Mostos frescos con fermentación interrumpida. Su origen aún no se determina por completo pero queda claro que a fines del siglo XIX ya existía. El corte de la fermentación se suele hacer alrededor de los 6°Baume (medida que indica la

cantidad de azúcar en el mosto – vino) aunque esto no se precise en el reglamento y suelen ser monovarietales por lo general (De Piérola, 2011).

2.3 CONSIDERACIONES EN LA ELABORACIÓN DE PISCO

Según el Reglamento de la denominación de Origen Pisco (2011), el proceso de elaboración de pisco involucra diversas consideraciones, las que se detallan a continuación:

- Las variedades de uvas pisqueras son: aromáticas, entre las que se tiene: Italia, Moscatel, Torontel y Albilla y las no aromáticas: Quebranta, Negra Criolla, Mollar y Uvina, todas éstas a excepción de la última, pertenecientes a la especie *Vitis Vinífera L.*
- Los equipos, maquinas, envases y otros materiales utilizados en la elaboración de pisco, así como la instalación o área de proceso, deben cumplir con los requisitos sanitarios establecidos por la entidad competente para asegurar la calidad del producto.
- El proceso de fermentación puede realizarse sin maceración o con maceración parcial o completa de orujos de uvas pisqueras, controlando la temperatura y el proceso de degradación de los azúcares del mosto.
- El inicio de la destilación de los mostos fermentados debe realizarse inmediatamente después de concluida su fermentación, a excepción del pisco Mosto verde, que se destila antes de concluida la fermentación de los mostos.
- El pisco debe tener un reposo mínimo de tres meses en recipientes de vidrio, acero inoxidable o cualquier otro material que no altere sus características físicas, químicas y organolépticas, antes de su envasado y comercialización con el fin de promover la evolución de los componentes alcohólicos y mejora de las propiedades del producto final.

- El pisco debe estar exento de coloraciones, olores y sabores extraños causados por agentes contaminantes o artificiales, o elementos extraños que no sean propios de la materia prima utilizada.
- El pisco no debe contener impurezas de metales tóxicos o sustancia que causen daño al consumidor.
- La elaboración de pisco será por destilación directa y continua, separando las cabezas y colas para seleccionar únicamente la fracción central del producto llamado cuerpo o corazón.
- No se permitirán equipos que tengan columnas rectificadoras de cualquier tipo o forma ni cualquier elemento que altere durante el proceso de destilación, el color, olor, sabor y características propias del pisco.

2.4 REQUISITOS ORGANOLÉPTICOS DEL PISCO

Entre los requisitos organolépticos y físico-químicos a cumplirse por parte de los piscos Italia y Quebranta, se tienen las especificaciones listadas en las Tablas 1 y 2, respectivamente:

Tabla 1: Requisitos organolépticos del pisco Italia y Quebranta

REQUISITOS ORGANOLEPTICOS	PISCO	
DESCRIPCIÓN	PISCO PURO: DE UVAS NO AROMATICAS	PISCO PURO: DE UVAS AROMATICAS
ASPECTO	Claro, Limpido y brillante	Claro, Limpido y brillante
COLOR	Incoloro	Incoloro
OLOR	Ligeramente alcoholizado no predomina el aroma a la materia prima de la cual procede, limpio, con estructura y equilibrio, exento de cualquier elemento extraño.	Ligeramente alcoholizado recuerda a la materia prima de la cual procede, frutas maduras o sobre maduras, intenso, amplio, perfume fino, estructura y equilibrio, exento de cualquier elemento extraño.
SABOR	Ligeramente alcoholizado ligero sabor, no predomina el sabor a la materia prima de la cual procede, limpio con estructura y equilibrio, exento de cualquier elemento extraño.	Ligeramente alcoholizado sabor que recuerda a la materia prima de la cual procede, intenso con estructura y equilibrio, exento de cualquier elemento extraño.

FUENTE: Consejo Regulador del Pisco (2011).

Tabla 2: Requisitos físicos y químicos del pisco

REQUISITOS FÍSICOS Y QUÍMICOS	Mínimo	Máximo	Tolerancia al valor declarado	Método de ensayo
Grado alcohólico volumétrico a 20/20 °C (%) (1)	38,0	48,0	+/- 1,0	NTP 210.003
Extracto seco a 100°C (g/l)	-	0,6		NTP 211.041
COMPONENTES VOLATILES Y CONGENERES (mg/100 ml A.A.)	(2)			
Esteres, como acetato de etilo <ul style="list-style-type: none"> • Formiato de etilo (3) • Acetato de etilo • Acetato de Iso-amilo (3) 	10,0 - 10,0 -	330,0 - 280,0 -		NTP 211.035
Furfural	-	5,0		NTP 210.025
Aldehídos, como acetaldehído	3,0	60,0		NTP 211.038
Alcoholes superiores, como alcoholes superiores, totales <ul style="list-style-type: none"> • Iso-Propanol (4) • Propanol (5) • Butanol (5) • Iso-Butanol (5) 	60,0 - - - -	350,0 - - - -		NTP 211.035
Acidez volátil (como ácido acético)	-	200,0		NTP 211.040 NTP 211.035
Alcohol metílico <ul style="list-style-type: none"> ▪ Pisco puro y mosto verde de uvas no aromáticas ▪ Pisco puro y mosto verde de uvas aromáticas y pisco acholado 	4,0 4,0	100,0 150,0		NTP 210.022 NTP 211.035
TOTAL COMPONENTES VOLATILES Y CONGÉNERES	150,0	750,0		

FUENTE: Consejo Regulador del Pisco (2011)

NOTAS ADICIONALES AL TABLA 2

- (1) Esta tolerancia se aplica al valor declarado en la etiqueta pero de ninguna manera deberá permitirse valores de grado alcohólico menores a 38 ni mayores a 48.
- (2) Se consideran componentes volátiles y congéneres del pisco, las siguientes sustancias: ésteres, furfural, ácido acético (A.A.), aldehídos, alcoholes superiores y alcohol metílico.
- (3) El posible que no estén presentes, pero de estarlos, la suma con el acetato de etilo no debe sobre pasar 330mg/100ml.
- (4) Es posible que no esté presente.
- (5) Deben estar presentes sin precisar exigencias de máximos y mínimos.

2.5 ZONAS DE DENOMINACION DE ORIGEN DEL PISCO

El Reglamento de la denominación de Origen Pisco (2011) reconoce a las zonas geográficas delimitadas por la Resolución Directoral y el Decreto Supremo que comprenden: La costa de los departamento de Lima, Ica, Arequipa, Moquegua y los valles de Locumba, Sama y Caplina en el departamento de Tacna, todas con diversos factores y latitudes que proveen piscos de determinada composición química y sensorial.

2.5.1 REGIÓN PRODUCTORA: LIMA (CAÑETE)

Lo que hoy es Lima Metropolitana fue una amplia zona productora de pisco hasta mediados del siglo pasado en zonas como Surco, Pueblo Libre y Ate.

Al norte de Lima, aún existen viñedos y bodegas productoras (Huaral y Huaura). Mientras que en la provincia de Barranca hay algunos productores de destilados pero no todos cuentan autorización de la Denominación de Origen Pisco. Sin embargo, es en la provincia de Cañete en la que se centra la producción. Y podríamos dividir ésta en tres sectores principales (Gobierno Regional de Lima, 2011; De Piérola, 2011):

- **SECTOR 1:** Chilca, Santa Cruz de Flores, Mala, Calango y Asia. Santa Cruz de Flores tiene varias bodegas artesanales de buena calidad en sus productos finales.
- **SECTOR 2:** San Luis, Imperial, San Vicente Quilmaná y Nuevo Imperial. En este sector está Alberto Di Laura, gestor de los excelentes piscos Don Amadeo. También los piscos de las familias Calderón, Zapata, así como viñedos de gran tradición pisquera.
- **SECTOR 3:** Lunahuaná, Pacarán y Zúñiga. Forman una unidad por su afinidad geográfica, siendo Lunahuaná la parte más baja y Zúñiga la de mayor altitud. Este sector específico es tierra de la cepa Uvina, originaria de la región Lima.

Los piscos usados en la investigación son originarios del Valle de Cañete, todos ellos provenientes de bodegas pisqueras autorizadas. Viticultores, productores de sus propias materias primas, lo que asegura la tipicidad del producto final.

En la Figura 1 se presenta el mapa del Valle de Cañete en la Provincia de Lima, con sus distritos principales, así como la sectorización respectiva, señalada por el Gobierno Regional de Lima (2011).



Figura 1: Mapa de la provincia de Cañete (Gobierno Regional de Lima, 2011).

Según el Reglamento de la denominación de Origen Pisco (2011) un productor autorizado es una persona natural o jurídica que haya obtenido la autorización de uso de la Denominación de Origen Pisco, por parte del órgano competente. Premisa que cumplen todos los productores y sus respectivos productos involucrados en el presente estudio.

2.6 PISCOS PRODUCIDOS EN EL VALLE DE CAÑETE

El comprender lo que una variedad en particular puede entregar en el proceso de vinificación es esencial para producir destilados de alta calidad. Como consecuencia de esto, el estudio de los aromas específicos que permiten diferenciar las variedades entre sí es un tema prioritario desarrollado por diversos grupos de investigación (Belancic y Agosín, 2002).

En el distrito de Cañete se producen piscos de todas las cepas, incluida la Uvina. Sin embargo, las que cuentan con mayor producción son las siguientes:

2.6.1 UVA ITALIA

Huertas (2004), citado por Santa Cruz (2012), señala que su origen se ubica al norte de África y que los egipcios fueron los primeros en cultivarla y vinificarla, otorgándole así el nombre de Moscatel de Alejandría. Y según registros históricos en Alejandría (Egipto) esta cepa se cultivaba desde la época de Cleopatra.

El Consejo Regulador del Pisco (2012) en el Catalogo Ampelográfico de uvas pisqueras de la Denominación de Origen Pisco, señala que la longitud y forma del racimo de uva Italia es larga y cónica, de compacidad media, mientras que, con respecto a las bayas, éstas son largas, de forma ovoide inversa y un color verde amarillento, la pulpa contenida en ella es de consistencia blanda pero jugosa suculencia y su sabor es marcadamente amoscatelado.

Las uvas de la variedad Italia son únicas y adaptadas a las condiciones y latitudes del Perú. Sin relación alguna con el Moscato de Alejandría, ésto comprobado mediante un análisis ampelográfico y genético en el INRA (Instituto Nacional de Investigación Agronómica en Francia) realizados por el biólogo molecular Diego Pignataro de la Universidad Cayetano Heredia (Santa Cruz, 2012).

La llegada de esta cepa a Perú fue gracias a la orden de Jesuitas españoles, quienes la encargaron desde las costas de Islas Canarias en España, para elaborar sus dulces vinos. Y tras unas pruebas fallidas de cosecha en el norte del Perú, la reprodujeron en Ica para luego expandirla por zonas como Cañete o regiones como Arequipa y Moquegua. Por otro lado, De Piérola (2011) sostiene que es conocida originalmente como *Muscat d'Italie* y su llegada se estima que fue ya en el siglo XVIII.

Se encuentra plantada en todas las zonas pisqueras desde Lima hasta Tacna. Sus racimos son moderadamente frondosos y la baya es verde y alargada. Existen subvariedades como la dorada, rosada y negra.

Santa Cruz (2013) indica que la uva Italia siempre fue un eje importante para la industria pisquera no solo por su alto rendimiento en el campo, también por la calidad de sus piscos. Mientras que Wong (2013) señala que los piscos elaborados de uva Italia nos recuerdan

inicialmente a la propia uva. Debido a sus aromas que evocan notas florales y frutales debido a su contenido terpénico.

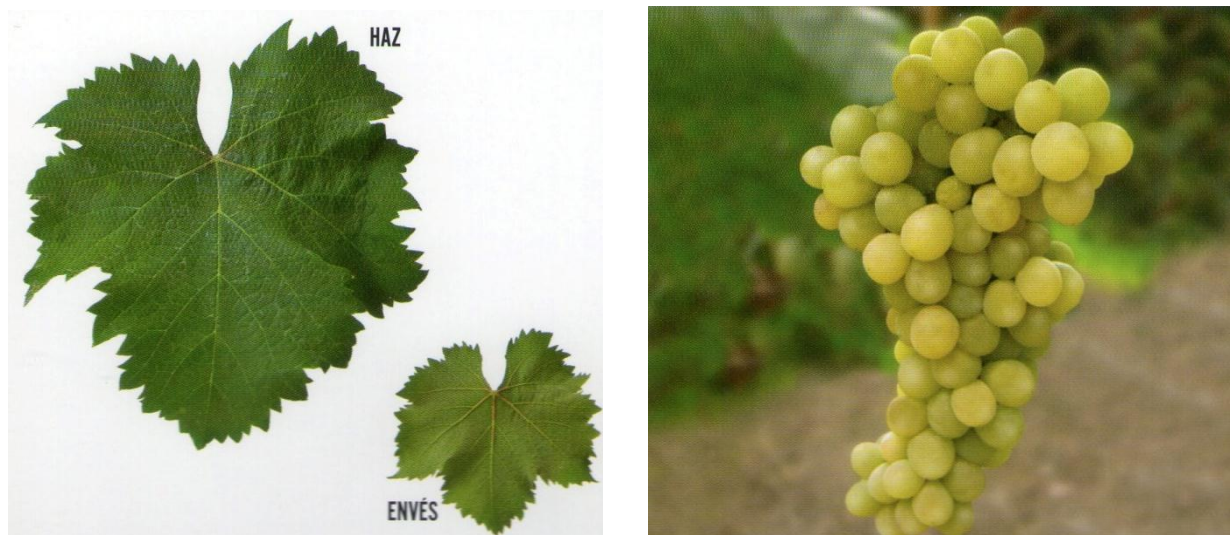


Figura 2: Uva Italia: Descripción de hoja y racimo
(Consejo Regulador Del Pisco, 2012).

- **AROMA VARIETAL: PISCO ITALIA**

Los aromas y sabores específicos de un vino hecho con uvas de la variedad Moscatel se deben principalmente a su contenido de terpenos. Y son estos compuestos lo que se transfieren al pisco luego del proceso de destilación. Sin embargo, la exhaustiva investigación de otros constituyentes, podría posiblemente explicar todos los matices del aroma de esta y otras variedades (Herraiz *et al.*, 1990).

Para el estudio de los aromas de la variedad de uva Italia, se tendrá en cuenta que los terpenos representan la base de la tipicidad Moscatel (Belancic y Agosín, 2002). Los terpenos son compuestos aromáticos ampliamente conocidos y contribuyen en forma significativa al aroma, a pesar de su bajo umbral de detección olfativa, pero con gran significancia debido a su calidad aromática.

Los compuestos responsables del agradable aroma floral y frutal propio de éstas variedades son esencialmente: linalol, nerol, geraniol y en menor extensión citronelol, terpineol,

óxidos de linalol, alcoholes (feniletanol, hexanol, etc.). Estos compuestos pueden presentarse ya sea en forma libre y en parte unida a azúcares (forma ligada) dentro del grano de uva (Belancic y Agosín, 2002)

Por otro lado el análisis de terpenos volátiles puede ser de gran interés para el establecimiento de parámetros característicos de diferentes tipos de destilados. La identificación de los componentes aromáticos del pisco puede contribuir significativamente a la extensión de aquellos estudios que correlacionan la composición química y el análisis organoléptico.

Se ha reportado que el linalol, el nerol y los óxidos de linalol son compuestos de cabeza, mientras el hotrienol y el α -terpineol son compuestos que destilan principalmente en el cuerpo al igual que la mayoría de terpenos (Domenech, 2006). Estos resultados se detallan en la Tabla 3. Sin embargo no se han realizado estudios similares con piscos en el Perú.

Tabla 3: Contenido de terpenos (mg/l) en aguardiente aromático de Chile

TERPENOS	Según Loyola et al. (1987)			Según Herraiz et al. (1990)		Según Migone (1986)		
	mínimo	máximo	promedio	mínimo	máximo	CABEZA	CUERPO	COLA
Linalol	0.8	9	4.1	0.1	20	4.7	1.8	0.2
Geraniol	0.5	3.4	1.7	0.1	5			
Nerol	0.2	0.4	0.2	0.1	1	0.22	0.14	0.05
Terpineol	0.6	5.6	2.6	0.1	10	0.38	0.65	0.28
Citronellol	0.2	1.2	0.5	0.1	5			
Hotrienol				1	50	1.2	4.3	1.6

FUENTE: Domenech (2006).

Las matrices de muestra pueden presentar analitos en muy baja concentración pero que sin embargo repercuten en el perfil químico-sensorial del pisco. Es por esto que el método de microextracción por fase sólida SPME (*solid phase microextraction*) resulta atractivo debido a la rapidez de la extracción, además de ser llevada a cabo sin necesidad de utilizar solventes. Además el umbral de detección puede estar en el orden de partes por trillón (Sigma Aldrich, 2009).

2.6.2 UVA QUEBRANTA

Es una variedad de uva negra, resultado de la adaptación de una variedad de las Islas Canarias al clima peruano, dadas las modificaciones sufridas, se considera como una variedad propia del Perú (Hatta, 2004) tal como lo menciona Wong (2013) quien la considera la uva peruana por excelencia. De ancestros españoles pero profundamente criolla. Destaca su carácter fuerte y sobrio. Es la variedad pisquera más importante, apreciada por su productividad. Se cultiva en Lima (Valle de Cañete), desarrollando características ideales para un destilado de alta calidad. Considerada una mutación de la negra Criolla, pero también vinculada a la Mollar; no se podría descartar un origen común con ésta ya que ambas comparten perfiles organolépticos similares y han convivido en viñedos por mucho tiempo.

El Consejo Regulador del Pisco (2012) en el Catalogo Ampelográfico de uvas pisqueras de la Denominación de Origen Pisco, señala que los racimos de uva Quebranta son medianamente alargados, cónicos y compactos, las bayas son medianas, esféricas y de color rosa, con respecto a la pulpa, describen que es jugosa, de consistencia dura y con un sabor neutro.

El fruto de esta variedad presenta un grano redondo, de tamaño mediano, de gran riqueza en azúcares pero de bajo contenido de acidez. Su rendimiento en mostos es bastante alto, llegándose en algunas oportunidades al 75-80 por ciento del peso de la cosecha (Hatta, 2004). Schuler (2013) menciona que esta uva produce frecuentemente piscos de un alto tenor alcohólico, de gran intensidad y complejo en boca. Aporta aromas tenues, algo difíciles de apreciar en nariz, pero que en boca alcanzan su máximo esplendor.

Wong (2013) menciona que las uvas negras fueron uno de los muchos insumos que trajeron los españoles. La “negra criolla” y la “mollar” son dos variedades de la fruta que llegó con la conquista. Al ser combinadas con el clima pedregoso y desértico de la región costera de Paracas, adquirieron nuevas características. El resultado fue la uva ‘Quebranta’, mantenida imperturbable durante sus más de 400 años de historia.

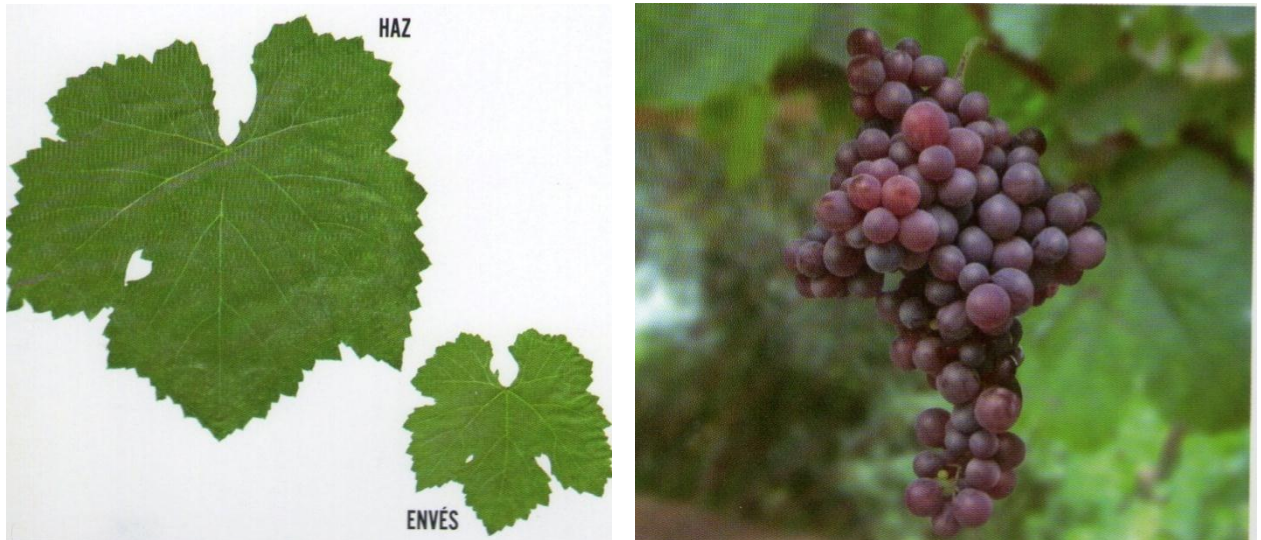


Figura 3: Uva Quebranta: Descripción de hoja y racimo

(Consejo Regulador Del Pisco (2012)).

- **AROMA VARIETAL: PISCO QUEBRANTA**

Los estudios llevados por Cacho *et al.* (2012) de la Universidad de Zaragoza señalan que la fracción volátil del pisco con otros destilados del vino tales como el orujo español, la grappa italiana u otros brandis, son similares. Sin embargo algunas diferencias deben ser mencionadas con respecto a su composición.

Al no existir información suficiente para el caso de la uva Quebranta, se relacionaron los datos proporcionados por Belancic y Agosín (2002) para la Cabernet Sauvignon, variedad que cuenta con un amplio contenido de metoxipirazinas (MP) que se asocian esencialmente al aroma característico y variedades emparentadas, a las cuales aporta notas vegetales importantes. Los productos alcohólicos provenientes de este tipo de uvas poseerían un carácter herbáceo notorio, y en general, más marcado cuando la madurez de la uva es insuficiente (Belancic y Agosín, 2002).

Las notas organolépticas descritas para esta variedad de uva, van acorde a los descriptores citados en sesiones de Cata de pisco Quebranta, quienes lo describen como herbáceo, fresco, suave, heno, hierba fresca, fruta blanca, manzana, plátano, confite, toronja, fruta sutil (Pastorino, 2009).

Citando el estudio realizado por Cacho *et al.* (2012), el pisco Quebranta se destaca debido a sus altos niveles de β – feniletanol (11 – 71.5 mg/l) y β – feniletil acetato (0.085 – 13.1 mg/l); otra característica de esta variedad de pisco son sus pequeñas cantidades de ciertos tipos de estil – esteroides (0.050 – 0.200 mg/l para el hexanoato de etilo, 0.2 – 2.1 mg/l para el octanoato de etilo y 0.1 – 3 mg/l para el decanoato de etilo) en comparación a los niveles encontrados en otros destilados.

Asimismo, los piscos Quebranta analizados contenían cantidades relativamente altas de linalol, oxido de cis – linalol, oxido de trans – linalol y α – terpineol. Sin embargo en menor proporción comparado a las uvas amoscatedas (género en el cual se encuentra la uva Italia).

El pisco Quebranta contiene altos niveles de β – fenilacetato (compuesto responsable del olor floral, rosas) que en otros destilados de vino (Cacho *et al.*, 2012; Popescu *et al.*, 2011). Tanto éste químico aromático, como el β – feniletanol, puede explicar su origen en los mostos ricos en fenilalanina (propios de la cepa Quebranta); sin embargo, es sabido que las condiciones climáticas pueden afectar e influenciar en gran medida el perfil aminoacídico de la uva (Cacho *et al.*, 2012).

2.7 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL PISCO

El sabor y aroma del pisco se definen con los descriptores de sabor a fruta y flores y se puede explicar por la variedad de uva empleada y también por la presencia de algunos compuestos formados durante los procesos de fermentación y destilación (Palma, 2011). Los límites de percepción de los compuestos aromáticos en bebidas alcohólicas varían considerablemente y, en consecuencia, el impacto olfativo de los compuestos volátiles dependerá de la concentración y del tipo de compuesto.

Según Palma (2011), el pisco tiene una composición particular y entre los compuestos se encuentran, etanol vínico y agua vínica (ambos provenientes de la uva) y los congéneres que son aquellos que le dan la particularidad aromática.

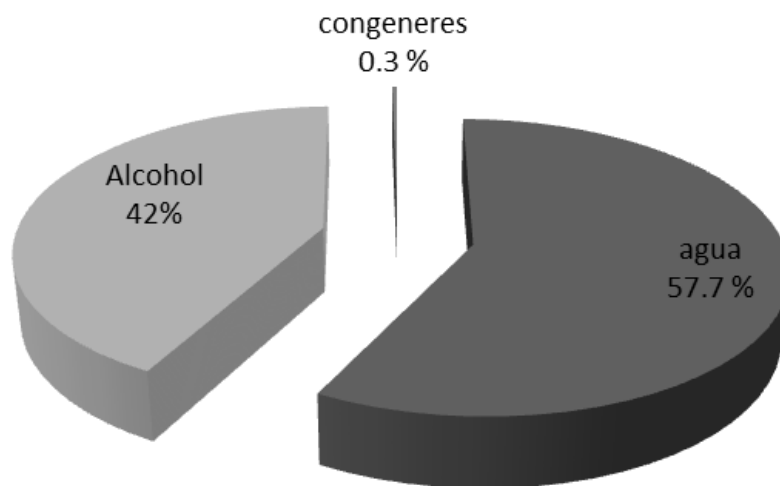


Figura 4: Composición química del pisco (Palma, 2011).

Si bien los congéneres (Figura 5) están presentes en mínima proporción, otorgan una particularidad aromática específica. El proceso de elaboración ejerce gran influencia, por lo que esta etapa es la más crítica y deben de tomarse las medidas necesarias, ya que si bien puede enriquecer positivamente la obtención de un buen pisco, la calidad de éste podría verse perjudicada debido a malas prácticas vitivinícolas (Palma, 2010).

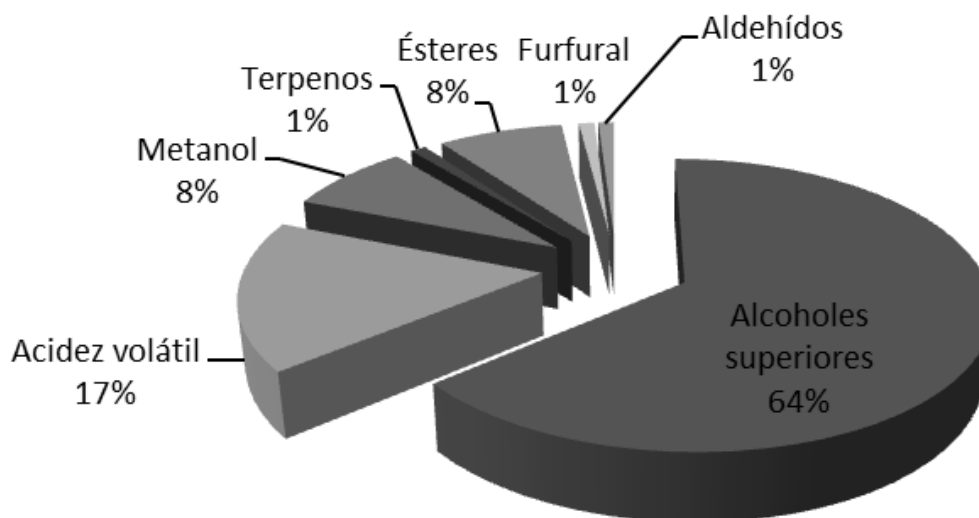


Figura 5: Compuestos congéneres del pisco (Palma, 2011)

Hatta (2004) y Domenech (2006) indican que el pisco está constituido por una gran variedad de compuestos volátiles, como terpenos, alcoholes superiores, ésteres, metanol,

acetaldehído, ácido acético y furfural. Unos nocivos para la salud como el metanol, acetaldehído y furfural, y otros buenos para el aroma como esterres, terpenos, entre otros.

El sabor y aroma del pisco es frutado y floral, características aportadas por los terpenos y diversos esterres, que provienen de la variedad de uva usada y los procesos de elaboración (fermentación y destilación). Estos procesos otorgan complejidad al aroma, la cual se da debido a la diversidad de mecanismos implicados en su desarrollo (Piñero, 2005). La calidad de los destilados está influenciada por muchos factores durante el proceso de producción (Milicevic *et al.*, 2002).

Adicionalmente a esto, a diferencia de otras bebidas espirituosas del mundo que bidestillan o rectifican para eliminar los componentes minoritarios (terpenos, esterres, aldehídos, etc.), el pisco los conserva debido a que son parte de su calidad aromática (Santa Cruz, 2009).

Sus características de aguardiente joven, expresan adecuadamente sus características varietales y entre las cuales podemos distinguir diferencias de acuerdo a su procedencia; podemos decir que el pisco es uno de los pocos aguardientes con terroir (Carbonneau, 2004 citado por Domenech, 2006).

2.8 COMPUESTOS AROMÁTICOS DEL PISCO

Ackland (2013) y Guymon (1974) mencionan que la composición química aromática general de una bebida espirituosa se deriva de cuatro fuentes principales: la fruta, como elemento principal en la generación de aromas primarios, la fermentación alcohólica, la destilación (ambas etapas pertenecientes al proceso) y el añejamiento.

2.8.1 COMPUESTOS AROMÁTICOS PROVENIENTES DE LA UVA

Según Belancic y Agosín (2002), los aromas propios y característicos de los frutos del viñedo se denominan **aromas primarios**, que están presentes en células sanas vegetales de uva y están representados en su mayoría por terpenos, liberados en la fermentación, capturándose subsecuentemente durante la destilación. La composición química puntual depende de la variedad específica de cepa, del grado de madurez, del suelo, clima y técnicas de manejo de la viña (CITE VID, 2004).

La uva es la primera variante de influencia en el pisco, para esto, debe considerarse que diferentes partes de la materia prima aportan diversos componentes aromáticos, que va en función a la composición morfológica de la uva (Carbonell y Martínez, 2012), cuya estructura y composición pueden apreciarse en la Tabla 4.

Tabla 4: Composición porcentual del grano de uva

COMPOSICIÓN	Escobajo (%)	Hollejo (%)	Pulpa (%)	Pepita (%)
Agua	30-45	60-70	75-80	25-45
Celulosa	50	30	0.5	40
Materiales minerales	5-6	1-3	0.1-1	22
Azúcares	1	0	23-25	0
Ácidos orgánicos	0.2-0.9	0.4	0.6	1
Taninos	1-3	1-5	0	4-6
Aceites	0	0	0	13-20

FUENTE: CITE VID (2004).

La piel u hollejo está constituido por una fina cutícula recubierta de finas granulaciones irregulares de pruina, una sustancia cerosa que retiene levaduras autóctonas (también llamadas nativas) desarrolladas en los viñedos (Hidalgo, 2011).

La pruina le confiere al racimo un aspecto exterior mate o pulverulento (color blanco), recubre homogéneamente los granos uva, teniendo por misión, proteger los frutos de las inclemencias atmosféricas y frenar evaporaciones de agua de la pulpa (Carbonell y Martínez, 2012; Hidalgo, 2011).

La pruina está compuesta en sus dos terceras partes de ácido oleánico, además de otros compuestos como alcoholes, esterres, ácidos grasos, parafinas, etc. El ácido oleánico es un factor de crecimiento de las levaduras, razón por la cual éstas se depositan durante la maduración de la uva, este compuesto también interviene en la cinética del desarrollo de las levaduras en la fermentación alcohólica (Hidalgo, 2011)

Por otro lado, en la cascara de la uva se hallan los componentes responsables del “aroma” o *bouquet* y pigmentación del grano. Después de la cutícula y hacia el interior del grano de uva, el hollejo presenta una segunda zona conocida como la epidermis, compuesta por dos

capas de células alargadas terminando en la hipodermis, cuyas capas más internas se confunden con las de la pulpa. En estas dos capas de células del hollejo, es donde se ubican la mayor parte de los polifenoles y sustancias aromáticas que contiene la uva, así también el pigmento característico de la uva, que para la uva Quebranta es la antocianina (coloración azul) y para Italia los flavonoides (coloración anaranjada amarillenta) (Hidalgo, 2011).

Bakkali *et al.* (2008), citados por Barroso *et al.* (2010), sostienen que la extracción de componentes de aroma puede variar en calidad y cantidad debido a los cambios de estación, madurez del fruto, región geográfica y suelo. Asimismo, la época de recolección de la materia prima influye en el contenido de compuestos oxigenados, como los terpenos (Caccioni *et al.*, 1998, citados por Barroso *et al.*, 2010).

Según Martin *et al.* (2012), algunos compuestos volátiles provienen de la piel de la uva o exocarpio, mientras otros son otorgados por la pulpa o mesocarpio, tal como se muestra en la Figura 6. Dentro de estos compuestos se encuentran los terpenos que proveen sabores florales y frutales característicos, los norisoprenoides que brindan caracteres similares a la miel, y los tioles que son responsables de aromas complejos frutales, como la guaba, maracuyá o toronja.

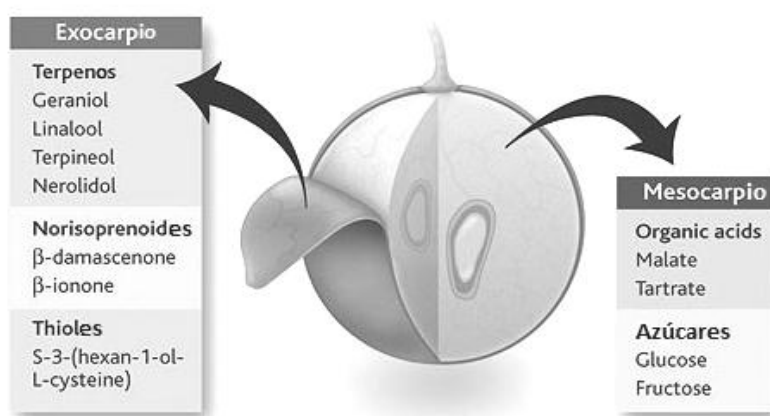


Figura 6: Morfología aromática de la uva (Martin *et al.*, 2012).

Piñeiro (2005) menciona que los compuestos odoríferos procedentes de la uva (que reflejan la variedad, el clima y el suelo) juegan un papel decisivo en la calidad y el carácter regional o local, más que otros componentes del aroma, ya que son los responsables de los aromas varietales del producto final.

Las denominadas variedades aromáticas, producen vinos y destilados con aromas característicos que son relativamente específicos de la variedad de uva de la que están hechos (Piñero, 2005). El aroma varietal considera la presencia de tres grandes grupos (Baumes *et al.*, 1994, citado por Belancic y Agosín, 2002; Bell y Watson, 2000) todos representados en la Figura 7.

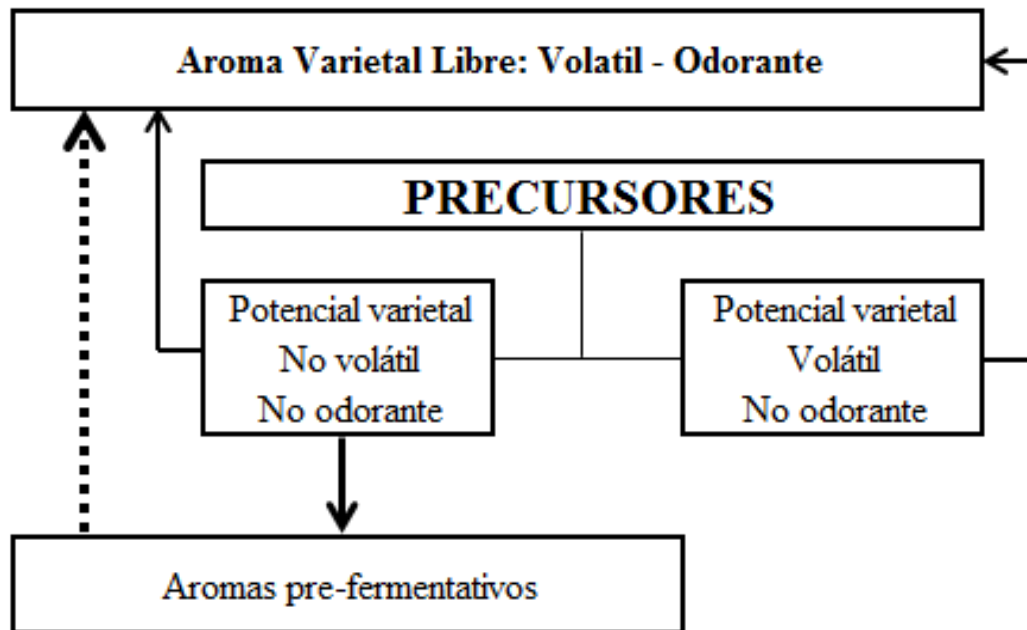


Figura 7: Componentes del aroma varietal (Belancic y Agosín, 2002).

- El primero concierne al aroma varietal libre, formado por las sustancias volátiles y odorantes presentes, compuestos olorosos ligados a la variedad.
- Los precursores de origen varietal prefermentativos, que a su vez puede dividirse en 2 grupos: precursores no volátiles ni odorantes (aromas ligados a azúcares o cisteína), y compuestos volátiles odorantes o no, que dada su inestabilidad química son capaces de transformarse en otros compuestos odorantes.
- Por último, la fracción de aromas fermentativos (volátiles o no) que contribuyen con el aroma varietal, evolucionando conforme desarrolla el proceso.

Los compuestos responsables del aroma varietal, son propios del metabolismo del fruto con influencias de la variedad de uva, suelo, clima y *terroir*. Los precursores de origen

varietal, son constituyentes prefermentativos, obtenidos a partir de fenómenos bioquímicos durante la extracción del jugo y la maceración (Concejero-Pardo *et al.*, 2010).

Para Belancic y Agosín (2002) la generación de aromas es un proceso muy complejo, en el que intervienen un gran número de reacciones químicas y enzimáticas. Está universalmente aceptado que los compuestos que provienen de la uva, y su perfil, juegan el papel más decisivo en la expresión de las características aromáticas de la variedad (aroma varietal).

El aroma varietal es determinante, por lo que diferentes compuestos odoríferos y sus precursores están presentes en mostos y vinos de diversas variedades. Así, la personalidad aromática de vinos o destilados elaborados con cada variedad de uva se debe a diversas combinaciones y concentraciones de compuestos, volátiles o no volátiles (Guymon, 1974).

- TERPENOS

Según Belancic y Agosín (2002), los terpenos son los compuestos de principal importancia y responsabilidad del aroma varietal en una bebida espirituosa, el cual puede provenir de sustancias olorosas presentes en la uva de forma libre, unidas a glucósidos bajo formas no olorosas (representando aroma potencial) o precursores volátiles que pueden derivarse en compuestos olorosos de notas características. Los terpenos son la familia química de sustancias volátiles característica de las uvas amoscateadas, grupo dentro del cual se encuentra la uva Italia.

Los terpenos son los compuestos odoríferos que han sido estudiados con mayor detalle en *Vitis vinifera*. Tanto en vinos como en uvas se han identificado las formas libres y los precursores inodoros, principalmente en sus formas glucosidadas. Se pueden citar actualmente alrededor de 70 compuestos terpénicos identificados. En su mayor parte se trata de monoterpenos, algunos sesquiterpenos y de los alcoholes y aldehídos correspondientes.

Según Belancic y Agosín (2002), Cordonnier, en 1956, confirmó la hipótesis sobre la implicancia de los compuestos terpénicos en el aroma del Moscatel, al detectar la presencia de tres alcoholes monoterpénicos (linalol, α -terpineol y geraniol) en uvas Moscatel. Desde

entonces, se ha investigado ampliamente la presencia de compuestos terpénicos en uvas y sus derivados alcohólicos.

a. Clasificación de los terpenos

Belancic y Agosín (2002) menciona que la condensación de dos unidades de isoprenos da origen a los monoterpenos y los sesquiterpenos por la condensación de tres unidades. Los monoterpenos aparecen en forma de hidrocarburos simples (limoneno, mirceno), aldehídos (linalal, geranial) alcoholes (linalol, geraniol), ácidos (ácido linálico, ácido geránico) e incluso en forma de ésteres. La Figura 8 muestra la clasificación de estos compuestos.

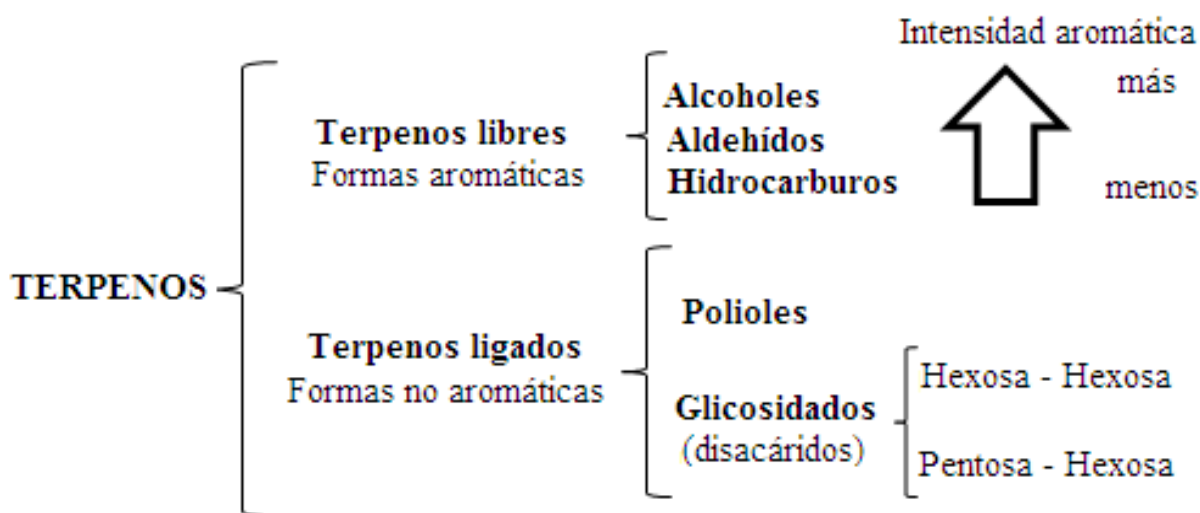


Figura 8: Clasificación de los terpenos (Domenech, 2006).

Los alcoholes monoterpénicos son responsables directos del olor típico moscatel (variedad Italia) entre ellos se puede citar al linalol, nerol, geraniol, hotrineol, citronelol y α -terpineol con presencia en todas las cepas pisqueras pero en diferentes proporciones. Las uvas amoscatedas son ricas en estos compuestos. Flanzky (2000) señala que los terpenoles constituyen del 40 – 50 por ciento de las sustancias volátiles detectables.

b. Localización de terpenos en la uva

La parte sólida de las uvas (pulpa y cáscara) encierran más de la mitad de los terpenos libres de los frutos. 46 por ciento se encuentra en el exocarpio (cáscara) y 59 por ciento en el mesocarpio (pulpa) (Park *et al.*, 1991; Günata *et al.*, 1985; Wilson *et al.*, 1986 citados por Domenech, 2006).

Günata *et al.* (1985) mencionan que el 90 por ciento del geraniol y nerol están situados en la piel, mientras que el linalol se encuentra uniformemente distribuido entre la piel y el jugo. Por otro lado, Belancic *et al.* (1997) sostiene que la localización en la baya de los terpenos libres se concentra en la parte sólida en más del 50 por ciento, así el geraniol y el nerol se encuentran en un 90 por ciento en el hollejo, mientras que el linalol se encuentra en un 50 por ciento en el zumo.

Por ello, teniendo en cuenta los pesos relativos de hollejo y pulpa, todas aquellas operaciones que impliquen un aumento del contacto entre las partes sólidas y el jugo, deben ser tenidas en cuenta por su implicancia en las características finales, desde el punto de vista aromático, del producto a obtener (Belancic y Agosín, 2002).

De manera individual, el linalol es el principal afectado por este factor, mientras el nerol y el geraniol se ven ligeramente afectados por el grado de madurez. Estos resultados sugieren que se debe cosechar la uva al llegar a los 20 a 23°Brix. El superar éste índice puede traducirse en una pérdida considerable de aromas (Nazralla, 2008).

Asimismo, según Nazralla, (2008), el contenido máximo de terpenos se obtiene a 18°Brix y a medida que la uva madura se observa una disminución de terpenos ligados. Estos resultados indicarían la necesidad de una cosecha temprana; sin embargo, esto iría en desmedro del grado alcohólico y de los aromas libres y por lo tanto, la cosecha entre los 20-23°Brix parece ser lo más aconsejable.

Estudiando el efecto de la luz solar, se concluyó que la luminosidad afecta la composición aromática de las variedades moscatel (uva Italia), una exposición intermedia da origen a

uvas más ricas en terpenoles. En cuanto a la intensidad de carga (densidad de cosecha en el viñedo) se determinó un efecto negativo sobre la intensidad aromática cuando la viña está sobrecargada (Belancic y Agosín, 2002).

El contenido de terpenos, también se ve influenciado por el estado sanitario de la uva, ya que es sensible a la *Botrytis cinerea*, que disminuye drásticamente la cantidad terpénica (Catania y Avagnina, 2007). Camara *et al.* (2004) también mencionan que la flora microbológica del viñedo puede alterar el contenido de terpenos y oxidar otros relacionados.

La *Botrytis cinerea* complica la producción en la industria vitivinícola haciendo la fermentación más compleja, ya que produce un antígeno que mata a la levadura y con frecuencia detiene la fermentación antes de que el vino haya acumulado niveles suficientes de alcohol, lo que conlleva a grandes pérdidas en el sector de bebidas alcohólicas (Choquer *et al.*, 2007). Se ha demostrado que linalol, nerol, geraniol y, en menor medida, terpineol, disminuyen de forma importante en el mosto procedente de uvas con pudrición, esta disminución es tanto marcada, cuanto mayor incidencia tiene el ataque (Belitz *et al.*, 2009).

La proporción relativa de compuestos libres o unidos dependerá de la variedad de uva. Así, la variedad Moscatel de Alejandría (de amplia relación con la uva Italia) contiene mayor cantidad de terpenoles unidos en el jugo, mientras que en los hollejos hay una proporción similar entre los libres y los ligados; en otras variedades amoscateladas, la proporción entre los dos tipos de terpenos es aproximadamente la misma en el jugo y los hollejos (Domenech, 2006; Günata *et al.*, 1985).

Según Catania y Avagnina (2007), los terpenos son los compuestos más estudiados de las uvas, identificándose más de setenta monoterpenos entre la uva y el vino. Se producen en la uva y se transfieren al vino casi sin alteraciones. Sin embargo, pueden reaccionar en él, generando nuevos compuestos. Dentro de los monoterpenos encontramos a los terpenoles; en la Figura 9 se presenta los monoterpenos de los que derivan los demás monoterpenos por reacciones de oxidación reducción, adición o sustitución.

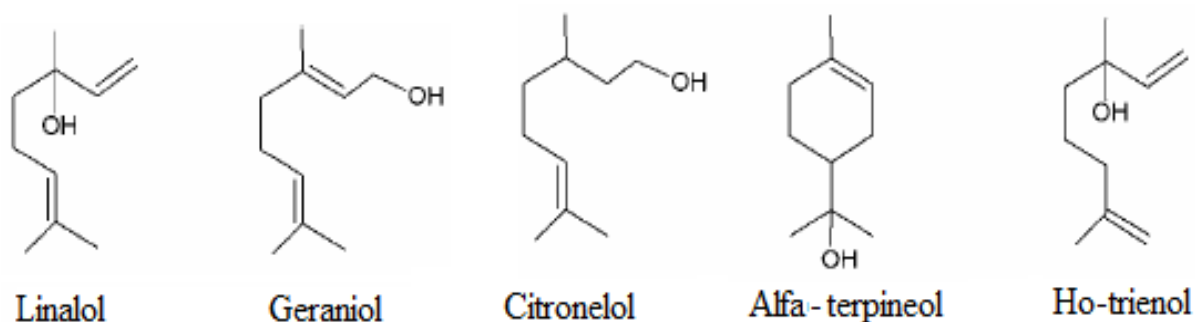


Figura 9: Principales terpenoles de los cepajes amoscatelados
(Catania y Avagnina, 2007)

2.8.2 COMPUESTOS AROMÁTICOS PROVENIENTES DEL PROCESO

Según Belancic y Agosín (2002) los aromas provenientes del proceso se denominan **aromas secundarios**, los cuales están conformados de un gran número de alcoholes superiores, ésteres, ácidos volátiles, aldehídos y cetonas, los que conforman la mayor parte del aroma del destilado y han sido sintetizados por reacciones químicas, enzimáticas y térmicas.

La maceración es una importante etapa del proceso, por esto, Ough (1992) citado por Toledo (2012) menciona el efecto del contacto de los orujos antes de la fermentación en vinos Moscatel; y encuentra que tras varias horas de contacto a 25° C, aumentan los contenidos de terpenos, ésteres y disminuyen los alcoholes superiores y otros alcoholes; encontrando una mejora en la calidad tras la evaluación sensorial. El aumento de los compuestos fenólicos fue mínimo y no modificó la opinión sensorial sobre el vino.

En el caso del pisco, la maceración de partes sólidas tiene como finalidad la extracción de aromas, no es necesaria una maceración tan profunda como en el caso del vino tinto, ya que los aromas pasarían al mosto con una corta maceración (Domenech, 2006, citado por Toledo, 2012). Una eliminación muy pronta de los orujos, no estaría considerando el importante aporte de compuestos aromáticos alojados en la piel (Domenech, 2006, citado por Toledo, 2012).

La fermentación alcohólica está a cargo de las levaduras, las cuales producen etanol a partir del azúcar, y los constituyentes fermentativos del aroma son productos secundarios de su metabolismo, implicando nutrientes no específicos del medio que provienen de la uva, fundamentalmente los más abundantes cuantitativamente (CITE VID, 2004).

El uso de levaduras indígenas (pie de cuba) otorga finura y tipicidad. Las fermentaciones a bajas temperaturas (18 – 22 °C) otorgan aguardientes de intensa nota floral - afrutado y fermentaciones a temperaturas elevadas provoca pérdida de finura y una nota herbácea vegetal. (Domenech, 2006).

La carga de levaduras específicas en el grano de uva debe mantenerse para la correcta generación de químicos aromáticos y para la adecuada mantención de estos organismos, se debe tener especial cuidado y atención a los factores que influyen en su actividad, como el oxígeno necesario para su desarrollo y obtener una adecuada fermentación alcohólica.

De igual manera, la temperatura debe estar comprendida entre 22 y 28° C ya que las temperaturas de fermentación elevadas pueden provocar la muerte de las levaduras y generar un medio propicio para el desarrollo de microorganismos contaminantes como bacterias acéticas o lácticas; lo que desmedra la calidad aromática, por la generación de compuestos poco deseados, como el olor a vinagre (ácido acético), con una acción negativa sobre la actividad fermentativa, pudiendo paralizar la actividad de la levadura con un grado de acetificación mayor a 1g/L. Al morir la levadura, se anula la generación de compuestos volátiles aromáticos, propios del cepaje (Guymon, 1974; Pedersen *et al.*, 2003).

Asimismo, una adecuada fermentación por parte de las levaduras se desarrolla correctamente a un pH comprendido entre valores de 3 a 4, parámetros óptimos para las levaduras y perjudicial para otros microorganismos competidores (Pastorino, 2009).

A. Productos formados durante la fermentación por la levadura

- ALCOHOLES SUPERIORES

Según Valenzuela (2002), los alcoholes superiores tienen un efecto narcótico superior al alcohol etílico; la mayoría de ellos otorgan aromas desagradables al vino y destilados,

como aromas alcohólicos, verdes, picantes, ásperos, etc., con excepción del 2-feniletanol que entrega aroma a rosas viejas. Los alcoholes superiores son componentes volátiles esenciales del complejo aromático por su propio aroma y además por su acción disolvente sobre otras sustancias aromáticas que se encuentran en el vino y que son muy volátiles (Guymon, 1974). Y así, los alcoholes más abundantes en los destilados de vino son los alcoholes superiores, cuya formación está ligada al metabolismo de los aminoácidos por parte de la levadura durante la fermentación (Piñero, 2005).

Muchos de los alcoholes superiores se forman durante la fermentación a partir de la reducción y descarboxilación de ácidos carboxílicos, los cuales pueden originarse a partir de aminoácidos o azúcares por acción de las levaduras; citado por Hatta, (2004), solo el hexanol es la excepción, ya que proviene de las cascaras de la uva por reducción de hexanal, producto sintetizado en las hojas y luego transportado a las bayas.

Los alcoholes superiores formados dependerán de la especie de levadura y la naturaleza de los aminoácidos contenidos en el mosto. Según Amerine y Singleton (1977), citados por Hatta (2004), la cantidad total de alcoholes superiores presentes en el aguardiente, depende de la composición del vino y del método de destilación.

La temperatura de fermentación también influye en el contenido de alcoholes superiores ya que a menor temperatura de fermentación (de 15 a 20°C) hay mayor formación de alcohol amílico y alcohol feniletílico (Phenyl ethyl alcohol) que son compuestos agradables a la calidad del vino y destilado; citado por Hatta (2002).

- **ÁCIDOS**

Según Flanzy (2000) y Utsunomiya (1999), los principales ácidos grasos producidos por la levadura durante la fermentación alcohólica son el ácido palmítico, palmitoleico, esteárico y oleico. Los ácidos de cadena carbonada más corta, como el ácido caproico (hexanoico), caprílico (octanoico) y cáprico (decanoico) también son producidos por esta vía, aunque también puedan ser producidos por oxidación de ácidos grasos de cadena más larga. Todos estos ácidos grasos son precursores evidentes para la síntesis de los ésteres a producirse durante la fermentación alcohólica

Salazar (2011) indica que, de acuerdo a su origen, se pueden distinguir dos tipos de ácidos: intrínsecos, que proceden de la uva y fermentativos, que se generan por fermentación alcohólica o maloláctica, El ácido acético es volátil, pudiendo encontrarse en los derivados destilados del vino, por lo tanto, se le considera parte de la acidez volátil. Las vías de formación del ácido acético son:

- Fermentación alcohólica. Todos los vinos tienen acidez volátil ya que el ácido acético es un producto secundario normal de la fermentación de los azúcares.
 - Fermentación maloláctica. Va acompañada de una pequeña formación de acidez volátil que proviene, sobre todo, de la fermentación ácidos y azúcares.
 - Alteraciones bacterianas. Las bacterias acéticas, en contacto con el aire, oxidan el alcohol a ácido acético.
-
- ESTERES

Los ésteres neutros de los ácidos grasos más elevados, esterificados por el alcohol etílico o determinados alcoholes superiores, pasan al aguardiente y le confieren un olor agradable (Mariller, 1951 citado por Hatta, 2004; Utsunomiya, 1999).

Los ésteres se forman en el transcurso de la fermentación, en el interior de la célula de levadura. Cada raza de levadura tiene la propiedad de formarlos en mayor o menor cantidad (Amerine y Singleton, 1977; Lafon *et al.*, 1973 citados por Hatta, 2004). Otros ésteres provienen de la uva y otros del añejamiento (Martínez, 2006).

Algunos no tienen un olor discernible, otros están presentes en cantidades insignificantes y muy pocos se hallan en cantidades reconocibles (Belitz *et al.*, 2009). Sin embargo, se producen entre ellos efectos aditivos y sinérgicos.

Cabe nombrar al octanoato de etilo, decanoato de etilo y dodecanoato de etilo (ethyl caprylate y ethyl caprate, respectivamente), acetato de etilo y el 2-feniletacetato (Amerine y Roessler, 1983 citado por Belancic *et al.*, 1997). La mezcla de éstos mejora la calidad e intensidad del aroma en productos derivados de variedades blancas.

B. Productos formados durante la destilación

El objetivo de la destilación es la separación del alcohol y los compuestos aromáticos mediante un aporte controlado de calor, tratando en la medida de lo posible de favorecer la presencia de unos compuestos y eliminar otros (Rodríguez, 2008), entre los compuestos positivos, se encuentran los ésteres.

Según Goldner (2008), los ésteres son compuestos aromáticos volátiles que también pueden ser formados durante la destilación y que posteriormente se transfieren al destilado. Algunos de estos ésteres podrían hidrolizarse posteriormente en el pH ligeramente ácido del destilado, dando lugar a ácidos grasos libres (Campo *et al.*, 2007).

Domenech (2006) menciona que la destilación de los ésteres no es completa, aproximadamente el 67 por ciento (respecto al contenido en el vino base) pasan al destilado. Pero durante el proceso de destilación ocurren reacciones de esterificación siendo el contenido total final de éste (cabeza, cuerpo, cola y vinaza) mayor en un 21 por ciento respecto a su contenido inicial en el vino base (Alonso, 1985).

Migone (1986), citado por Hatta (2004), indica que la presencia de los ésteres en los aguardientes se debe, particularmente, a la presencia de levaduras en el alambique. Asimismo, Lafon *et al.* (1973), citado por Hatta (2004), sostiene que los vinos destilados con sus borras dan destilados con mayor cantidad de ésteres que aquellos destilados sin ellas (debido a las levaduras contenidas en las borras). También, una parte de la existencia de los ésteres en los aguardientes, se explica por el paso de estos compuestos al destilado en el curso del proceso (Mariller, 1951, citado por Hatta, 2004). Este paso puede ser total o parcial, en función a su coeficiente de volatilidad (Migone, 1986, citado por Hatta, 2004).

En el destilado se encuentran mayormente los ésteres etílicos de ácidos, con un elevado peso molecular y también algunos de los de bajo peso molecular como el acetato de etilo y de alcoholes superiores. Algunos de los ésteres del aguardiente provienen de la uva, siendo una parte de esencias específicas del cepaje. Uvas muy maduras dan aguardientes pobres en ésteres (Lafon *et al.*, 1973, citado por Hatta, 2004).

Hatta (2004) dice que los ésteres, en general, se consideran como productos de cabeza ya que destilan principalmente en la primera fracción y su concentración decrece rápidamente durante el proceso de destilación.

2.9 ANÁLISIS DE COMPUESTOS RELACIONADOS CON EL AROMA

La calidad aromática del pisco está dada por la concentración de los compuestos minoritarios o “aromas” presentes en él. Estos compuestos son principalmente ésteres, terpenos, alcoholes, fenoles y ácidos grasos, los que se encuentran en muy bajas concentraciones (ug/L – mg/L), pero son muy importantes por sus bajos umbrales de percepción (Ayala, 2000; citado por Domenech, 2006).

Los diferentes compuestos aromáticos son percibidos si su concentración en el producto es mayor a su umbral de percepción. En el whisky se ha determinado que solo tres alcoholes (isoamílico, amílico e isobutírico), cinco ácidos (acético, isovalérico (C5), caprílico (C8), caprílico (C8), cáprico (C10) y láurico (C12)) y seis esterres (acetato de etilo, caproato de etilo (C6), caprilato de etilo (C8), caprato de etilo (C10), laurato de etilo (C12) y acetato de isoamilo) presentan umbrales de detección inferiores a su concentración en el destilado (Gunata *et al.*, 1985).

Y para el caso del vino y sus destilados, cada compuesto aromático entrega un aroma particular existiendo además una fuerte interacción entre ellos, ya sea potenciando, anulando o enmascarando. La presencia de algunos compuestos como alcoholes de cadena larga, aldehídos, ésteres, tienen un efecto estabilizante en los aglomerados de la fase dispersa de la mezcla, efecto que se reduce en presencia de elevadas concentraciones de etanol, estas reacciones pueden llegar a alterar la percepción de los compuestos aromáticos (Domenech, 2006).

Son varios factores los que complican el análisis del aroma en alimentos. Es fundamental la identificación de los componentes del alimento que contribuyen al aroma, éstos están habitualmente presentes en cantidades traza o ultra-traza implicando una gran variedad de clases de compuestos químicos (que puede llegar a incrementarse por una manipulación excesiva de la muestra).

Las propiedades físicas de estos compuestos son igualmente diversas, variando desde que son gases permanentes a sustancias con punto de ebullición que excede varias centenas de grado. Esto facilita las separaciones pero complica la recuperación simultánea del conjunto de compuestos aromáticos (Guymon y Crowell, 1974).

Las propiedades inherentes al tipo de muestras a analizar, en el caso de alimentos, tienen como consecuencia que las concentraciones de los analitos relevantes en el aroma sean extremadamente bajas, implicando bajas concentraciones del umbral de mínimo olor (definido como la mínima concentración necesaria de una sustancia odorífera que tiene el 50 por ciento de probabilidad de ser percibido por un individuo) (Sigma – Aldrich, 2009).

En general, las técnicas analíticas que se emplean para el estudio de los compuestos aromáticos en vinos u otras bebidas alcohólicas son las mismas que se utilizan para el estudio del aroma en otro tipo de matrices agroalimentarias. Sin embargo, es necesario destacar, que en el caso particular de los alcoholes, se debe tener en consideración varios aspectos al realizar los análisis, ya que la presencia del etanol puede enmascarar algunos de los compuestos, llegando a dominar los extractos de los compuestos relacionados con el aroma y los cromatogramas (Stashenko y Martínez, 2011).

Las investigaciones en el campo de los aromas han tenido mayor incidencia en el campo del vino, donde no solo se han estudiado variedades, orígenes, procesos de elaboración etc., sino las metodologías necesarias para obtener resultados precisos. Para Belancic y Agosín (2002) la investigación de los aromas en vinos y sus destilados apunta a:

- Identificar compuestos responsables de los aromas.
- Estudiar interacciones sensoriales.
- Predecir el desarrollo del aroma en la transformación de mosto a vino.
- Justificar las particularidades aromáticas de un vino en relación con la variedad y prácticas vitícolas y enológicas.

2.10 COMPUESTOS VOLÁTILES EN EL ESPACIO DE CABEZA

Para Vas y Vékey (2004) el muestreo en el espacio de cabeza (HS) es el método usado con mayor frecuencia para compuestos de alta volatilidad. Posee la ventaja de un menor tiempo de extracción. Su eficiencia puede ser mejorada mediante la modificación de la matriz de muestra (de ser necesario) analitos objetivos y dispositivo de extracción utilizado en sí.

Para mantener la precisión y reproducibilidad, condiciones como la temperatura de extracción, agitación y volumen de muestra, potencial hidrogeno y condiciones de extracción, deben mantenerse constantes.

La Figura 10 muestra el esquema general de extracción de compuestos aromáticos en el espacio de cabeza (*head space*).

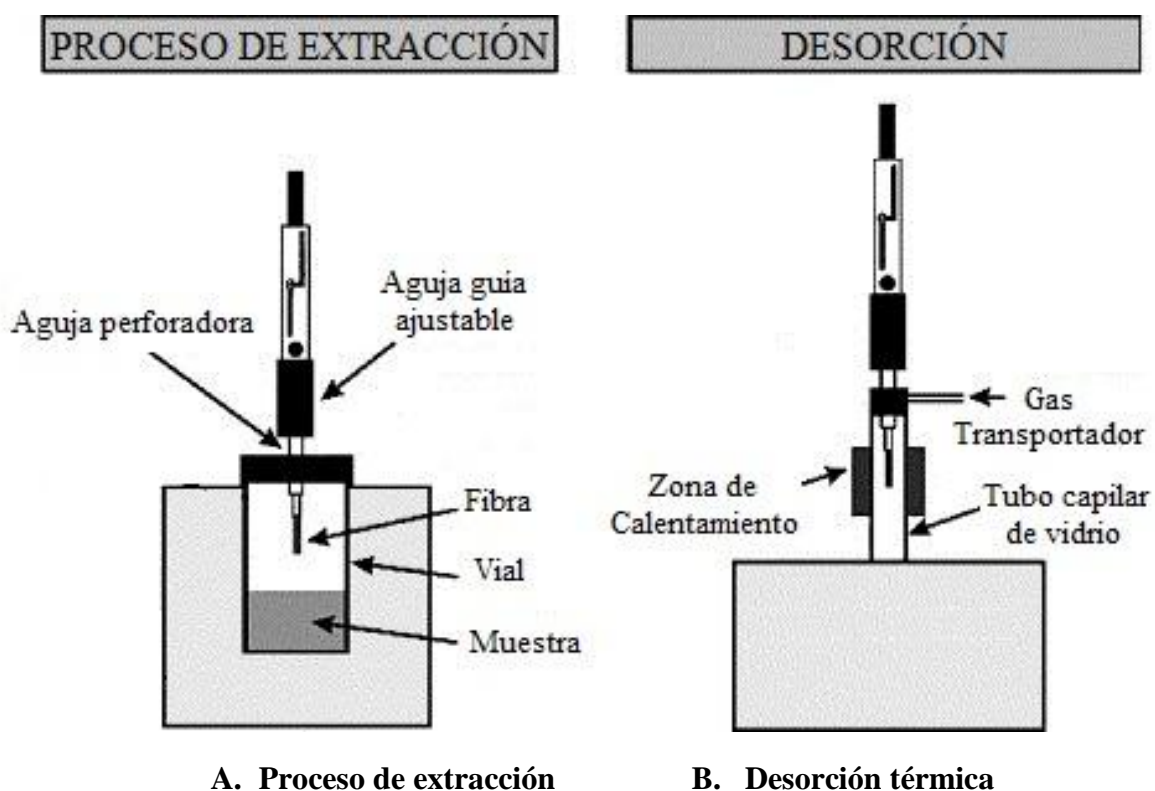


Figura 10: Aislamiento de volátiles en pisco por SPME (Kataoka, 2004).

2.10.1 MICRO EXTRACCION POR FASE SOLIDA (SPME)

El desarrollo de ésta técnica fue realizado por el Dr. Janusz Pawliszyn (Gdansk – Polonia, 1954) en la Universidad de Waterloo – Canadá. Es una técnica de aislamiento de compuestos y debe destacarse que fue denominada debido al dispositivo usado, una fibra de sílice fundida que constituye la fase sólida (fase extractora), la cual obtendrá los compuestos deseados de la fase dadora (sea sólida, líquida o gaseosa) (Torrens *et al.*, 2004) y de acuerdo a la naturaleza de ésta fase, pueden ser analizados como lo indica la Figura 11.

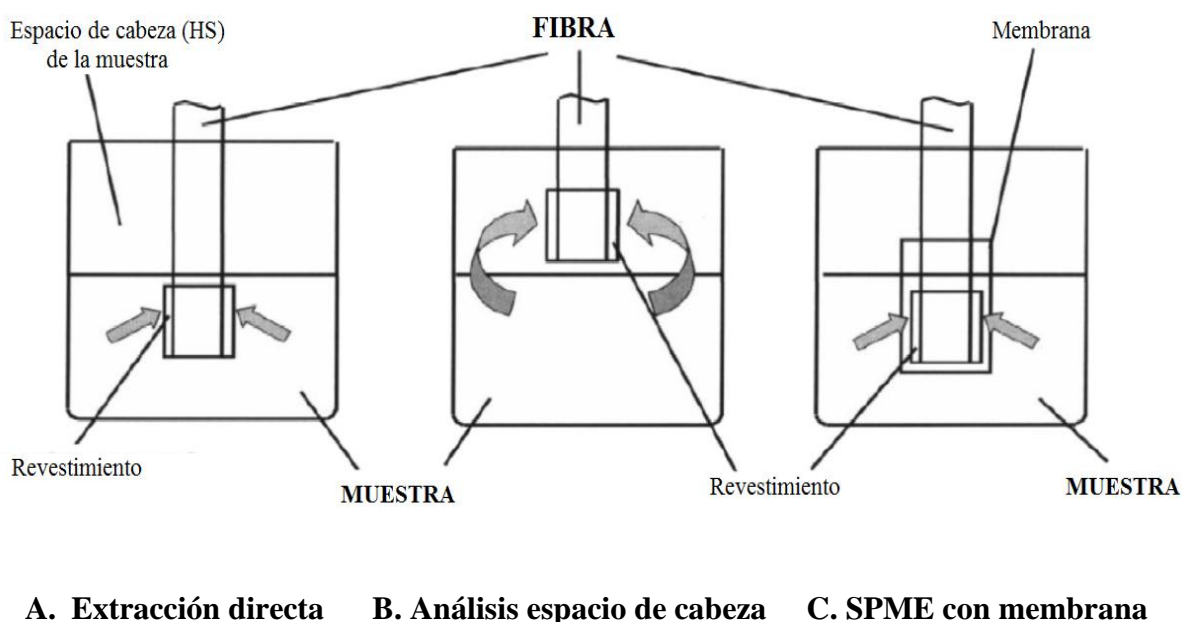


Figura 11: Tipos de análisis SPME (Pawliszyn, 2000).

Según Lafont (2010), SPME es una técnica de preparación y concentración de analitos sin empleo de disolventes. Se utiliza para análisis de trazas, tanto de compuestos volátiles, semi-volátiles y no volátiles en matrices acuosas, fluidos biológicos, alimentos, etc. Constituye una práctica alternativa a las técnicas ya existentes. Los compuestos orgánicos se extraen directamente de la muestra o del espacio en cabeza, mediante una fibra recubierta de una fase estacionaria.

Vas y Vékey (2004) señalan que la técnica SPME ha sido ampliamente usada en diferentes campos de la química analítica, desde sus primeras aplicaciones al análisis ambiental y

alimentario y puede acoplarse fácilmente a diferentes equipos, entre los que se tiene: HPLC – FID – LLE - CE (cromatografía líquida, detección por ionización de flama, extracción líquido – líquido y electroforesis capilar, respectivamente).

En los últimos años se han empleado en su mayoría, técnicas que estudian el espacio de cabeza (*head space*) mediante la técnica SPME. En particular, el método HS SPME (*head space solid phase micro extraction*). La extracción en el espacio de cabeza (HS) involucra dos estadios de equilibrio. El primero se sitúa entre la matriz y la fase gaseosa (HS) y el segundo entre la fase gaseosa (HS) y el revestimiento de la fibra extractora. Un incremento en la temperatura y agitación eficiente al mismo tiempo puede reducir los tiempos necesarios de extracción requeridos para los casos de análisis HS (Pawliszyn, 2000).

La elección del método HS–SPME/GC–MS consiste en un aislamiento de los compuestos volátiles contenidos en el espacio de cabeza (HS) mediante una micro extracción (SPME) para luego analizarse mediante una cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC – MS, por sus siglas en inglés). Así, los compuestos aromáticos volátiles de la muestra de pisco son extraídos y aislados mediante la fibra SPME, para luego transferirlos a un equipo GC/MS para la identificación y cuantificación de los analitos encontrados. En muchas investigaciones, esta técnica ha constituido una opción práctica como el análisis de los compuestos del aroma liberados al espacio de cabeza de una solución confinada en un recipiente (métodos del *headspace*).

Para Shirey y Sidisky (2008), los métodos SPME cuentan con la habilidad para detectar trazas (incluso a nivel de partes por trillón) a muy bajos niveles en diferentes alimentos y bebidas es altamente apreciada. Por este motivo, HS – SPME es una de las técnicas de extracción más difundidas para la caracterización de diferentes bebidas alcohólicas en función de su composición volátil (Pino *et al.*, 2002, citado por Vas y Vékey, 2004) o para extraer trazas específicas del HS (Vas y Vékey, 2004).

Los analitos se van extrayendo de la muestra (matriz determinada) hacia la fibra SPME hasta que se alcanza el equilibrio. Posteriormente, la fibra se introduce directamente en el inyector del cromatógrafo, para luego desorber térmicamente éstos analitos dentro del inyector, y se introducen en la columna capilar para su separación cromatográfica (Lafont, 2010). Lo que concuerda con lo sostenido por Belancic (2002) quien menciona, que el

SPME es una técnica de extracción basada en la adsorción de la fracción volátil en una fibra capilar recubierta con una fase de polaridad conocida. Esta fibra es introducida en una fase líquida o expuesta a la fase gaseosa (*headspace*) presente sobre una muestra líquida o sólida. La siguiente etapa es la desorción térmica de los componentes adsorbidos sobre la fibra en el inyector de un cromatógrafo de gases (Torrens *et al.*, 2004).

Debe considerarse que la elección del método específico depende de la polaridad y volatilidad de los analitos (Vas y Vékey, 2004; Stashenko y Martínez, 2011; Pérez y Ramírez, 2012). De este modo la técnica SPME permite realizar una extracción rápida en una sola etapa, sin necesidad de utilizar solventes ni procesos complejos y largos de extracción (Belitz *et al.*, 2009).

Los peligros implicados dentro de la etapa de análisis, tales como los de incendio o toxicidad se reducen considerablemente cuando se utiliza el SPME en comparación a la ELL (extracción líquido – líquido). Por estas razones, la técnica SPME resulta ventajosa, sus beneficios son comparados con otros métodos de extracción y análisis, listados en la Tabla 5.

Tabla 5: SPME versus otros métodos analíticos

Técnica de Extracción	Analitos y Matriz	Rango de Concentración	Precio	Practicidad
HS – estático	Gases, VOC (compuestos orgánicos volátiles) y SVOC (semi-volátiles) sólidos y líquidos	Amplio	Alto	Medio
HS – dinámico	Algunos gases, VOC, solo líquidos	Estrecho	Alto	Fácil
SPE	SVOC, solo líquidos	Amplio	Bajo	Difícil
SPME	Algunos gases, VOC, SVOC, líquidos y sólidos	Amplio	Bajo	Fácil

FUENTE: Sigma - Aldrich (2009).

Para Lafont (2010), Pawliszyn (2002) y Zhang y Pawliszyn (1993), existen numerosos beneficios y recomendaciones para el adecuado uso y aplicación de la técnica SPME, entre los cuales se puede mencionar:

BENEFICIOS DE USO DEL SPME

- Reducción de solventes: minimizando su uso y sus correspondientes desechos.
- Preparación e inyección de muestra en un solo paso
- Económico y reusable: más de 50 extracciones en promedio, por fibra usada.
- Bajo costo
- Rápido: pues reduce hasta en un 70 por ciento el tiempo de preparación de muestras.
- Compatible con los instrumentos y sistemas GC
- Amplio uso para volátiles, semi-volátiles y no volátiles en gases, líquidos y sólidos.

RECOMENDACIONES GENERALES PARA EL ANALIS HS – SPME

- Reducir el espacio de cabeza
- Minimizar la temperatura de calentamiento de las muestras (entre 40°C – 60°C es lo más adecuado)
- Puede adicionarse agentes salinos para un incremento de la sensibilidad
- Agitación para ciertos casos de muestras acuosas (en los que corresponda).

Por otro lado, entre los factores que pueden afectar la precisión del método SPME, se tiene los descritos por varios investigadores (Vas y Vékey, 2004; Pawliszyn 2002; Zhang and Pawliszyn, 1993) los cuales se citan a continuación:

- Condiciones de agitación
- Tiempo de extracción (si el equilibrio no es alcanzado)
- Tiempo de desorción
- Modo de extracción
- Temperatura de extracción
- Volumen de muestra (en caso de muestras pequeñas)

- Volumen del espacio de cabeza (en caso de muestras pequeñas)
- Forma del vial
- Condiciones del revestimiento de la fibra
- Profundidad de la fibra SPME dentro del vial durante la extracción
- Geometría de la fibra (espesor y longitud del revestimiento)
- Características de la matriz de muestra (como; contenido de sal, materias orgánicas, humedad, etc.)
- Pérdida de compuestos debido a la adsorción de las paredes (permeación, absorción, etc.)
- Geometría y condiciones del inyector
- Posición de la fibra durante la inyección

Es importante mantener estas condiciones constantes para asegurar la reproducibilidad de las medidas experimentales del SPME.

- **FUNDAMENTO SPME: FIBRA EXTRACTORA**

El principio básico de la técnica SPME involucra la exposición de una superficie (fibra de sílice) revestida de un polímero específico dentro de una matriz de muestra (Camarasu *et al.*, 2002 citado por Balasubramanian y Panigrahi, 2011). El revestimiento extrae los compuestos de interés concentrando analitos volátiles del pisco mediante procesos de absorción/adsorción. La Figura 12 detalla la fibra extractora.

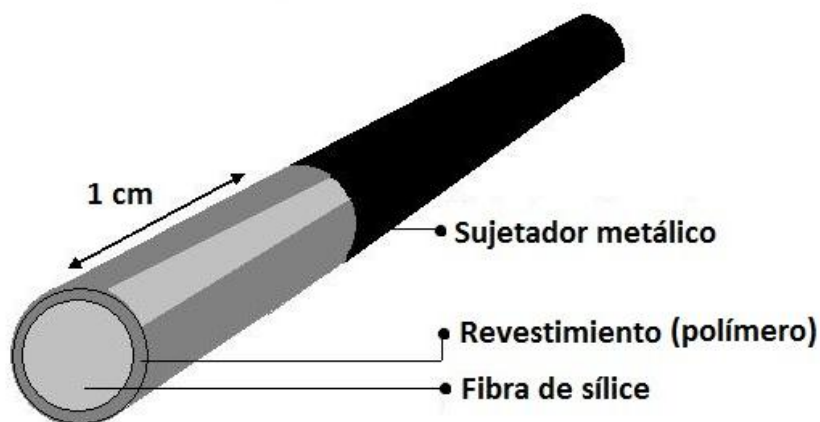


Figura 12: Esquema de la fibra SPME (Sigma Aldrich, 2009).

Supelco – Sigma Aldrich (2009) define a la fibra de sílice revestida de una película delgadísima (en micrones) compuesta de muchas fases estacionarias poliméricas. Estas piezas son reusables y sustituibles. La compañía SUPELCO proporciona siete diferentes tipos de fibras. Esta capa polimérica se ciñe al principio de “lo similar disuelve lo similar”, la elección de este revestimiento dependerá del compuesto a extraer. La polaridad y volatilidad características del compuesto objetivo deben considerarse previamente a la elección del revestimiento. Las fibras más usadas son de Poliacrilato (PA), Polidimetil Siloxano (PDMS) y Divinilbenceno (DVB) y sus respectivas combinaciones para la extracción de compuestos bipolares (Balasubramanian y Panigrahi, 2011).

El pequeño tamaño y la geometría cilíndrica de la fibra tiene ciertas ventajas como la fácil colocación dentro de una muestra (contacto directo o espacio de cabeza) así como dentro de la cámara de desorción del equipo cromatográfico. Las configuraciones y operación de los dispositivos SPME son muy simples. Quien sepa cómo operar una jeringa es capaz de operar éste dispositivo (Figura 13). Luego, lo que se requiere para empezar la operación en líneas generales es, acoplar la fibra al sistema de cromatografía de gases y encender el sistema de muestreo automático (Pawliszyn, 2000).



Figura 13: Sujetador de fibra SPME (Sigma Aldrich, 2009)

Según Pawliszyn (2000), los compuestos productores de aroma están presentes en los alimentos en muy bajas concentraciones y en matrices complejas de alta variedad de compuestos orgánicos con diferentes polaridades y reactividades. Afortunadamente, la mayoría de componentes de sabor y aroma son volátiles y los procesos necesarios para su aislamiento de las matrices alimentarias han sido establecidos tomando ventaja de esta propiedad y por tal motivo, la apropiada selección de una fibra es un factor determinante y puede ser usada para el análisis de una amplia gama de aplicaciones (Shirey y Sidisky, 2008).

La elección de la fibra adecuada para la matriz y método de extracción específico constituye un factor importante para Wardencki *et al.* (2003), quien concluyó de manera interesante la exclusión de uso de la fibra PDMS para análisis de compuestos en sistemas de alto contenido de alcohol, especialmente vinos y otras bebidas alcohólicas. Sin embargo Boyce y Spickett (2002), citados por Wardencki *et al.* (2003), indican que terpenos, benzoato de etilo, vainillina y benzaldehídos fueron extraídos con mayor efectividad por una fibra PDMS en comparación a una fibra PA (poliacrilato).

Todos estos parámetros constituyen evidencias importantes en cuanto al uso de la técnica de aislamiento SPME para la extracción de compuestos volátiles orgánicos de diferentes bebidas alcohólicas (Wardencki *et al.*, 2003). Entre los principales tipos de fibras se tienen especificaciones para analitos o muestras determinadas, las fibras se diferencian por el tipo de revestimiento y la capacidad de éste, los instrumentos adsorbentes constan de partículas, mientras que los absorbentes cuentan con un film absorbente, ambas son descritas a continuación en la Tabla 6.

Tabla 6: Fibras adsorbentes versus fibras absorbentes

FIBRAS ADSORBENTES (partículas)	FIBRAS ABSORBENTES (film)
<ul style="list-style-type: none"> • Atrapa por medios físicos o reacciona por enlaces químicos con los analitos. <ul style="list-style-type: none"> - Material poroso - Área de gran superficie • Los analitos pueden competir por los sitios específicos en la fibra. • Fibras de capacidad limitada. 	<ul style="list-style-type: none"> • Analitos son extraídos por partición. <ul style="list-style-type: none"> - Fase líquida - Retiene analitos en función al espesor del revestimiento de fibra • Los analitos no compiten por los sitios específicos en la fibra. • Fibras pueden contar con alta capacidad.

FUENTE: Sigma – Aldrich (2009).

Según Pawliszyn (2000), en una muestra líquida con espacio de cabeza (*head space*), la cantidad de analito extraído por el revestimiento no dependerá de la localización de la fibra (sea en la fase líquida o gaseosa), ya que la sensibilidad del muestreo en el espacio de

cabeza es el mismo que en un muestreo directo en la matriz (siempre y cuando ambos volúmenes de las dos fases sean la misma para ambos modos de muestreo).

Para la presente investigación, se llevó a cabo una metodología estática, realizando el análisis del espacio de cabeza de la solución empleando la fibra SPME para recoger el vapor (conteniendo volátiles) liberado al espacio de cabeza, que se puede inyectar directamente en el cromatógrafo de gases (Del Pozo, 2011). Sin embargo, cambios de presión o temperatura (sean aumentos o descensos) puede ocasionar drásticos cambios en la eficiencia del muestreo estático. En general, el muestreo estático es simple, sensible, selectivo y fácil de automatizar que la técnica dinámica.

Entre las principales aplicaciones del análisis *head space* SPME estático se tiene:

- Análisis de compuestos químicos, naturales, así como sabores y aditivos en diferentes productos alimenticios.
- Análisis ambientales de muestras de agua y de olores a nivel de partes por trillón.
- Análisis de espacio de cabeza para trazas de impurezas en polímeros y muestras sólidas.
- Análisis forenses y toxicológicos (sangre, orina o drogas en fluidos biológicos).
- Análisis de surfactantes y otras aplicaciones industriales. (SUPELCO, 2010).

La preparación de muestras constituye un paso esencial en el análisis, influenciado en su mayor parte por la confiabilidad, reproducibilidad y precisión del tiempo resultante y los costos de análisis. La microextracción por fase sólida (SPME, por sus siglas en inglés) es un método de preparación de muestras simple, rápido, eficiente y sin uso de solventes, fácilmente acoplable a equipos de detección. Inventado por Pawliszyn en 1989 (Sigma Aldrich, 2009).

Según Wardencki *et al.* (2003), las técnicas analíticas modernas no son suficientemente sensibles para permitir un análisis directo de bebidas alcohólicas. Es necesario un aislamiento previo o pre-concentración de analitos. A su vez, debe considerarse que cada paso adicional en el análisis incrementa las probabilidades de pérdidas de analitos, contaminación de muestras y errores en los análisis. Por lo tanto es deseable minimizar el

número de pasos usados en la preparación de una muestra sin sacrificar la calidad del análisis en sí.

Del Pozo (2011) señala que la cromatografía de gases es la técnica más adecuada para el análisis de una amplia gama de compuestos aromáticos y es imprescindible para obtener un buen análisis de este tipo de compuestos, muchos de los cuales se encuentran en concentraciones muy bajas en mostos, vinos y destilados; estos análisis han demostrado gran efectividad para los fines de determinación de compuestos aromáticos volátiles y no volátiles, haciendo uso incluso de técnicas auxiliares de optimización.

Según la Sigma - Aldrich (2009) entre las capacidades de la técnica de Cromatografía de gases y su posterior espectrometría de masas (GC/MS) se tiene:

- Combina técnicas de separación e identificación adecuada.
- Provee información cuantitativa y cualitativa precisa de la muestra analizada.
- Ofrece una solución específica a muchos problemas analíticos
- Otorga una cuantificación libre de interferencias.

La posterior etapa de identificación de compuestos, ya sea mediante GC o MS ha sido utilizada a diferentes investigaciones que utilizan métodos de análisis variados aplicados a bebidas alcohólicas (Biasoto *et al.*, 2010). Concluyendo que los estudios que hacen uso de un equipo MS (espectrómetro de masas) constituyen una técnica rápida y confiable de uso potencial en el control de calidad de las industrias vitivinícolas.

Las investigaciones en el campo de los aromas han tenido mayor incidencia en el campo de la materia prima, como el estudio realizado por Sánchez – Palomo *et al.* (2005) quienes llevaron a cabo un análisis del espacio de cabeza acoplado a una cromatografía de gases (HS – SPME – GC/MS) para evaluar la composición química volátil de las uvas demostrando que la composición química de las uvas cambia con la variedad, prácticas de siembra y factores climáticos y biológicos. Así también, en el campo del vino, donde no solo se han estudiado variedades, orígenes, procesos de elaboración etc., sino las metodologías necesarias para obtener resultados precisos (Belancic y Agosín, 2002) En este campo de investigación de aromas se apunta a:

- Identificar compuestos responsables de los aromas.
- Estudiar interacciones sensoriales.
- Predecir el desarrollo del aroma en la transformación de mosto a vino.
- Justificar las particularidades aromáticas de un vino en relación con la variedad y prácticas vitícolas y enológicas.

A pesar de la indudable utilidad de este tipo de metodología para jerarquizar la importancia odorante de los compuestos volátiles identificados en bebidas alcohólicas, es importante tener en cuenta que la percepción del aroma de un vino y en diversos destilados, es un proceso global y de integración en el que todos los compuestos presentes interaccionan para producir una determinada sensación.

Por otro lado, se ha demostrado que el tipo de olor asociado a un determinado compuesto puede cambiar con los cambios en su concentración, o debido a fenómenos de sinergismo o antagonismo con otros compuestos presentes en la mezcla (Del Pozo, 2011). En un estudio realizado por Stashenko y Martínez (2011) se analizaron fracciones volátiles de piscos y otras bebidas alcohólicas, ellos señalan que el factor “denominación de origen” puede validarse mediante estas técnicas.

III. MATERIALES Y METODOS

3.1 LUGAR DE EJECUCIÓN

La presente investigación se llevó a cabo en los laboratorios de Instrumentación y Control de Calidad de la Empresa Montana S.A. y los laboratorios de Biotecnología de la Facultad de Industrias Alimentarias de la Universidad Nacional Agraria La Molina.

3.2 MATERIALES

- **MUESTRAS**

Se utilizaron muestras de pisco de las variedades Italia y Quebranta procedentes del valle de Cañete. Los piscos usados en la investigación son originarios de la zona y provenientes de bodegas pisqueras autorizadas. Viticultores, productores de sus propias materias primas, lo que asegura la tipicidad del producto final.

- **MATERIALES DE LABORATORIO**

- Viales de vidrio SPME
- Pipetas
- Probetas
- Matraces
- Erlenmeyers
- Bombas de vacío
- Baguetas de vidrio
- Embudos de vidrio
- Vasos de precipitado

3.3 EQUIPOS E INSTRUMENTOS

- Fibra SPME para el análisis de compuestos volátiles (HS – SPME)
- Cromatógrafo de gases PERKIN ELMER CLARUS 500 acoplado a un espectrómetro de masas (GC/MS)
- Balanza analítica marca SARTORIUS, modelo MA– 40
- Termómetro analítico de 0 – 100°C

3.4 METODOS DE ANALISIS:

- Determinación de compuestos volátiles: Método HS – SPME(Pawliszyn, 1990).
- Análisis cromatográfico de volátiles (Stashenko y Martínez, 2011).
- Método de análisis estadístico:

Se utilizó un Diseño Completamente al Azar (DCA) teniendo como factores (variables independientes) a la variedad de uva (Italia o Quebranta) y a las siete bodegas pisqueras (Calderón, Don Amadeo, La Huaca Don Aguirre, Emperatriz, Sol Radiante y Zapata). Cada tratamiento se realizó con tres repeticiones. Los resultados se evaluaron utilizando el paquete estadístico STATGRAPHICS, Versión 16.1.11, en el cual se realizaron los Análisis de Variancia y a un nivel de confianza de 95%, hallándose en todos los casos, diferencias significativas, por lo que se realizó una prueba de comparación de medias LSD (Anexo 3).

3.5 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.5.1 MUESTREO

Se seleccionaron siete bodegas del Valle de Cañete, las cuales son productoras tanto de sus propias uvas como de sus piscos Italia y Quebranta. Las características de producción de las siete bodegas se muestran en el siguiente Tabla:

Tabla 7: Condiciones de procesamiento de las distintas bodegas pisqueras

Hacienda / Cepa	Localidad	Latitud	Tiempo de contacto con Orujos (hr.)	Tiempo de Reposo	
Calderón	Italia	Nuevo Imperial	13° 06' 78"	24	3 meses
	Quebranta			36	
Don Amadeo	Italia	Quilmaná	12° 75' 10"	48	16 meses
	Quebranta			24 - 36	
La Huaca	Italia	San Vicente	13° 08' 33"	72	3 meses
	Quebranta			72	
Don Aguirre	Italia	Asia	12° 78' 33"	24	6 meses
	Quebranta			32	
Emperatriz	Italia	Imperial	13° 04' 91"	72	6 meses
	Quebranta			48	
Sol Radiante	Italia	San Vicente	13° 08' 33"	72	18 meses
	Quebranta			48	
Zapata	Italia	Lunahuaná	12° 57' 36"	24	3 meses
	Quebranta			36	

Las referencias citadas en la Tabla 7 fueron proporcionadas por los mismos productores, dueños de las bodegas pisqueras, de las cuales se tomó una muestra representativa, todas las bodegas pertenecen a Cañete y los piscos fueron elaborados con uvas de la variedad Quebranta e Italia, tal como se muestra en la Figura 14.

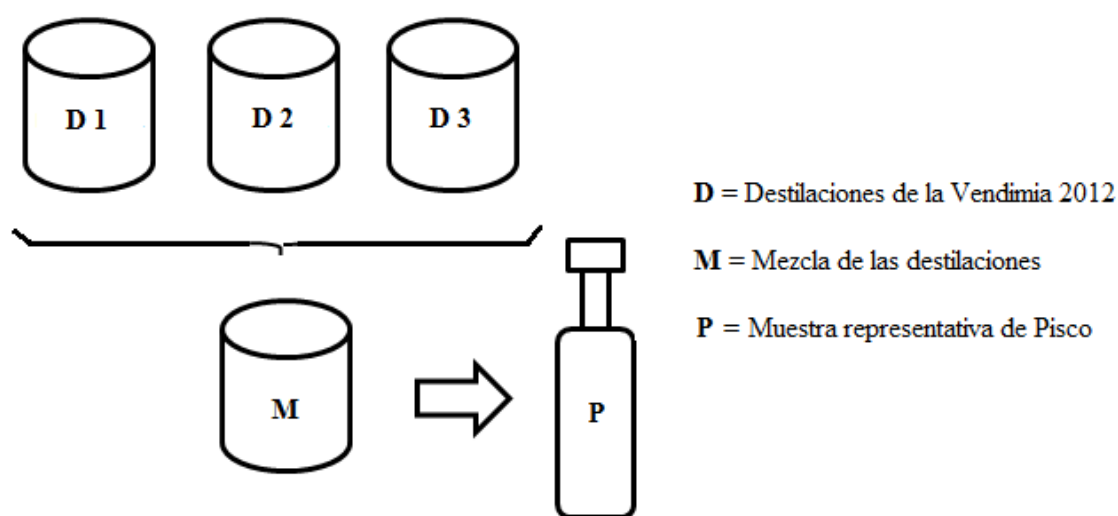


Figura 14: Esquema de muestreo de piscos de la provincia de Cañete

Las muestras se tomaron en conformidad con las Normas Técnicas Peruana 210.001.2003 (Indecopi, 2003), norma específica para el muestreo de bebidas alcohólicas y el Consejo Regulador del Pisco (2011) que señala que el recipiente utilizado para conservar, reposar y trasladar el pisco debe ser sellado, no deformable y de vidrio neutro u otro material que no modifique el color natural del mismo y no transmita olores, sabores y sustancias extrañas que alteren las características propias del producto.

3.5.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO

La determinación de los compuestos volátiles se realizó mediante el método HS SPME – GC MS, desarrollado por Janusz Pawliszyn en 1989 y modificado por Stashenko y Martínez (2011).

El método SPME se basa en la adsorción de los compuestos volátiles a un tipo de fase estacionaria específica que luego de ser colocada en el inyector del equipo cromatográfico libera su contenido para ser separado e identificado en la columna cromatográfica.

Para la presente investigación, se llevó a cabo una metodología estática, realizando el análisis del espacio de cabeza de la muestra y haciendo uso de una fibra SPME de polidimetilsiloxano (PDMS) para recoger el vapor (conteniendo volátiles) liberado al espacio de cabeza (Del Pozo, 2011). Los cambios de presión o temperatura pueden ocasionar drásticos cambios en la eficiencia del muestreo estático. En general, el muestreo estático es simple, sensible, selectivo y fácil de automatizar que la técnica dinámica.

La Figura 15 muestra el proceso de análisis general para las muestras involucradas en la presente investigación. Los viales conteniendo la muestra de pisco fueron perforados por el dispositivo HS – SPME y su fibra será expuesta al espacio de cabeza del vial (Figura 15 A), extrayendo los analitos volátiles por procesos de absorción/desorción (Pawliszyn, 2000) para posteriormente llevarse al puerto de inyección del cromatógrafo, donde los compuestos químicos volátiles aislados se liberaran de la fibra por un proceso de termodesorción (Figura 15 B).

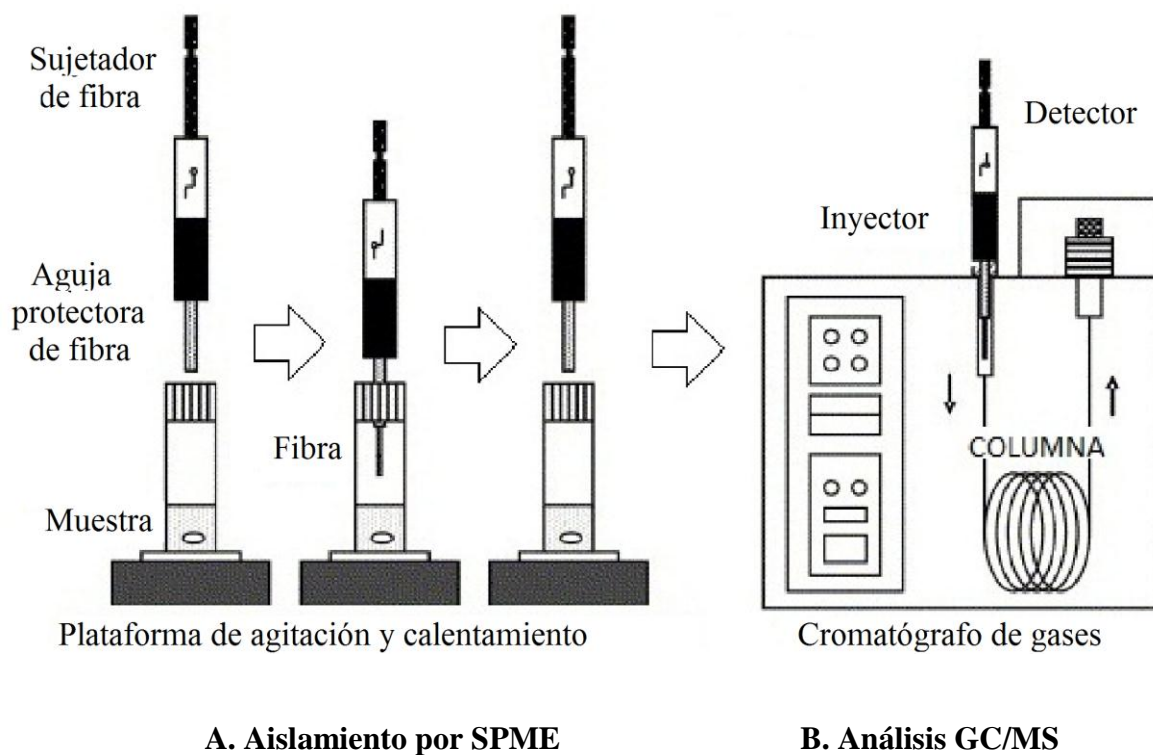


Figura 15: Esquema del proceso de análisis
(Kataoka *et al.*, citado por Vas y Vékey, 2004)

Las condiciones generales del método SPME empleado en la presente investigación, se detallan en la Tabla 8:

Tabla 8: Condiciones generales de análisis HS – SPME GC – MS.

CONDICIÓN	ESPECIFICACIÓN
Fibra SPME	PDMS (polidimetilsiloxano)
Tiempo de extracción	10 min, 25°C
Tiempo de desorción	1 min
Gas carrier	Helio
Columna cromatográfica	DB-WAX de 7 m x 0.53 mic.
Temperatura de horno (GC)	50-250°C
Grado de ionización (m/z)	40-280
Temperatura de inyección	110°C
Temperatura de detección	270°C

Los pasos previos a la metodología propia del análisis de piscos, conllevaron una serie de pruebas y elecciones de fibra y temperaturas de trabajo. El procedimiento se detalla a continuación:

PASO 1. ACONDICIONAMIENTO Y EXTRACCIÓN DE MUESTRA

- Las muestras de pisco fueron vertidas en viales de vidrio cristalino, cerradas herméticamente con tapón de caucho y situadas en el carrusel del equipo HS-SPME.
- La elección del tipo de fibra SPME se hizo luego de probar tres diferentes tipos de fibra disponible (PDMS polidimetilsiloxano, PA poliacrilato, DVB divinilbenceno, seleccionándose la fibra SPME de polidimetilsiloxano (PDMS) capaz de soportar las temperaturas y condiciones de extracción.
- Se presionó el embolo para exponer la fibra hacia la muestra (espacio de cabeza de la muestra de pisco – *head space*), adsorbiendo los analitos por un tiempo promedio de 10 minutos a 25°C.

PASO 2. ANALISIS CROMATOGRAFICO (GC)

- Una vez insertada la aguja en el puerto del cromatógrafo de gases, la fibra fue expuesta en la zona caliente del inyector, para desorber los analitos hacia el cromatógrafo Perkin Elmer con detector de masa tipo cuadrípulo; luego de la desorción de compuestos hallados se optimizó la separación de los picos de cada compuesto. Para la identificación de los compuestos se trabajó en un rango m/z 30-300 (grado de ionización o rompimiento de las moléculas en el detector)

PASO 3. ANALISIS ESPECTROMÉTRICO DE MASAS (MS)

- Los compuestos detectados fueron leídos por el espectrómetro de masas y evaluados con ayuda del software (NIST Chemistry WebBook, 2013) el cual provee datos fisicoquímicos de más de 40000 compuestos registrados. Cabe

mencionar que el equipo usado en el estudio detecta solo etanol y aromáticos; el agua no es detectada por el mismo, por lo que los resultados son expresados en función al etanol.

PASO 4. OBTENCIÓN DE CROMATOGRAMAS

- Luego de realizado éste análisis (cualitativo semi-cuantitativo), se obtuvo una serie de compuestos químicos por cada pisco, con sus respectivos cromatogramas comparativos para la interpretación y tratamiento de datos.
- Cada uno de los analitos encontrados, contó con un número de registro CAS (*Chemical Abstracts Service* o Servicio de Resúmenes Químicos) el cual proporciona una identificación numérica única para compuestos químicos, polímeros, secuencias biológicas, etc. El registro CAS es una división de la Sociedad Americana de Química la cual cuenta con una base de datos unificada, ya que a menudo se asignan distintos nombres para el mismo compuesto.

Después del análisis se obtuvo una lista de compuestos químicos por cada pisco, con sus respectivos cromatogramas escalonados comparativamente para su interpretación. En la Figura 16 se presenta el esquema del procedimiento para el análisis de compuestos aromáticos en 14 muestras de pisco (siete de la cepa Italia y siete de Quebranta) provenientes de 7 marcas (bodegas) de pisco del Valle de Cañete – Provincia de Lima.

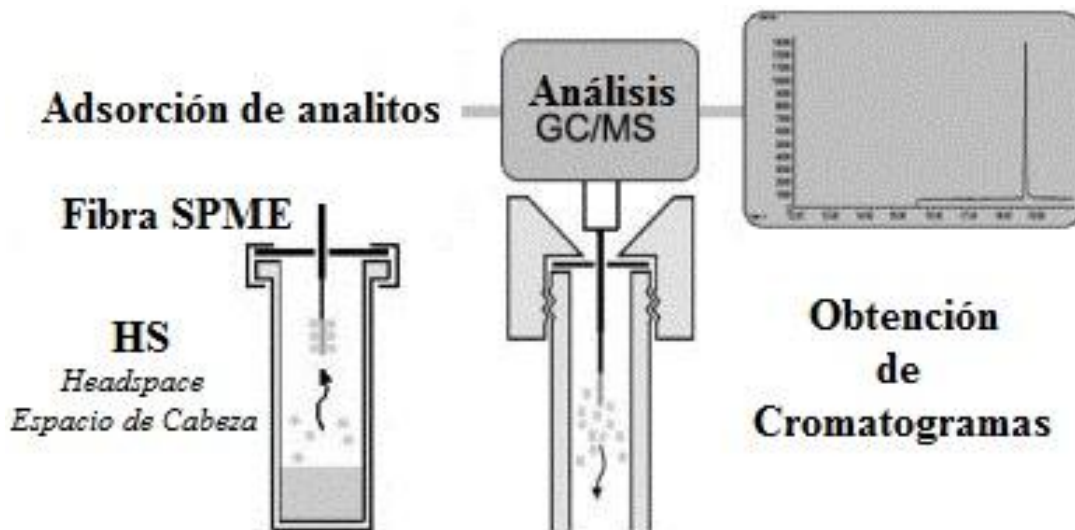
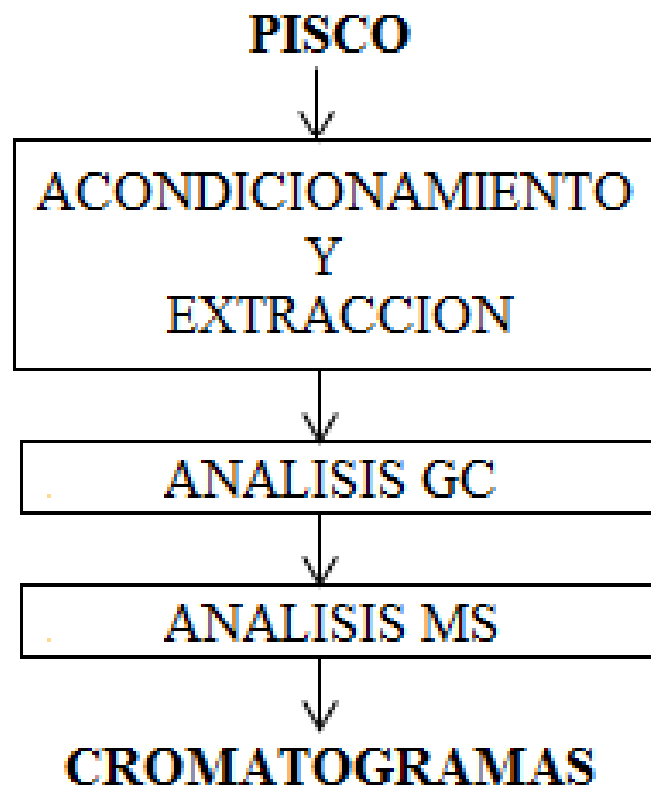


Figura 16: Esquema general del proceso de análisis HS-SPME GC-MS

(Kataoka, 2004).

3.7 DISEÑO EXPERIMENTAL

En la Figura 17, se presenta el diseño experimental realizado para la presente investigación, teniendo en cuenta las muestras de cada cepa, tanto Italia como Quebranta; entregadas por las siete bodegas pisqueras del Valle de Cañete, para la evaluación por método HS SPME GC MS.

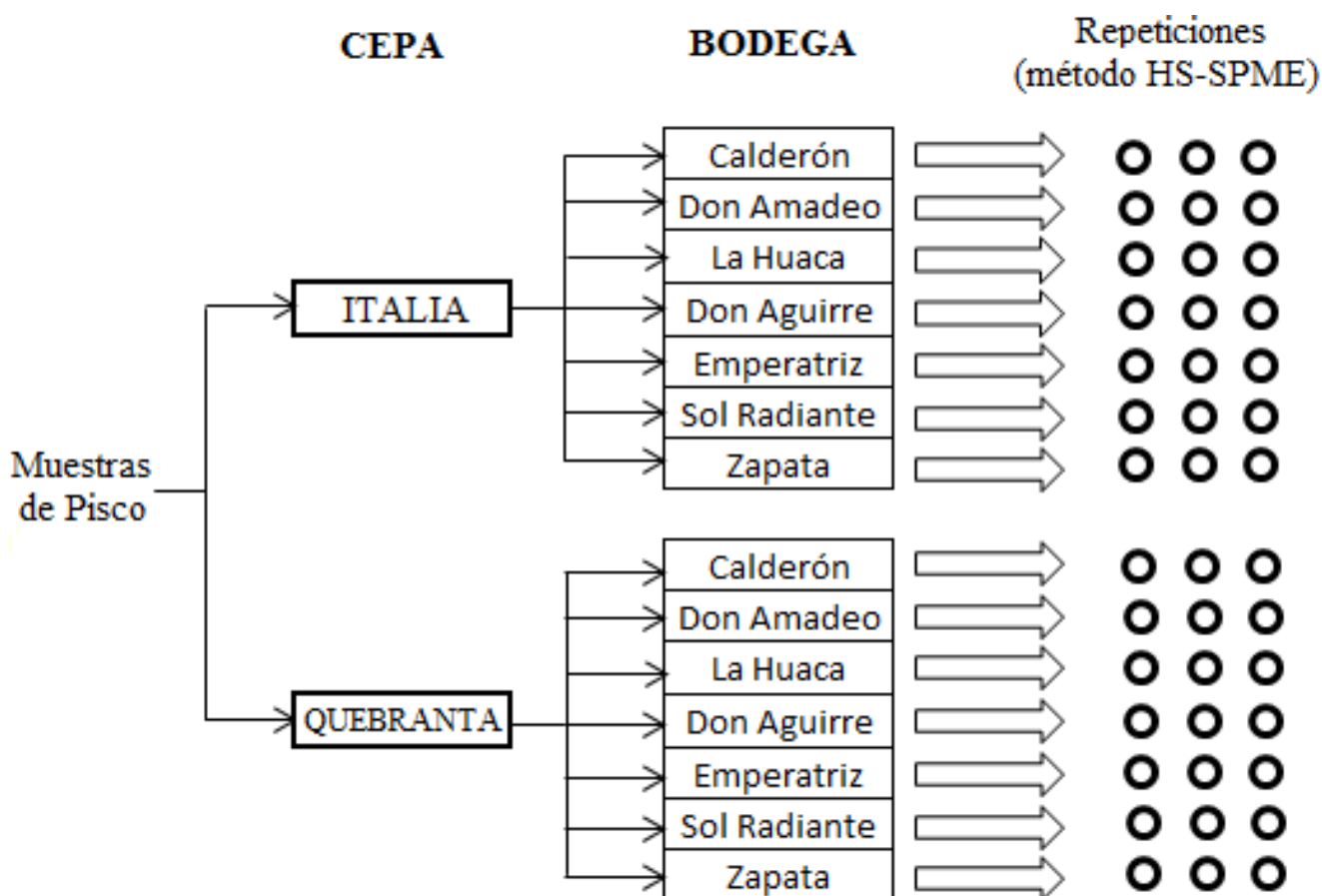


Figura 17: Esquema del diseño experimental para la evaluación de compuestos volátiles en muestras Italia y Quebranta de las siete bodegas pisqueras del Valle de Cañete.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 COMPUESTOS AROMÁTICOS DETECTADOS

La técnica de aislamiento utilizada (HS SPME) y fibra empleada polidimetilsiloxano (PDMS) sólo detectó determinados compuestos volátiles aromáticos en las muestras de pisco, los cuales son mostrados en la Tabla 10, donde se puede observar la presencia de compuestos apolares y esto se debe a que la fibra PDMS utilizada tiene especial afinidad por los analitos volátiles apolares (Pawliszyn, 2000).

Según Ophardt (2003) la polaridad de los compuestos químicos radica en la conformación de su estructura química, donde el grupo éster, al igual que cetonas o aldehídos, carecen de enlaces hidrogenados y de grupos hidroxilos, lo que los convierten en compuestos altamente apolares, tal como los compuestos determinados por la técnica empleada.

Asimismo, uno de los objetivos de esta investigación, fue la de determinar el mayor contenido de terpenos, que son compuestos de naturaleza apolar, los cuales, pueden diferenciar al pisco Italia del Quebranta ya que éste último aparentemente carece de esta clase de compuestos o los concentra en menos concentración con respecto a los cultivos amoscotelados. La ventaja de utilizar esta técnica es que no necesita de métodos previos de aislamiento de los terpenos como los realizados por Domenech (2006), quien realizó la determinación de linalol, geraniol y nerol en pisco Italia.

Además, debido a la selectividad del dispositivo, se detectaron ciertos compuestos que no fueron identificados con otros métodos de determinación de compuestos aromáticos (Cacho *et al.*, 2012; Domenech, 2006) como los ésteres derivados del ácido caprílico, los cuales debido a su apolaridad y estructura química, fueron identificados por la fibra apolar empleada (PDMS polidimetilsiloxano).

Cuadro 9 . Compuestos aromáticos de los piscos Italia y Quebranta detectados por la técnica (HS-SPME GC-MS)

COMPUESTO	PISCOS ITALIA (ug/L)					PISCOS QUEBRANTA (ug/L)								
	Calderón	Don Amadeo	La Huaca	Don Aguirre	Emperatriz	Sol Radiante	Zapata	Calderón	Don Amadeo	La Huaca	Don Aguirre	Emperatriz	Sol Radiante	Zapata
L-limoneno	40	160	250	210	250	180	320	30	30	120	20	60	130	270
Octanoato de etilo	410	60	100	190	720	440	290	110	360	1570	110	270	380	1440
Decanoato de etilo	260	90	140	350	2490	350	330	120	190	90	150	120	70	50
Dodecanoato de etilo	150	50	120	140	240	300	170	60	230	1190	120	230	170	490
Linalol	250	250	470	80	570	190	670		80	160				
O-cymene	350	10	80	160	100	140	150						70	
Nerol	50	30	70	70	50	60	40							
Alcohol fenilético				230			220	180	240	100	220	280	120	120
Myrcenol	70		90										90	
Gamma-terpinene		40	70										280	
Linalyl anthranilate		100											70	
Nerolidol			230			130	380							
Linalyl oxide				90									90	
Terpineol				280										
Phenyl Ethyl Acetate											100			
Alpha ionone											70			
Beta pinene													610	
Beta myrcene													140	
Z, E alpha farnesene													70	
ETANOL	98.9	98.73	96.83	95.79	95.37	97.04	89.15	99.6	95.52	93.3	99.11	94.22	82.17	93.95

4.2 GRUPOS QUÍMICOS FUNCIONALES DETERMINADOS POR LA TÉCNICA HS SPME GC MS

En la Tabla 10 se muestran los compuestos aromáticos determinados por el método HS-SPME GC-MS, para las 14 muestras de piscos Quebranta e Italia, clasificados por grupos químicos funcionales, así como los respectivos descriptores aromáticos, otorgados por diversos investigadores.

Tabla 10: Clases de compuestos totales determinados por SPME

COMPUESTO	DESCRIPTOR	FUENTE
Terpenos		
Limoneno	citrico, fresco, naranja	Catania y Avagnina (2007)
Linalol	flor de naranja, limón	Cacho <i>et al.</i> (2012)
O - cymene	limon, frutal, especiado	Arias (2008)
Nerol	rosa, magnolia	Catania y Avagnina (2007)
Nerolidol	floral, amaderado	NIST (2013)
Terpineol	coniferas, aceite de pino	Catania y Avagnina (2007)
Gamma terpinene	aceite de pino	Catania y Avagnina (2007)
Linalyl Anthranilate	fresco, floral, amaderado	NIST (2013)
Linalyl Oxide	floral, herbal	Arias (2008)
Alpha ionone	floral, violeta, frutal	NIST (2013)
Beta pinene	herbal, pino, alcanforado	Arias (2008)
Beta myrcene	citrico, fresco, verbena	Arias (2008)
Z,E, Alfa farnesene	floral, gardenia	NIST (2013)
Alcoholes		
Myrcenol	fresco, citrico, floral	Arias (2008)
Alcohol Feniletílico	floral, rosas, fresco	Cacho <i>et al.</i> (2012)
Esteres		
Octanoato de etilo	frutal, graso, floral	Cacho <i>et al.</i> (2012)
Decanoato de etilo	frutal, fresa, platano	NIST (2013)
Dodecanoato de etilo	frutal, floral	NIST (2013)
Phenyl Ethyl Acetate	floral	Cacho <i>et al.</i> (2012)

En los Tablas 9 y 10 se observan cada uno de los compuestos determinados en la presente investigación por medio de la técnica empleada para el estudio de los piscos Italia y Quebranta del Valle de Cañete, muchos de estos químicos volátiles aparecieron en sólo algunas muestras de pisco, sin embargo se reseñaran a continuación.

Williams *et al.* (1980) citados por Marais (1983) determinaron la presencia del Myrcenol en jugos de uvas amoscatedas expuestas a tratamiento térmico, para nuestro caso, éste compuesto se presentó de manera minoritaria en dos muestras de pisco Italia (bodegas Calderón y La Huaca) y en una muestra de Quebranta (Sol Radiante).

Wildenradt *et al.* (1975) citados por Marais (1983) mencionan que terpenos tales como los terpinenos (*Gamma terpinene*), iononas (*Alpha ionone*), mircenos (*Beta myrcene*) y terpineoles, pueden encontrarse en las hojas de las uvas y posteriormente translocarse hacia los granos de uva.

Por otro lado, Bayonove y Cordonnier (1971) mencionaron, con respecto al terpineol, que éste compuesto se encuentra hasta en cinco veces mayor concentración en uvas maduras que en aquellas que aún no alcanzan un índice adecuado de madurez, la obtención de jugo de uvas mediante presión es también uno de los factores a considerar para aumentar el contenido de terpineol (Versini, 1981; citado por Marais, 1983). Los compuestos terpénicos contenidos en las uvas son sensibles a las condiciones de acidez, temperatura y almacenamiento (Whittaker, 1972; citado por Marais, 1983) terpenos de presencia estable como el Linalol y Nerol pueden transformarse en pequeñas proporciones de terpineol, terpineno y limoneno.

Bayonove y Cordonnier (1971) citados por Marais (1983) mencionan que el etanol juega un importante rol en la extracción de terpenos desde las partículas de uva, actuando como un agente de extracción o solvente; Strauss y Williams (1983) citados por Marais (1983) encontraron que la presencia del etanol ocasiona la formación de compuestos terpenilos, nerilos y linalilos, lo que podría explicar la presencia del óxido de Linalilo (*Linalyl oxide*) en pisco Italia Don Aguirre y pisco Quebranta Sol Radiante, y la presencia de Antranilato de Linalilo (*Linalyl anthranilate*) en la muestra de pisco Italia Don Amadeo y pisco Quebranta Sol Radiante, éste compuesto cuenta con un olor floral y frutal, exactamente a uvas y sintetizado a nivel químico, es usado en la industria de sabores (Penta

Manufacturing, 2013). Y con respecto a la evolución de este tipo de compuestos, Castino y Di Stefano (1981) mencionados por Marais (1983), observaron una disminución de concentraciones en vinos almacenados 20°C en comparación a aquellos almacenados a 10°C.

En las investigaciones de Escoriaza *et al.* (2013) y Martín *et al.* (2012) se sostiene que el Nerolidol y el Pineno (*Beta pinene*), así como otros compuestos, son generados por los orujos de las uvas, pudiendo incluso atribuírsele al Nerolidol, una acción antibiótica sobre ciertas plagas que puedan afectar al viñedo, éste compuesto se halla en una alta concentración (230 ug/L) en el pisco de la variedad Italia de la bodega La Huaca, mientras que el Beta pineno se hace presente en una sola muestra, pisco Quebranta Sol Radiante a una concentración significativa (610 ug/L).

Con respecto al compuesto Acetato feniletílico (Phenyl Ethyl Acetate), éste es generado por la reacción del acetyl CoA con el alcohol feniletílico, el cual es un producto derivado del metabolismo de la fenilalanina y está presente en las muestras de pisco Quebranta. El Acetato feniletílico (Phenyl Ethyl Acetate) se hace presente solo en las muestras de la bodega Don Aguirre, tanto Italia como Quebranta. En la vinificación, la producción de este compuesto por parte de las levaduras aporta olores frutales y florales (The Metabolomics Innovation Centre, 2011). Mientras los compuestos derivados del Farneseno (Z, E, Alpha Farnesene) fueron estudiados por Martín *et al.* (2010) a nivel genético y enzimático asociándolo a ciertas variedades de *Vitis vinifera*.

Luego de haber descrito los compuestos minoritarios determinados, se puede concluir que el grupo químico funcional más extenso determinado, es el de los terpenos, debido a que la fibra empleada de polidimetilsiloxano (PDMS) de tipo apolar, tiene especial afinidad por los compuestos de estructura química similar, los terpenos son los volátiles aromáticos que diferencian ambas variedades de pisco y cuentan con un marcado aporte aromático (cítrico, frutal, floral, vegetal etc.) (Cacho *et al.*, 2012; Domenech, 2006; Hidalgo, 2011).

Los análisis cromatográficos determinaron una serie de compuestos terpénicos; entre los más significativos determinados para la variedad Italia, se tiene el limoneno, linalol, Ocymene y nerol. Para Hidalgo (2011), estos compuestos se localizan fundamentalmente en las últimas capas de células del hollejo, casi colindante a la pulpa y especialmente en

variedades aromáticas amoscateladas (Italia), se encuentran también en la pulpa y por lo tanto también en el mosto. En los casos de variedades con pulpa aromática, la proporción de estas sustancias se distribuye en un 20 por ciento en la pulpa y 80 por ciento en el hollejo.

Otros de los compuestos determinados, son los alcoholes superiores, como el compuesto aromático alcohol feniletílico (phenyl ethyl alcohol), el cual presenta el descriptor aromático floral y de rosas (Cacho *et al.*, 2012).

El alcohol feniletílico (phenyl ethyl alcohol) tiene su origen en las pieles de uvas, desde donde se transfieren sus cualidades aromáticas con estrecha relación a los glucósidos de la baya (Belancic y Agosín, 2002). Este compuesto alcohol superior tiene origen varietal con posterior expresión aminoacídica que se consolida en la fase de fermentación (Cacho *et al.*, 2012). Por último, otros compuestos, son los ésteres de ácidos grasos, derivados de la reacción química entre un ácido carboxílico y un alcohol (Ackland, 2013).

Los ésteres de bajo peso molecular, como los derivados de ácidos caprílicos, cuentan con olor característico, proveniente de frutas y plantas. En el presente estudio, se hallaron; octanoato de etilo (ethyl caprylate) con descriptor frutal y floral, el decanoato de etilo (ethyl caprate) con descriptores frutales y por último el dodecanoato de etilo (ethyl caproate) con descriptor frutal – floral (Cacho *et al.*, 2012; NIST, 2013).

Estos tres compuestos tienen presencia consistente a todas las muestras analizadas de las siete bodegas del Valle de Cañete y son productos de la reacción entre un ácido orgánico y un alcohol. Las levaduras por su propia naturaleza producen un amplio rango de ácidos orgánicos y alcoholes durante la fermentación, los cuales se combinan para formar los esterres responsables (así como otros químicos aromáticos y no) del aroma del vino, los cuales difieren del jugo de uva original (Ackland, 2013).

Asimismo, estos compuestos pueden sintetizarse a partir del metabolismo de las levaduras en los procesos de elaboración, quienes generan ácidos grasos en la etapa fermentativa (Marais, 1983; Guymon, 1974). Los resultados obtenidos para estos compuestos son consistentes en las 14 muestras de piscos y se analizarán estadísticamente más adelante.

4.3 COMPUESTOS COMUNES A LOS DOS TIPOS DE PISCO

En la Tabla 11 se muestran los compuestos comunes a los dos tipos de pisco. Como se puede observar, los compuestos encontrados en ambos tipos de pisco Italia y Quebranta pertenecen a los grupos de terpenos y ésteres.

Tabla 11: Compuestos comunes a piscos Italia y Quebranta

Compuesto	Grupo funcional
L - Limoneno	Terpeno
Octanoato de etilo	Éster
Decanoato de etilo	
Dodecanoato de etilo	

En cuanto a los terpenos, como el L-limoneno estos proviene de la materia prima (Catania y Avagnina, 2007), pero a su vez pueden generarse como producto intermedio en presencia de oxígeno, durante el crecimiento inicial de las levaduras (Waterhouse, 2003; citado por Domenech, 2006), esto podría explicar su presencia común en todos los piscos analizados Quebranta e Italia.

Los terpenos pueden verse afectados por el factor de fermentación y actividad de levadura, así se encontró que la mayor parte de las cepas del genero *Saccharomyces*, producen cantidades no detectables de monoterpenos; mientras que otras levaduras no pertenecientes a este género producen cantidades relativamente altas (Waterhouse, 2003; citado por Domenech, 2006). Esto se ve reforzado por Schreier (1984), mencionado por Suárez (2002), quien sostiene que algunas levaduras son capaces de formar terpenos como productos propios de su metabolismo; sin embargo, su fisiología está condicionada por agentes fisicoquímicos fermentativos y características genéticas de la variedad.

Por otro lado, la presencia del L-limoneno que es un terpeno ligado en los piscos de las dos variedades se puede deber a que las levaduras nativas presentes en las uvas tengan enzimas glucosidasas capaces de liberar estos compuestos (Mateo y Jiménez, 2000), ya que algunos terpenos en la uva y mosto están presentes en forma de precursor, inodoros y ligados a azúcares y durante la fermentación, las actividades enzimáticas glucosidasas de la levadura

liberan el terpeno del azúcar, transformándola en la forma libre, la responsable del aroma (Kamio, 2011).

En cuanto a los ésteres etílicos encontrados, éstos se generan en la etapa de procesamiento y están ligados a la actividad de las levaduras involucradas y son los aromas más importantes y representativos del vino, provenientes de ácidos grasos producidos enzimáticamente por la levadura (Li *et al.*, 2007). La alta determinación de éstos tipos de ésteres en piscos, se debe a la selectividad y afinidad de la fibra por estos compuestos aromáticos apolares, lo cual coincide con lo descrito por Perestrelo *et al.* (2005) quienes identificaron por cromatografía de gases, ésteres volátiles en vinos de Tinta Negra (uva no aromática) encontrando compuestos de cadena de seis y ocho carbonos responsables de aromas frutales y vínicos, como, el Octanoato de etilo (Ethyl caprylate) hallado en mayor concentración como en la presente investigación. Según Lafon *et al.* (1973), citado por Hatta, (2004), los ésteres etílicos del aguardiente son una parte integrante específica del cepaje y dependen de la madurez, uvas muy maduras dan aguardientes pobres en ésteres.

Los ésteres de ácidos grasos son, cualitativamente, el grupo más amplio de volátiles del vino. Y a medida que “crece” la cadena carbonada, en vez de olor a fruta empieza a tener olor jabonoso. La síntesis de ésteres por las levaduras se produce sobre todo al final de la fermentación, cuando ya no queda apenas oxígeno disuelto en el mosto, porque el oxígeno inhibe la reacción de síntesis de ésteres (Bueno, 2013).

Asimismo, la presencia de ésteres provenientes del ácido caprílico en destilados se debe también a las levaduras presentes en el alambique y al cobre de éste que cataliza las reacciones de esterificación (Hatta, 2004), tal como lo sostiene Lafon *et al.* (1973) quienes señalan que los vinos destilados con sus borras cuentan con mayor cantidad de ésteres que aquellos destilados sin ellas.

Cabe mencionar que el Octanoato de etilo (Ethyl Caprylate) Decanoato de etilo (Ethyl Caprate) y Dodecanoato de etilo (Ethyl Caproate) hallados en el estudio de García-Martín *et al.* (2010) de Orujo español, eran notablemente superiores en los procesos que utilizaban alambique en comparación al proceso de destilación por vapor, lo que se asemeja a los procesos de obtención del pisco, puesto que todos los productores que contribuyeron en el presente trabajo, destilan en este tipo de equipos.

4.3.1 TERPENO: L-LIMONENE

En las Figuras 18 y 19, se presentan los contenidos del terpeno L-limoneno y los efectos de la variedad sobre el contenido de Limoneno en las 14 muestras de pisco Italia y Quebranta de las siete bodegas del Valle de Cañete. Para Catania y Avagnina (2007), el terpeno Limoneno cuenta con los siguientes descriptores: cítrico, fresco, naranja.

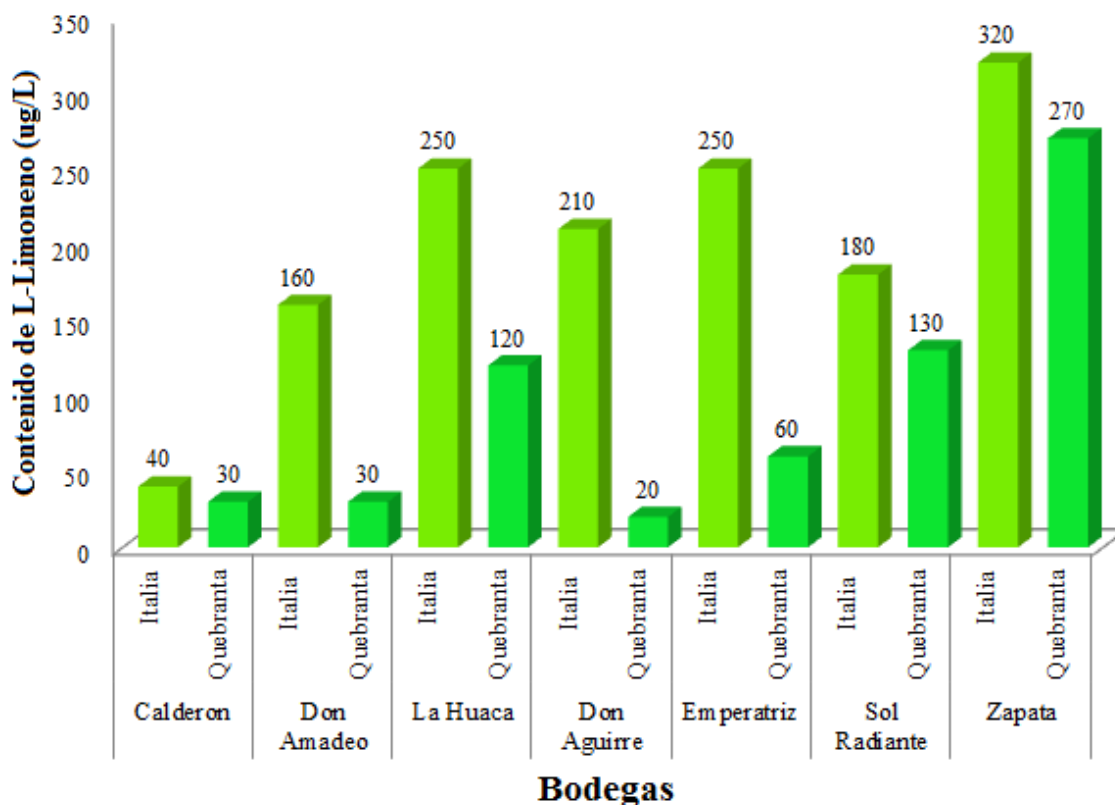


Figura 18: Contenido de L-limoneno en piscos Italia y Quebranta de las siete bodegas del Valle de Cañete

Como se puede observar, hay diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los piscos analizados con un mayor contenido de L-Limoneno en piscos Italia que en piscos Quebranta, lo que confirma que las variedades blancas como la Italia son más ricas en compuestos terpénicos, factor que enriquece su aroma, distinguiéndola de otras cepas como la Quebranta, en la cual, según ciertos investigadores como Diéguez *et al.* (2003), pueden encontrarse ciertos terpenos como el L-limoneno, pero en mucho menor concentración en comparación con las variedades blancas aromáticas.

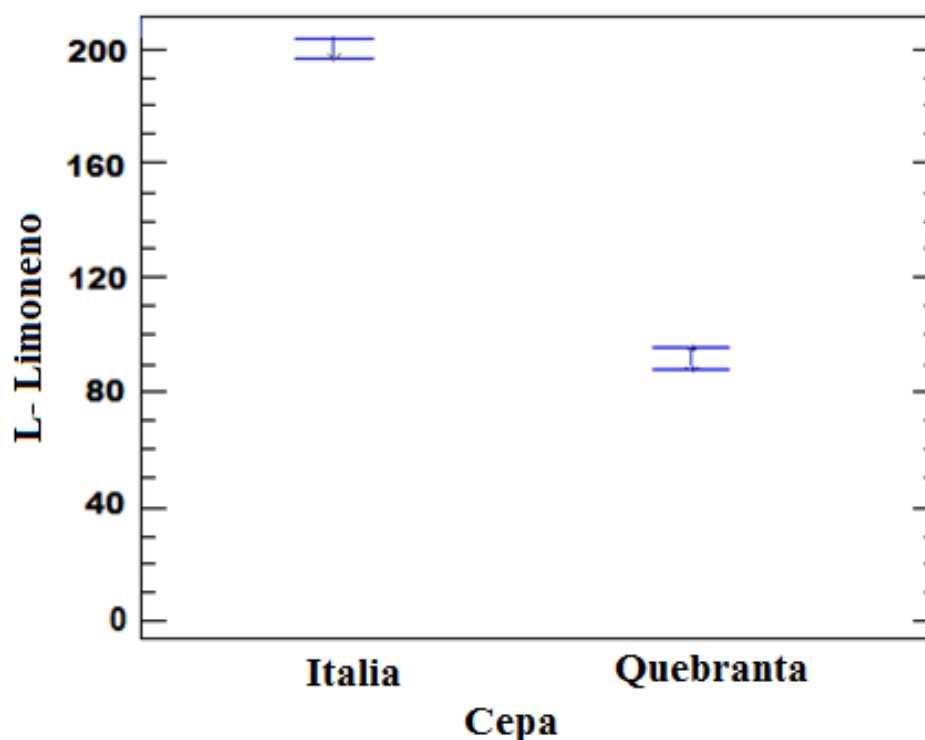


Figura 19: Efecto de la variedad de uva sobre el L-Limoneno

Se observa que los mayores valores de este terpeno son registrados en piscos de la variedad Italia; sin embargo, la bodega Zapata registra los mayores valores registrados para L-limoneno en ambas variedades (Italia 320 ug/L; Quebranta 270ug/L), superando en valor a otras bodegas.

Esto puede deberse a que en la elaboración del pisco Zapata existe un mayor tiempo de contacto con orujos durante la maceración en piscos Quebranta (36 horas) según referencias de los productores, éste factor, es lo que podría explicar su cercanía al valor registrado en piscos Italia, que cuentan con un natural aporte terpénico y menor tiempo de contacto (24 horas).

Según Whittaker (1972), citado por Marais (1983), los compuestos terpénicos contenidos en las uvas son sensibles a las condiciones de acidez, temperatura y almacenamiento, se ha comprobado que terpenos de presencia estable como el Linalol y Nerol pueden dar origen a pequeñas concentraciones de terpineno y limoneno.

Se podría decir que durante el tiempo de maceración, las levaduras nativas proveedoras de la enzima glucosidasa; liberan este terpeno que se encuentra ligado a los azúcares presentes en la uva y en la cáscara. Así, para Kamio (2011), los mostos se enriquecen aromáticamente a partir de precursores ligados.

Por otro lado, el tiempo de reposo no parece afectar al contenido de L - Limoneno, puesto que a mayor reposo, como en piscos Don Amadeo (Italia 160ug/L; Quebranta 30 ug/L con 16 meses), se registran iguales o mayores contenidos que aquellos con menor tiempo de reposo, como es el caso de los piscos Calderón (Italia 40 ug/L; Quebranta 30 ug/L con 3 meses).

4.3.2 ESTERES

- **OCTANOATO DE ETILO (ETHYL CAPRYLATE)**

En las Figuras 20 y 21, se presentan los contenidos del éster octanoato de etilo (ethyl caprylate) y los efectos de la variedad sobre el contenido del éster en las 14 muestras de pisco Italia y Quebranta de las siete bodegas del Valle de Cañete.

El octanoato de etilo es uno de los esteres encontrados en mayor concentración en mostos vínicos como lo mencionado por Romero *et al.* (1986) con buena repercusión aromática potenciado por los alcoholes, contando con los siguientes descriptores: frutal, graso y floral (Cacho *et al.*, 2012).

Asimismo, el octanoato de etilo (ethyl caprylate) fue el compuesto aromático de gran interés para Du Plessis, (1975), ya que es uno de los principales responsables de la calidad del aroma de un vino joven o los destilados derivados es éste. Asimismo, para Romero *et al.*, (1986), el éster octanoato de etilo tiene una gran repercusión en el aroma de distintas bebidas destiladas, que se derivan de distintas materias primas.

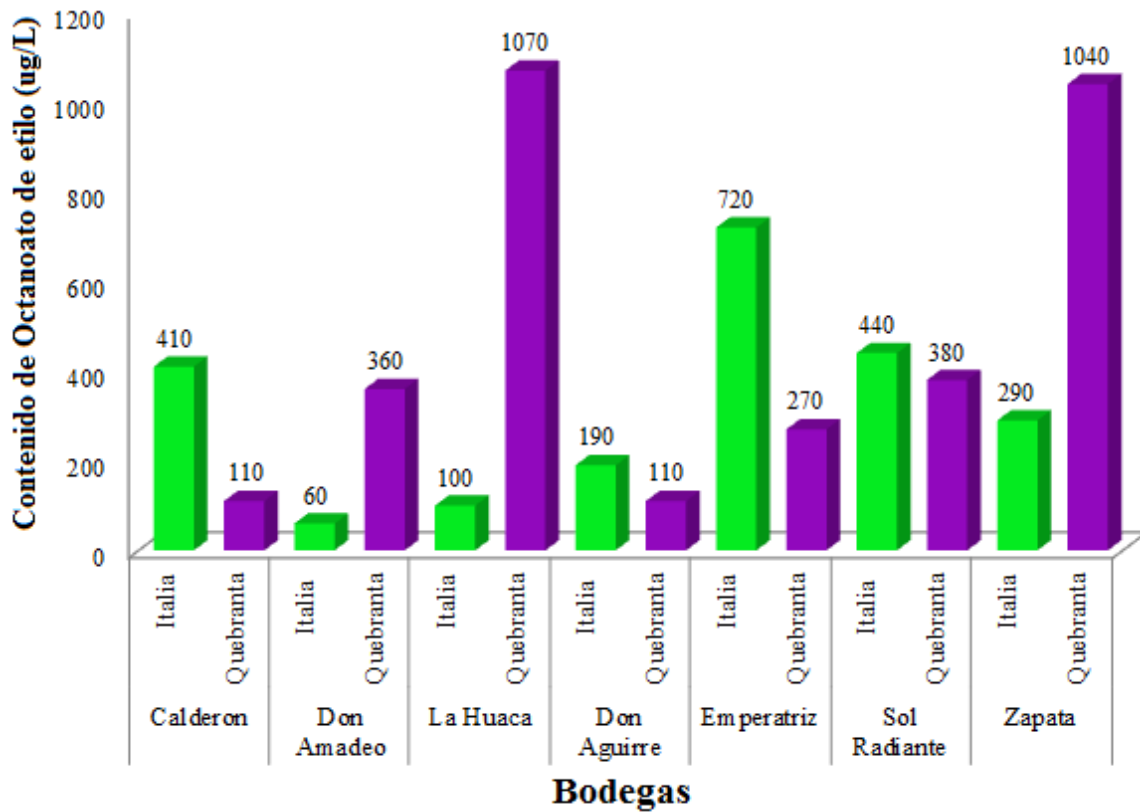


Figura 20: Contenido de octanoato de etilo (ug/L) en piscos Italia y Quebranta de las siete bodegas del Valle de Cañete

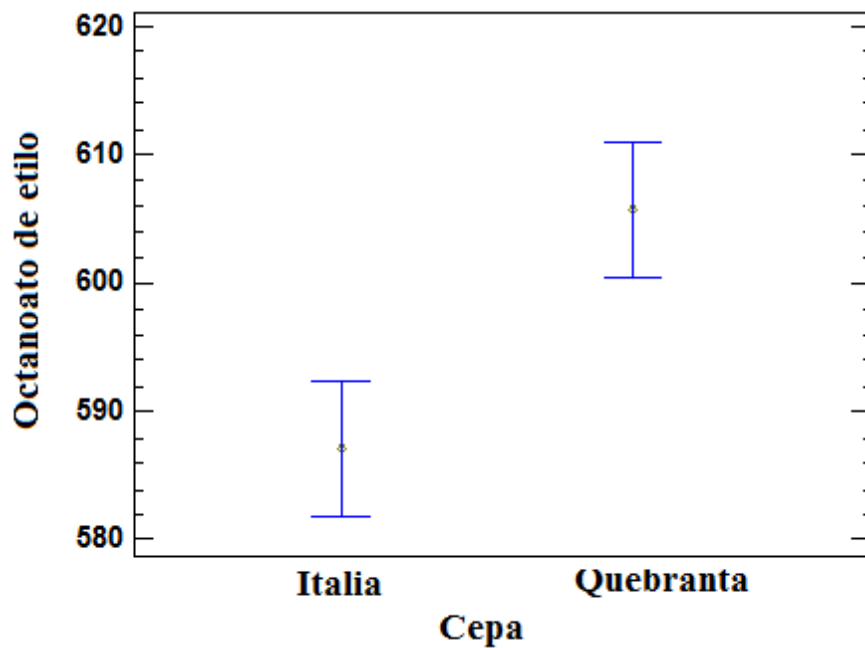


Figura 21: Efecto de la variedad de uva sobre el octanoato de etilo (ethyl caprylate)

Como se puede observar, existen diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los contenidos de octanoato de etilo (ethyl caprylate) de los piscos analizados teniendo concentraciones mayores, en general, los piscos Quebranta. Éste compuesto se genera durante el proceso de fermentación y destilación, ya que en estas etapas ocurren las reacciones de esterificación (Alonso, 1985), las cuales también son catalizadas por el cobre del alambique (Hatta, 2004).

Con respecto a los piscos Italia, la bodega Don Amadeo, cuenta con la menor concentración de octanoato de etilo (60 ug/L), mientras que pisco Emperatriz cuenta con la mayor concentración (720 ug/L). El pisco Emperatriz es obtenido con una maceración de 72 horas de contacto, mientras que pisco Don Amadeo con un tiempo de contacto de 48 horas.

Por otro lado, para los piscos Quebranta, el menor contenido lo registra pisco Calderón (110 ug/L) con 36 horas de contacto durante la maceración y pisco La Huaca cuenta con el mayor contenido de octanoato de etilo (1070 ug/L), superando a todas las bodegas, debido a su largo tiempo de maceración (72 horas).

Así, las distintas concentraciones de ésteres pueden explicarse debido a los diferentes tiempos de maceración con orujos, así como también por la presencia de una mayor población de levaduras en la materia prima con disponibilidad para metabolizar ácidos grasos, los cuales se encuentran en las cáscaras (Toro y Suárez, 2012; Navas, 2010). Según Li *et al.* (2007), quienes analizaron distintas muestras de vinos blancos y secos tipo Chardonnay en China, los vinos que incluyen en sus prácticas de vinificación el contacto con orujos, obtienen altos valores de ésteres aromáticos, así como alcoholes superiores y ácidos grasos.

Por último, en cuanto a la influencia del reposo en piscos Italia; Don Amadeo (60ug/L) y Emperatriz (720ug/L) cuentan con 16 y 6 meses de reposo respectivamente; en este punto, podría considerarse lo explicado por Toledo (2012), quien menciona que los ésteres sufren un afinamiento o eliminación de ésteres debido a procesos de equilibrio químicos en el reposo del pisco, esto se cumple para el caso de la bodega Don Amadeo, cuyo pisco registró bajas concentraciones de octanoato de etilo debido a su largo tiempo de reposo (16 meses).

- **DECANOATO DE ETILO (ETHYL CAPRATE)**

En las Figuras 22 y 23, se presentan los contenidos del éster decanoato de etilo (ethyl caprate) y los efectos de la variedad sobre el contenido del éster en las 14 muestras de pisco Italia y Quebranta de las siete bodegas del Valle de Cañete.

El decanoato de etilo (ethyl caprate) es un éster aromático derivado del ácido caprílico identificado por la fibra SPME de polidimetilsiloxano, debido a la polaridad de la fibra (Pawliszyn, 2000). Tanto el decanoato de etilo, como el octanoato de etilo (ethyl caprylate) reseñado anteriormente son considerados de gran repercusión en el aroma de distintas bebidas destiladas, como fue mencionado por Romero *et al.*, (1986) y según NIST (2013) este compuesto cuenta con los descriptores; frutal, fresa y plátano.

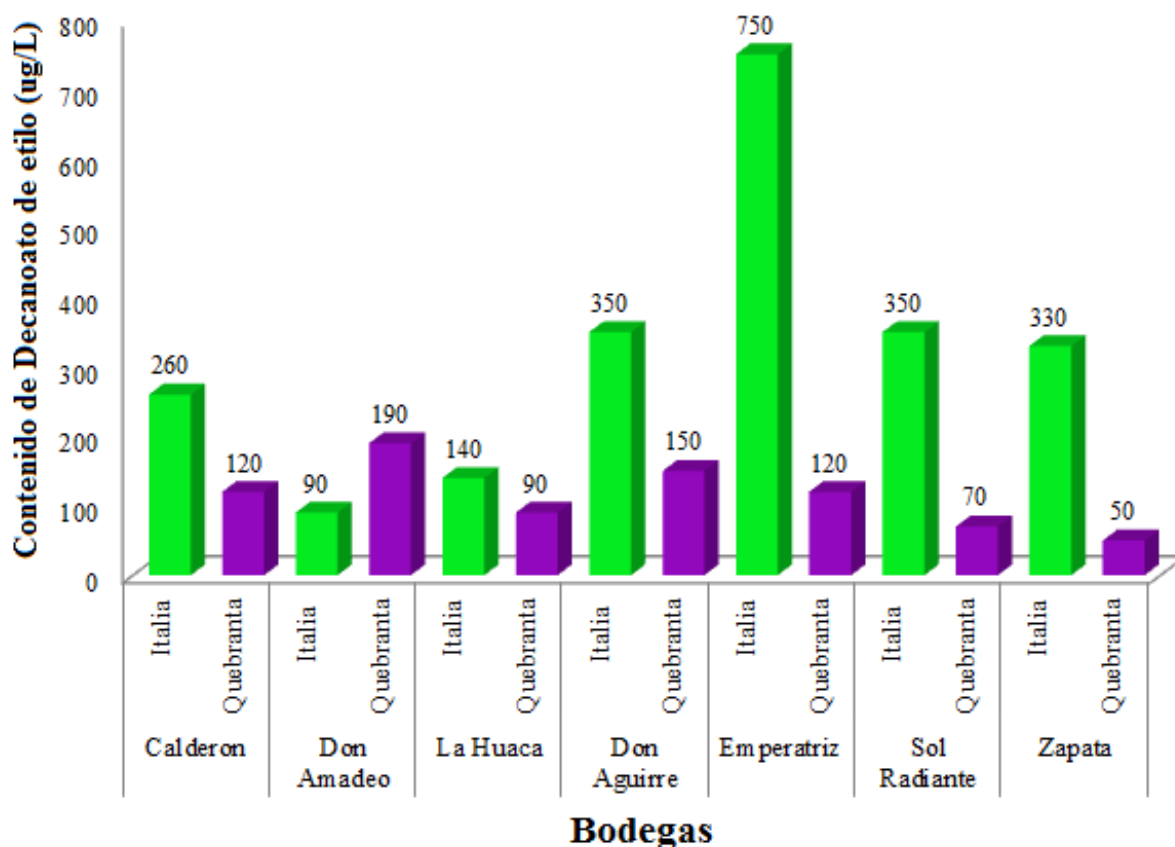


Figura 22: Contenido de Decanoato de etilo (ug/L) en piscos Italia y Quebranta de las siete bodegas del Valle de Cañete

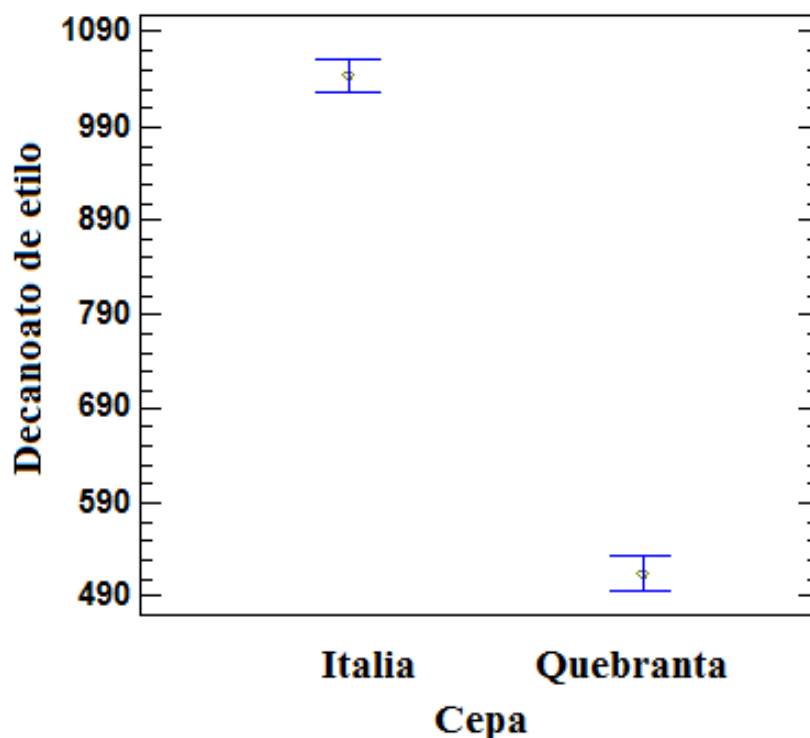


Figura 23: Efecto de la variedad de uva sobre el Decanoato de Etilo (Ethyl Caprate)

Los contenidos del decanoato de etilo son consistentes y relativamente bajos, con mayor presencia en piscos Italia, observándose, en general, diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los piscos Quebranta e Italia.

Según Domenech (2006) el éster decanoato de etilo se genera durante la etapa de fermentación y en la destilación, asimismo, la destilación de los esteres no es completa, aproximadamente el 67 por ciento (respecto al contenido en el vino base) pasan al destilado.

En cuanto al efecto de la variedad de uva sobre los contenidos de decanoato de etilo (ethyl caprylate) entre los piscos de ambas variedades, existe una notable diferencia entre las concentraciones registradas para piscos Italia con respecto a Quebranta, lo que podría ser explicado por las levaduras suspendidas en el vino al momento de destilar, afectando la cantidad de esteres en el destilado (Guymon y Crowell, 1969).

El decanoato de etilo es uno de los ésteres más abundantes considerados en vinos y uno de los compuestos mayoritarios hallados en el estudio conducido por Romero *et al.* (1986), encontrándose en gran cantidad al igual que los alcoholes.

Dentro de los piscos Italia, se registra un bajo valor de decanoato de etilo (ethyl caprate) por parte del pisco Don Amadeo (90ug/L, con 48 horas de contacto) mientras el pisco Emperatriz registra el valor más alto de éste compuesto (750ug/L), con 72 horas de contacto).

Para piscos Italia, claramente se cumple lo sostenido por Li *et al.* (2007) quienes indicaron que la maceración con orujos es un factor que contribuye a una mejor expresión de los ésteres aromáticos, como lo determinaron en vinos chinos blancos y secos tipo Chardonnay, encontrando también una alta cantidad de ácidos grasos. Todas las bodegas involucradas en el presente estudio cuentan con una mínima maceración de 24 horas lo que conlleva a la manifestación de estos compuestos volátiles en pisco.

Por otro lado, para el caso de piscos Quebranta, la mayor concentración es del pisco Don Amadeo (190 ug/L) cuyo contacto con orujos puede oscilar entre las 24-36 horas; mientras que la menor es registrada por piscos Zapata (50 ug/L) con un tiempo de contacto de 36 horas. El decanoato de etilo no parece verse afectado por el tiempo de contacto en esta variedad de piscos.

Con respecto a la influencia del reposo, lo mencionado por Toledo (2012) se cumple en el caso del pisco Italia, donde el pisco Don Amadeo cuenta con un largo periodo de reposo de 16 meses lo que llevó a la eliminación de ciertos ésteres, encontrándose solo una concentración de 90ug/L, mientras que el pisco Emperatriz, con solo 6 meses de reposo tuvo 750ug/L.

Caso contrario ocurre en el pisco Quebranta donde el pisco Don Amadeo a pesar de los 16 meses de reposo, cuenta con la mayor cantidad de 190ug/L de decanoato de etilo, mientras que pisco Zapata la menor concentración, con 3 meses de reposo (50ug/L).

- **DODECANOATO DE ETILO (ETHYL CAPROATE)**

En las Figuras 24 y 25, se presentan los contenidos del éster dodecanoato de etilo (ethyl caproate) y los efectos de la variedad sobre el contenido del éster en las 14 muestras de pisco Italia y Quebranta de las siete bodegas del Valle de Cañete. Este compuesto aromático cuenta con descriptor frutal y floral, según indica NIST (2013).

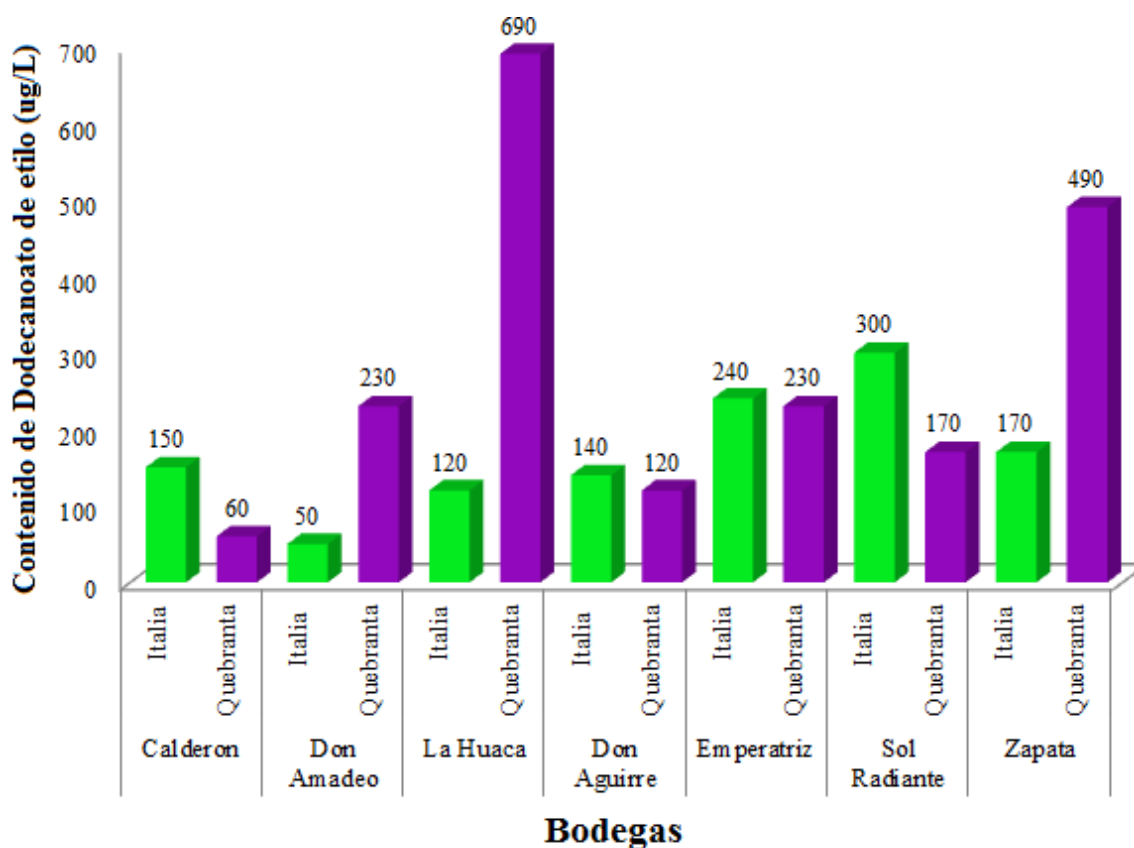


Figura 24: Contenido de Dodecanoato de etilo (ug/L) en piscos Italia y Quebranta de las siete bodegas del Valle de Cañete

Como se puede observar, en general, existen diferencias significativas ($p < 0.05$) contando los piscos Italia con cantidades equilibradas de éste compuesto que oscilan entre los 50ug/L y los 300ug/L (Don Amadeo y Sol Radiante, respectivamente). Los piscos Quebranta cuentan con un mayor contenido de dodecanoato de etilo, observándose que el pisco de bodega La Huaca presenta el mayor valor registrado (690ug/L), mientras que el pisco Calderón, la menor concentración (60ug/L).

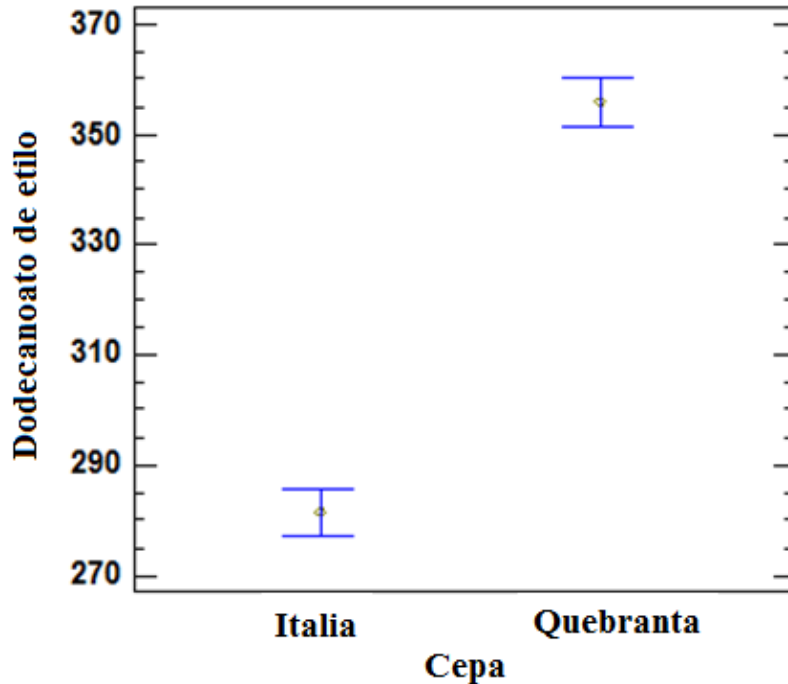


Figura 25: Efecto de la variedad de uva sobre Dodecanoato de Etilo (Ethyl Caproate)

Esto puede ser explicado por la prolongada maceración con orujos en la obtención de piscos Quebranta La Huaca (690ug/L con 72 horas de contacto), mientras que para obtención de piscos Calderón (60ug/L) sólo se realizan 36 horas de contacto con orujos y las altas maceraciones enriquecen los mostos con ésteres (Li *et al.*, 2007).

Asimismo, Suomalainen (1983) menciona que el proceso de destilación, así como sus métodos y técnicas, pueden tener efecto sobre el dodecanoato de etilo, el cual tiene un alto punto de ebullición y volatilidad, factor a considerar en función a los parámetros de procesamiento de cada bodega. La generación de éste compuesto se ve favorecido por temperaturas de fermentación próximas a los 20°C lo que promueve la formación de ésteres y componentes volátiles favorables (Orriols *et al.*, 2010).

El dodecanoato de etilo no se ve afectado por los tiempos de reposo, ya que las bodegas que presentaron máxima y mínima concentración en piscos Quebranta (La Huaca y Calderón respectivamente) contaron con un periodo de reposo de 3 meses.

4.4 COMPUESTOS VOLÁTILES SIGNIFICATIVOS DETERMINADOS POR HS-SPME-GC-MS PARA PISCOS ITALIA

En las Figuras 26 y 27, se presentan los contenidos terpénicos (Linalol, O-cymene y Nerol) en piscos Italia y los efectos de la variedad sobre el contenido en las 14 muestras de pisco Italia y Quebranta de las siete bodegas del Valle de Cañete.

Los descriptores propios de estos terpenos son citados por diversos autores, entre los cuales tenemos a Cacho *et al.* (2012) quienes describen al linalol como flor de naranja y limón, mientras Arias (2008) describe al O – cymene con los descriptores de limón, frutas y especias, mientras que el nerol es descrito como rosas y magnolias, por parte de Catania y Avagnina (2007).

En los piscos, en especial de uvas Italia, las microconcentraciones de compuestos terpénicos, tienen un efecto significativo sobre el aroma. Combinaciones variadas y complejas de estos compuestos, son las responsables del aroma característico de uvas aromáticas (Belancic, 2002).

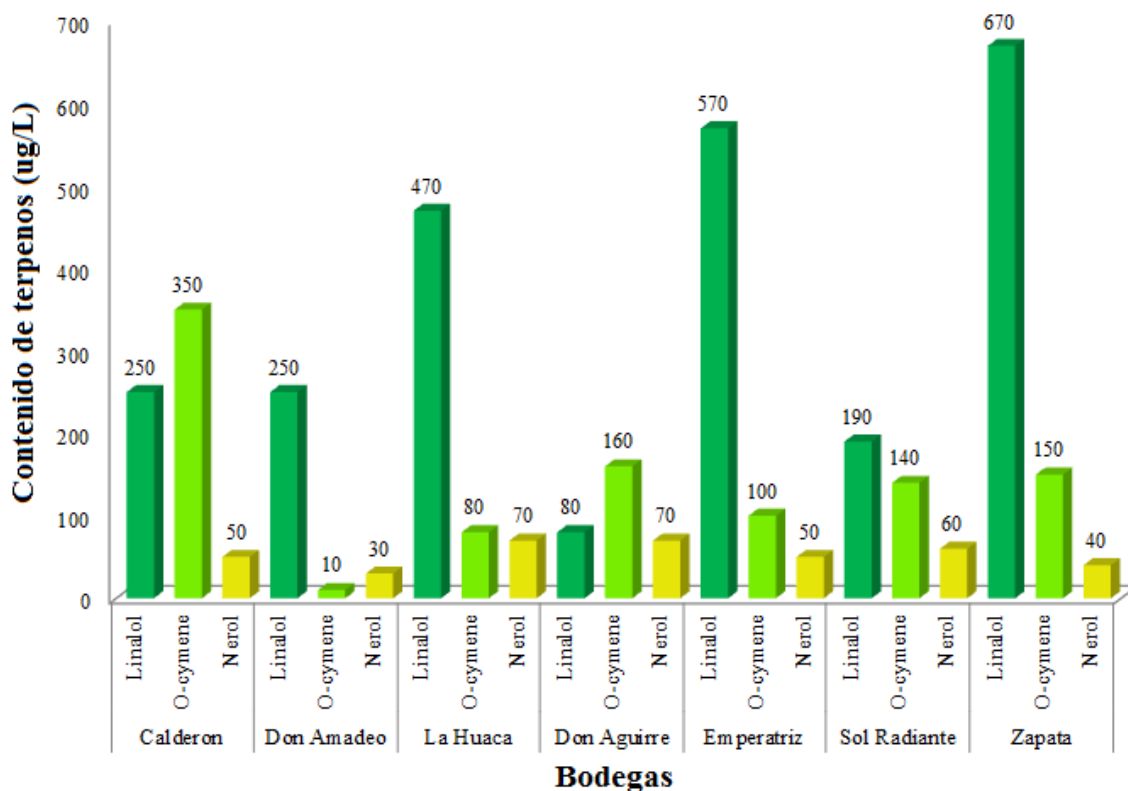


Figura 26: Contenido de terpenos en piscos Italia (siete bodegas Valle de Cañete)

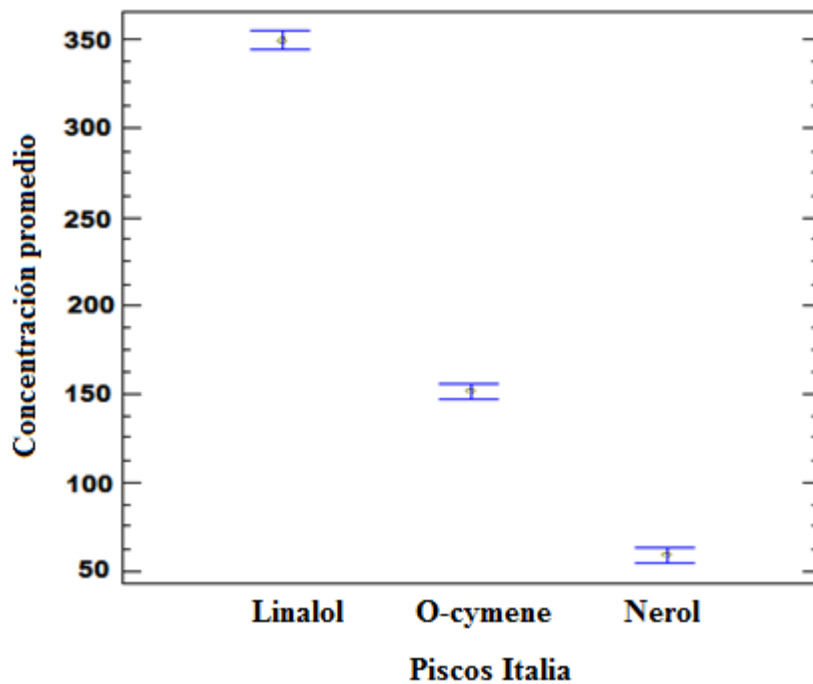


Figura 27: Principales terpenos hallados en piscos Italia

Los tres químicos aromáticos cuentan con diferencias claramente significativas a un nivel de confianza de 95 por ciento ($p < 0.05$), lo que concuerda con lo sostenido por Marais (1983) quien menciona que uno de los compuestos terpénicos de mayor preponderancia es el linalol con altas concentraciones en productos provenientes de uvas Italia. Este compuesto, según el mismo autor, está equitativamente distribuido entre el jugo (50 por ciento), la piel (26 por ciento) y las células de la *Vitis vinífera* (24 por ciento).

Se puede afirmar que el linalol es el terpeno de mayor concentración para todas las muestras estudiadas, ya que se observa una clara diferencia entre el contenido de Linalol y los niveles de O-cymene y nerol.

El linalol es el terpeno de mayor concentración en todas las muestras, debido a su alta presencia en uvas aromáticas lo que coincide con lo reportado por Domenech (2006) quien determinó que el linalol es el terpeno que se halla en mayores concentraciones en elaboración de pisco aún con tratamientos sin maceración de orujo. Y según Piñero (2005), el linalol presenta una mayor contribución en amplio número de compuestos, siendo prácticamente nula la contribución de otros terpenos.

En cuanto al O-cymene, éste compuesto se encuentra en segundo lugar de concentración y según Veverka (2012) los aromas florales y dulces que pueden percibirse en un pisco son el resultado también de la presencia del O-cymene.

El nerol se presenta en bajas concentraciones en los piscos variedad Italia con respecto al linalol y al O-cymene, por no encontrarse en estado natural en la uva (Marais, 1983). Sin embargo, el estudio de la *Saccharomyces cerevisiae* señala que esta cepa es capaz de modificar el perfil terpénico del vino (dependiendo del tipo de cepa involucrada) pudiendo producir nerol a partir de otros monoterpenos, en un proceso que se da en función al pH del mosto (Mateo y Jiménez, 2000).

Se observa que los piscos Calderón, Emperatriz y Zapata cuentan con mayores contenidos terpénicos en general, lo que podría atribuirse a factores climáticos, como las altas radiaciones solares propias de las localidades donde se encuentran las bodegas mencionadas y se cultiva la materia prima (Nuevo Imperial, Imperial y Lunahuaná, respectivamente). Ya que la luz del sol contribuye al desarrollo del contenido terpénico en las uvas, (Catania y Avagnina, 2007; Belancic, 2002; Camara *et al.*, 2004) a tal punto que viñedos con poca insolación tienen tenores más bajos de compuestos terpénicos.

Asimismo, para Camara *et al.* (2004) el factor de incidencia solar tiene mayor importancia incluso que el de temperatura ya que lugares con menor temperatura climática podrían acumular mayor cantidad de terpenos que los lugares cálidos. Otro de los factores que contribuyen a aumentar la concentración de ciertos terpenos es el contenido de nitrógeno asimilable propio y característico en tierras de cultivo de la localidad (Carrau *et al.*, 2005).

Según la investigación de Cacho *et al.* (2013), quedó demostrado que el linalol es el terpeno de mayor actividad odorífera, en 34 de las 45 muestras evaluadas de piscos Torontel, Albilla y Moscatel, sin embargo, otros terpenos deben ser igual considerados como aportantes de aromas en los piscos debido a que existe cierto grado de cooperación entre los componentes terpénicos.

4.4.1 LINALOL

En la Figura 28, se muestran las concentraciones de linalol en los piscos analizados provenientes de las diferentes bodegas. El linalol fue el primer compuesto impactado y posiblemente sea el más conocido, pues se encuentra en las uvas moscatel, tanto en estado libre como ligado, a concentraciones muy superiores a los umbrales de detección y de identificación (Belancic, 2002). Entre los descriptores encontrados para el linalol tenemos flor de naranja y limón, descritos por Cacho *et al.* (2012).

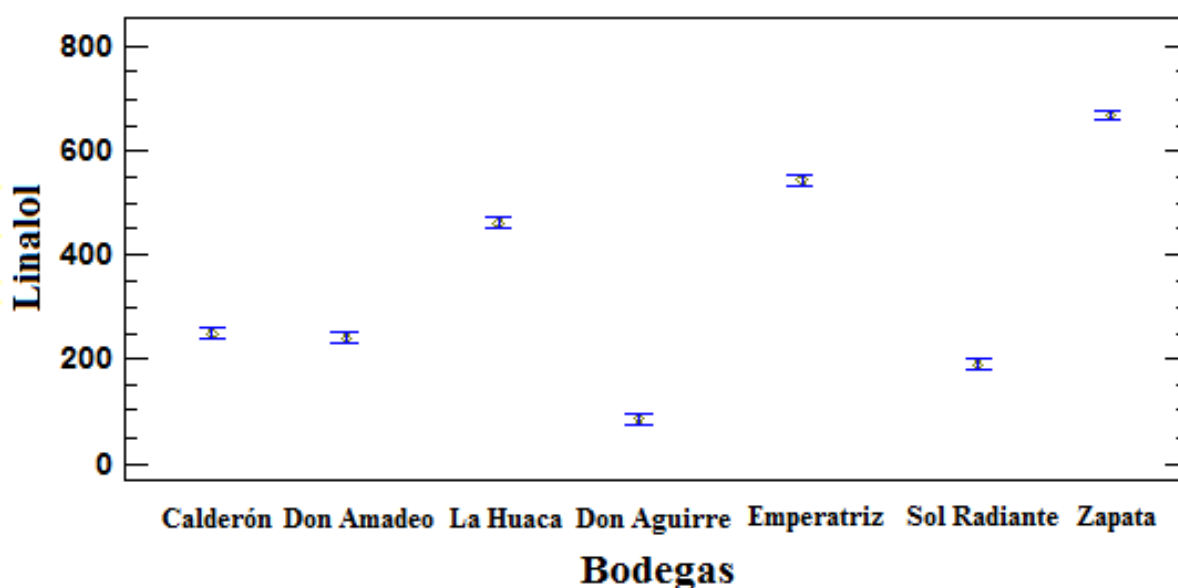


Figura 28: Efecto de la bodega sobre el Linalol

Se observan diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$) en el contenido del terpeno linalol entre los piscos Italia de las siete bodegas estudiadas del Valle de Cañete. El linalol se encuentra en estado libre y uniformemente distribuido entre la piel y el jugo y se incrementa en menor proporción mediante el proceso de contacto con orujos por un tiempo determinado (Dómenech, 2006).

El menor valor registrado fue para el pisco Don Aguirre (80µg/L) y el mayor fue para pisco Zapata (670µg/L). Ambas bodegas cuentan con tiempos de contacto iguales durante la maceración de orujos, por lo que la diferencia se puede deber a la cantidad de linalol contenido en las uvas Italia, que se diferencian por la zona de cultivo (pisco Don Aguirre,

Asia; pisco Zapata, Lunahuaná) factor de especial importancia para autores como Belancic (2002) y Vásquez y Villén (1991).

Si bien la maceración con orujos constituye una práctica de elaboración de gran importancia, éste método no influenciaría en el contenido del Linalol, ya que Catania y Avagnina, (2007) mencionan que el terpeno linalol se encuentra mayoritariamente en el jugo, por lo que el contacto con las pieles de uva no contribuiría al aumento del éste.

Asimismo, Belancic (2002) señala que en las uvas blancas, como es el caso de la variedad Italia, el jugo es más rico en este compuesto que incluso la parte sólida del fruto, así tenemos que el pisco Zapata, a pesar de su tiempo de maceración de 24 horas, registra el mayor contenido de Linalol (670 ug/L); le siguen dos altas concentraciones registradas para las bodegas Emperatriz (570ug/L; 72 horas de contacto) y La Huaca (470ug/L; 72 horas de contacto).

Por otro lado, en cuanto al tiempo de reposo, se observa que aparentemente, ésta etapa afecta el contenido de linalol, así tenemos que pisco Don Aguirre cuenta con la menor concentración (80ug/L), realizando un reposo de 6 meses a comparación de pisco Zapata, con el mayor contenido (670ug/L) y un reposo de 3 meses.

Este punto, se ve sustentado de acuerdo a lo señalado por Seshata, (2014) quien menciona que los terpenos reaccionan con la luz y el oxígeno; por tanto tienden a descomponerse al entrar en contacto con agua y el aire, lo que podría demostrar una pérdida de terpenos en el reposo.

4.4.2 O-CYMENE

En la Figura 29, se muestran las concentraciones del terpeno O-cymene en los piscos variedad Italia analizados, provenientes de las siete bodegas pisqueras, todas expresadas como efectos de la bodega. Arias (2008) caracteriza al O – cymene con los descriptores de limón, frutas y especias, por otro lado Veverka *et al.* (2012) lo describen como cítrico, con olor a solvente y gasolina.

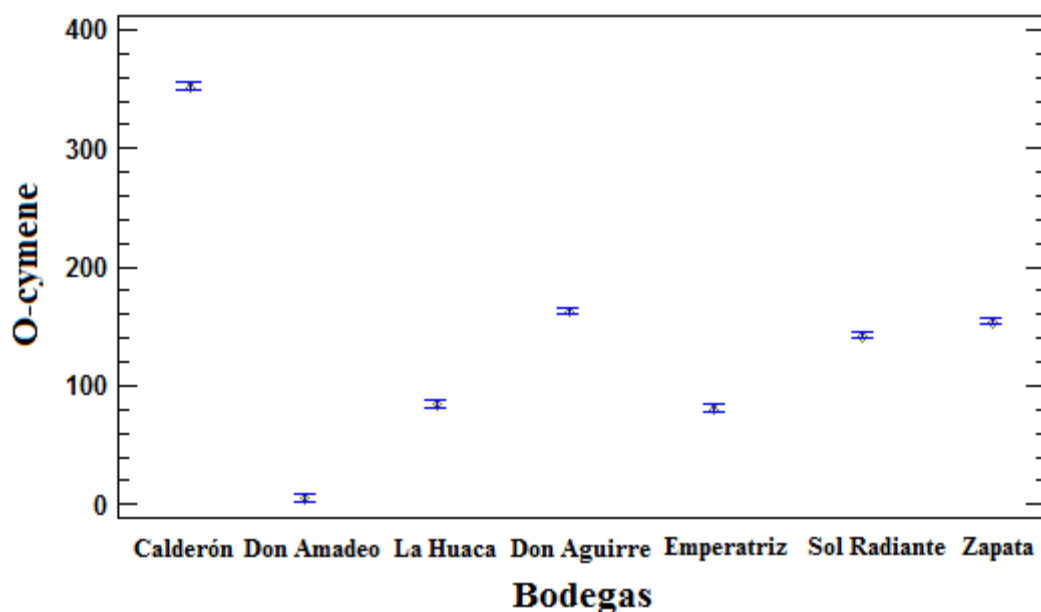


Figura 29: Efecto de la bodega sobre el O-cymene

Se puede observar que las cantidades registradas para el terpeno O-cymene de piscos Italia son estadísticamente diferentes a un nivel de confianza del 95 por ciento ($p < 0.05$) en las distintas bodegas pisqueras del Valle de Cañete. Los terpenos libres como el O-cymene, se encuentran en las partes solidas de la baya especialmente en la piel u hollejo, también denominado orujo.

Por esta razón, Bayonove (2000), citado por Catania y Avagnina, (2007), sostiene que la maceración prefermentaria (tiempo de contacto con orujos) es importante para la manifestación y posterior detección de este tipo de compuesto volátil en destilados de vino. A pesar de ésta afirmación, el pisco Calderón (300 ug/L) presenta una alta concentración del compuesto en comparación a los otros piscos analizados, a pesar de contar con un bajo tiempo de maceración con orujos (24 horas). Por otro lado, el pisco Don Amadeo presenta la menor concentración (10ug/L) a pesar que su proceso comprende 48 horas de contacto.

La obtención de estos resultados puede estar relacionada con el tipo de pieles de uva (hollejos) necesarios para la adecuada expresión del terpeno O-cymene, ya que Veverka *et al.* (2012) hallaron principalmente este compuesto en altas concentraciones en vinos de las cepas Cabernet Sauvignon y Pinot Noir, entre otras, así como sus híbridos relacionados, pero en todos los casos, uvas de variedades tintas.

Asimismo, las diferencias presentes en los perfiles terpénicos de O-cymene pueden ocurrir debido a la localidad de producción de una determinada especie de uva (Marais, 1983; Peña y Lillo *et al.*, 2005). Por esta razón, incluso dentro de la región Lima, podría considerarse el factor micro-climático, el cual incide sobre la calidad de las uvas del Valle de Cañete (Camara *et al.*, 2004; Belancic, 2002).

Por último y con respecto al factor de tiempo de reposo relacionado, puede notarse que el O-cymene es afectado por largos tiempos de reposo, como lo es el lapso de 16 meses llevado a cabo por la bodega del pisco Don Amadeo, tiempo durante el cual los terpenos pueden afectarse o disminuir en concentración, debido a la presencia de oxígeno y/o luz (Seshata, 2014) en los tanques de reposo, afectando la estabilidad en el tiempo de los compuestos aromáticos obtenidos desde la primera fase de destilación (Toledo, 2012).

4.4.3 NEROL

En la Figura 30, se muestran las concentraciones del compuesto terpénico nerol en los piscos variedad Italia analizados, provenientes de las siete bodegas de estudio, todas expresadas como efectos.

El terpeno nerol es descrito como rosas y magnolias por parte de Catania y Avagnina (2007). Su expresión tiene origen y estrecha relación con el adecuado estado de la materia prima (Belancic, 2002). Del Pozo (2011) menciona que la presencia de otros terpenos como el nerol, potencia extraordinariamente la percepción de otros terpenos, como el linalol.

El mayor contenido de nerol lo registra el pisco de la bodega de pisco La Huaca (72 horas de maceración) con 70 ug/L y el menor contenido, el pisco Don Amadeo (48 horas de maceración), con 30 ug/L, sin embargo, la concentración del nerol en el pisco Calderón y en el pisco Emperatriz registran el mismo valor (50ug/L) a pesar de llevar a cabo diferentes tiempos de contacto (24 y 72 horas, respectivamente) esto sugiere que no hay mayor extracción del compuesto a pesar de un mayor tiempo de maceración de la piel u hollejo donde se encuentra aproximadamente el 90 por ciento del nerol según Günata *et al.* (1985); Domenech (2006).

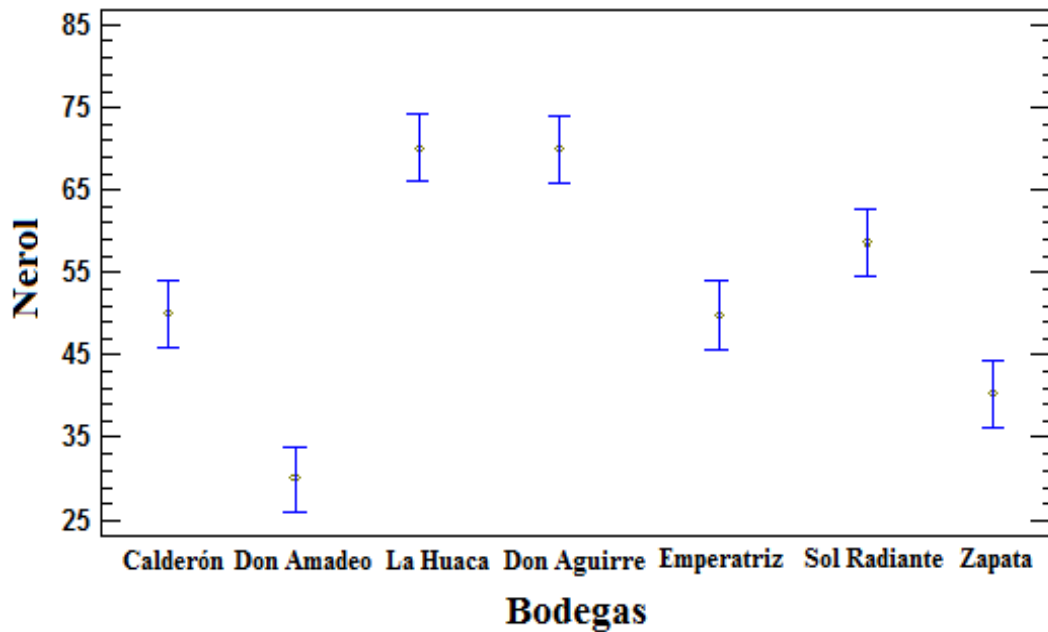


Figura 30: Efecto de la bodega sobre el Nerol

Las cantidades de nerol halladas en los piscos Italia de las diferentes bodegas, son estadísticamente diferentes ($p < 0.05$). El nerol, pese a estar presente en menor cantidad en las muestras estudiadas, es uno de los principales responsables del aroma típico floral de las uvas moscateles. La respectiva distribución de este terpeno puede ser usada para la caracterización de variedades de uva (Sánchez Palomo *et al.*, 2005). Las concentraciones de nerol determinadas, concuerdan con los resultados obtenidos por Dómenech (2006) quien encontró este compuesto en menor cantidad en comparación a otros terpenos.

Y con respecto al tiempo de reposo, el nerol a pesar de presentarse en bajas concentraciones, muestra un mayor contenido en el pisco La Huaca (3 meses de reposo), a diferencia del pisco Don Amadeo (16 meses de reposo), lo que podría concordar con lo sostenido por Toledo (2012), quien recomienda un menor tiempo de reposo para evitar la eliminación y/o oxidación de éstos caracteres aromáticos. Esto se ve reforzado por la investigación de Pedersen *et al.* (2003) quienes estudiaron distintos vinos determinando en qué medida compuestos como el nerol se ven afectados por los procesos de vinificación y almacenaje, llegando a la conclusión que el nerol se encuentra presente en vinos jóvenes y disminuye en concentración a medida que el vino añeja.

4.5 COMPUESTOS VOLÁTILES SIGNIFICATIVOS DETERMINADOS POR HSSPME-GC-MS PARA PISCOS QUEBRANTA

4.5.1 ALCOHOL FENILETÍLICO (PHENYL ETHYL ALCOHOL)

En las Figuras 31 y 32 respectivamente, se presentan los contenidos y efectos de las bodegas sobre el alcohol feniletílico (phenyl ethyl alcohol) compuesto que se hizo presente sólo en las muestras de piscos Quebranta de las bodegas del Valle de Cañete.

Los compuestos aromáticos como el alcohol feniletílico pueden ser considerados positivos ya que aporta aromas florales y dulces (Perestrelo *et al.*, 2005). Por otro lado, Agosín (2000) menciona que éste compuesto es un alcohol superior de agradable aroma presente en diferentes destilados de origen vínico y Cacho *et al.* (2012) lo describen como, floral, con fresco olor a rosas e incluso olor a rosas envejecidas. Asimismo, estos investigadores encontraron que este compuesto es común a todos los piscos Quebranta, explicando que la influencia del clima de donde procede la materia prima influye sobre la alta concentración de aminoácidos en la uva.

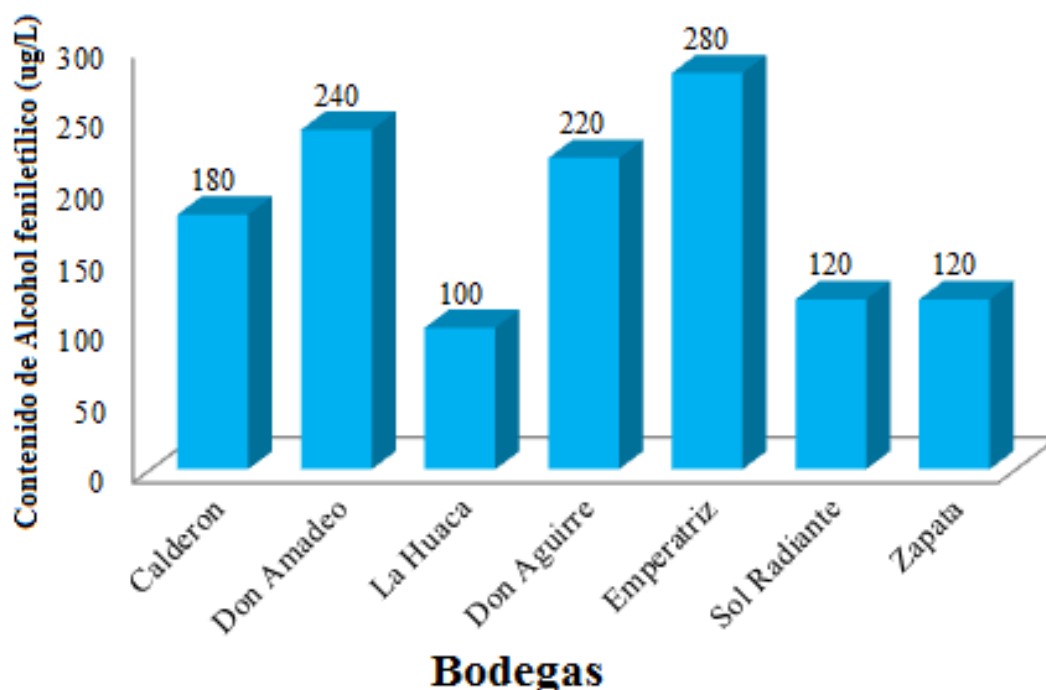


Figura 31: Concentración de alcohol feniletílico determinados en piscos Quebranta.

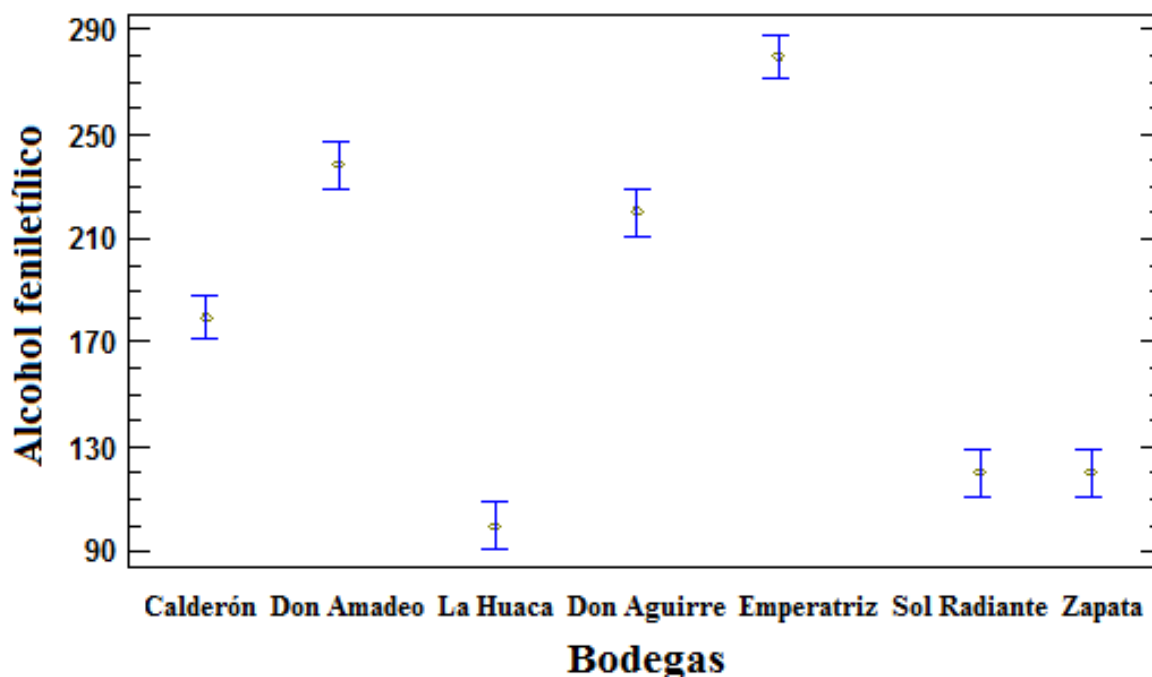


Figura 32: Efecto de la bodega sobre el alcohol feniletílico (phenyl ethyl alcohol).

Los contenidos de alcohol feniletílico (Phenyl Ethyl Alcohol) en los distintos piscos de uva Quebranta son estadísticamente diferentes ($p < 0.05$) en las diferentes bodegas pisqueras estudiadas; registrándose las concentraciones más altas en los piscos Emperatriz (280 ug/L) y Don Amadeo (240 ug/L) y la menor en el pisco La Huaca (100 ug/L). Esto podría deberse a una serie de factores, entre ellos, la influencia del clima donde se cultivan las uvas, el nivel aminoacídico de éstas, las operaciones de maceración y fermentación. La temperatura de fermentación influye decisivamente en la calidad aromática; ya que a bajas temperaturas se producen menos alcoholes, produciéndose una menor pérdida de aroma varietal durante la fermentación (Cacho *et al.*, 2012; Vásquez y Villén, 1991).

Con respecto a la etapa de reposo, ésta no parece influenciar los contenidos finales hallados en los piscos de la variedad Quebranta de las siete bodegas estudiadas, ya que para casos como el pisco Don Amadeo (16 meses de reposo) se registra el valor de 240 ug/L; mientras que para el pisco La Huaca, el valor de 100 ug/L, a pesar de tener un corto periodo de reposo (3 meses).

V. CONCLUSIONES

1. El método de Microextracción por Fase Sólida (SPME) que hace uso de una fibra apolar (polidimetilsiloxano), detectó compuestos aromáticos de naturaleza apolar como ésteres etílicos y terpenos, en los piscos Quebranta e Italia de las 7 bodegas del valle de Cañete.
2. La técnica empleada detectó cuatro grupos químicos principales, entre los cuales tenemos: terpenos (L – limoneno, linalol, O – cymene y nerol), ésteres (octanoato de etilo, decanoato de etilo y dodecanoato de etilo) y alcohol superior (alcohol feniletílico), cada uno de ellos presente en distinta concentración en cada muestra de pisco evaluada.
3. Los ésteres etílicos octanoato de etilo, decanoato de etilo y dodecanoato de etilo, fueron también encontrados tanto en los piscos Quebranta como en los piscos Italia de las 7 bodegas del valle de Cañete. El compuesto determinado en mayor concentración en las muestras de pisco es el octanoato de etilo, que aporta aromas frutales y florales.
4. El contenido y concentración de los ésteres etílicos, está relacionado con la maceración de los orujos durante la fermentación, así como las levaduras nativas involucradas en el proceso, la etapa de destilación y el tiempo de reposo de los piscos.
5. El L-limoneno fue el único terpeno encontrado tanto en piscos Italia como en piscos Quebranta, siendo su contenido mayor en piscos de uva Italia.
6. Los terpenos linalol, O-Cymene y nerol sólo se encuentran en los piscos de uva Italia y son los que diferencian fundamentalmente a los piscos Italia de los piscos Quebranta. La concentración de estos terpenos está relacionada con la maceración de los orujos durante la fermentación y los factores climáticos que afectan a la materia prima.

7. El linalol es el terpeno que se encuentra en mayor concentración, seguido del O-Cymene y en menor concentración el nerol.

8. El alcohol feniletílico fue encontrado sólo en los piscos Quebranta y es el que marca la diferencia entre los piscos Quebranta y los piscos Italia, aportando un aroma a rosas.

VI. RECOMENDACIONES

Realizar un estudio de caracterización aromática de las uvas de cada valle pisquero, considerando el factor tierra y clima, así como la latitud propia de la zona.

Realizar un estudio sobre las levaduras nativas que intervienen en la fermentación natural que se da para la obtención del pisco en cada valle pisquero.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. ACKLAND, A. 2013. Home Distillation of Alcohol, Artículo en PDF. Disponible en: <http://homedistiller.org/distill/dtw/strip>. Revisado el 10 de Marzo del 2014.
2. ALONSO, P. 1985. Estudio sobre la destilación de los principales constituyentes de los vinos destilados a la elaboración de piscos. Pontificia Universidad Católica de Chile – Chile.
3. ARIAS, D. 2008. Caracterización físico-químico y sensorial de nabiza y grelo (*Brassica rapa L.*) Tesis Doctoral de la Universidad Santiago de Compostela. Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología. Santiago de Compostela – España.
4. BAYONOVE, C.; BAUMES, R.; CRUZET, J. y GUNATA, Z. 2000. Enología: fundamentos científicos y tecnológicos. Capítulo 5: Aromas. AMV Ediciones, Madrid España.
5. BALASUBRAMANIAN, S. y PANIGRAHI, S. 2011. Solid Phase Microextraction (SPME) Techniques for Quality Characterization of food products: A Review. Food Bioprocess Technology. 4 (2). 1 – 26.
6. BARROSO, M.; NORONHA, J.P.; DELERUE-MATOS, C. y OLIVEIRA, M.; 2010. Flavored Waters: Influence of Ingredients on Antioxidant Capacity and Terpenoid Profile by HS-SPME/GC-MS. Journal of Agricultural and Food Chemistry.
7. BELANCIC, A. y AGOSIN, E. 2002. Aromas Varietales: Influencia de ciertas prácticas vitícolas y enológicas. Centro Tecnológico de Aromas

(www.centroaromas.cl) Escuela de Ingeniería - Departamento Ingeniería Química y Bioprocesos. Pontificia Universidad Católica de Chile – Santiago de Chile – Chile.

8. BELANCIC, A.; AGOSIN, E.; IBACACHE, A.; BORDEU, E.; BAUMES, R.; RAZUNGLES, A. y BAYONOVE, C. 1997. Influence of sun exposure on the aromatic composition of Chilean Muscat grape cultivars Moscatel de Alejandría and Moscatel rosada. *American Journal of Enology and Viticulture*. 48 (2). 181-186.
9. BELITZ, H. D.; GROSCH, W. y SCHIEBERLE, P. 2009. *Aroma Compounds. Food Chemistry*. Fourth revised and extended Edition. Capítulo 5. Editorial Springer. Berlin – Alemania.
10. BELL, G.; WATSON, A. 2000. *Tastes and Aromas. The chemical senses in science and industry*. Editorial Blackwell Science. Londres – Inglaterra.
11. BIASOTO, A.; CATHARINO, R.; SANVIDO, G.; EBERLIN, M. y DA SILVA, M. 2010. Flavor characterization of red wines by descriptive analysis and ESI mass spectrometry. *Food quality & preference*. 21 (7). 755 - 762.
12. BUENO, D. 2013. Síntesis y generación de ésteres. Artículo de investigación. Disponible en: <http://www.hablandodeciencia.com/articulos/2013/01/13/el-mejor-amigo-del-hombre-2/>. Consultado el 7 de Mayo del 2014.
13. CACHO, J.; MONCAYO, L.; PALMA, J.C.; FERREIRA, V. y CULLERÉ, L. 2013. The impact of grape variety on the aromatic chemical composition of non-aromatic Peruvian pisco”. *Laboratory for Aroma Analysis and Enology, Aragón Institute of Engineering Research, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zaragoza. Zaragoza - España. Centro de Investigación Vitivinícola, Universidad Nacional Agraria La Molina. Lima, Peru*. 54 (1): 373–381. Disponible en: *Food Research International* <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996913003852>

14. CACHO, J.; MONCAYO, L.; PALMA, J.C.; FERREIRA, V. y CULLERÉ, L. 2013. Comparison of the aromatic profile of three aromatic varieties of Peruvian pisco (Albilla, Muscat and Torontel) by chemical analysis and gas chromatography–olfactometry". *Flavour and Fragrance Journal*. 28 (5): 340–352, Disponible en: <http://onlinelibrary.wiley.com/>
15. CACHO, J. 2012. Conocimientos actuales sobre la hidrólisis de los compuestos glucosídicos en los vinos. *Acenología* 2012. Sitio Web disponible en: http://www.acenologia.com/sumarios/s134_1212.htm. Consultado el 7 de Enero del 2014.
16. CACHO, J.; CULLERÉ, L.; MONCAYO, L.; PALMA, J.C.; FERREIRA, V. 2012. Characterization of the aromatic profile of the Quebranta variety of peruvian pisco by gas chromatography – olfactometry and chemical analysis. *Flavor and Fragrance Journal*. 2012. 27. 322 – 333.
17. CACHO, J.; MONCAYO, L.; PALMA, J.C.; FERREIRA, V. y CULLERÉ, L. 2013. Characterization of the aromatic profile of the Italia variety of peruvian pisco by gas chromatography-olfactometry and gas chromatography coupled with flame ionization and mass spectrometry detection systems. *Food Research International* 49: 117-125. Elsevier. Disponible: www.elsevier.com/locate/foodres. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996912003134>.
18. CAMARA, J.; HERBERT, P.; MARQUES, J. y ALVES, M. 2004. Varietal compounds of four grapes varieties producing Madeira wines. *Analytica Chimica Acta*. Editorial Elsevier. Disponible en línea en: www.sciencedirect.com. Revisado el 21 de Noviembre del 2013.
19. CAMPO, E.; CACHO, J. y FERREIRA, V. 2007. Solid phase extraction, multidimensional gas chromatography mass spectrometry determination of four novel aroma powerful ethyl esters assessment of their occurrence and importance in

- wine and other alcoholic beverages. Laboratorio de análisis del sabor y enología. Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencia – Universidad de Zaragoza - España. *Journal of Chromatography Analysis*. 12: 84 – 93.
20. CARBONELL, P. y MARTÍNEZ, J.C. 2012. Estructura y composición de la uva y su contribución al vino. Instituto de Ciencias de la vid y del vino (ICVV) Universidad de La Rioja – España. Disponible en: <http://www.acenologia.com/cienciaytecnologia/estruct.htm>. Consultado el 12 de Marzo del 2014.
 21. CARRAU, F., MEDINA, K.; BOIDO, E.; FARINA, L.; GAGGERO, C.; DELLACASSA, E.; VERSINI, G. y HENSCHKE, P. 2005. Nuevo origen de la síntesis de monoterpenos por levaduras vínicas de *Saccharomyces cerevisiae*. *Revista Enología* N°11 Año II Diciembre – Enero del 2005. Departamento de Ciencia y Tecnología de Alimentos. Facultad de Química, Universidad de la República. Montevideo – Uruguay.
 22. CATANIA, C. y AVAGNINA, S.; 2007. Los aromas responsables de la tipicidad y de la vinosidad. INTA. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. Argentina.
 23. CHOQUER, M.; FOURNIER, E.; KUNZ C.; LEVIS, C.; PRADIER, J.M.; SIMON, A. y VIAUD M. 2007. *Botrytis cinerea* virulence factors: new insights into a necrotrophic and polyphageous pathogen. *Fems Microbiological* 277. 1-10. *Review Técnicas para el control de Botrytis*.
 24. CITE VID. 2004. La Uva y el Pisco. Centro de Innovación Tecnológica Vitivinícola. Editorial PNUD Programa de la Naciones Unidas para el Desarrollo. Lima - Perú.
 25. CONCEJERO-PARDOS, B.; HERNANDEZ-ORTE, P. y FERREIRA, V. 2010. Estimation of the Aroma Potential of Grapes. Laboratory for Flavour Analysis and Enology, Department of Analytical Chemistry, Science Faculty, University of Zaragoza, Zaragoza, Spain.

26. CONDE, C.; SILVA, P.; FONTES, N.; DIAS, A.C.P.; TAVARES, R.M. y SOUSA, M.J. 2007. Biochemical Changes throughout Grape Berry Development and Fruit and Wine Quality. *Food Chemistry*. 1. 1-22.
27. CONDE, J.; RODRÍGUEZ, J.; CABRERA, H.; PÉREZ, S.; PÉREZ, J. P.; FERREIRA, V. y CACHO, J. 2007. Determinación de precursores de aroma en uvas de las variedades blancas Gual, Malvasía y Verdello. *Jornadas Técnicas Vitivinícolas Canarias*. Dpto. de Química Analítica. Universidad de Zaragoza – Zaragoza – España.
28. CONSEJO REGULADOR DEL PISCO (2012) Catálogo ampelográfico de variedades de uvas pisqueras. *AL INVEST IV Región Andina*. Editorial InPlus. Lima – Perú. 10-11, 18-19.
29. CONSEJO REGULADOR DENOMINACIÓN DE ORIGEN PISCO (2011) Reglamento de la Denominación de Origen del Pisco. Lima – Perú.
30. DE PIÉROLA, C. 2011. *ANUARIO DEL PISCO 2011*. Guía con toda la información y actualidad del pisco. Fondo Editorial de Guía de Barricas. Lima – Perú.
31. DEL POZO, M. 2011. Descifrando las claves químicas que explican el aroma del vino *Acenología 2011 - Revista de enología científica y profesional – Asociación Catalana De Enología – España*. Revisado el 7 de Enero del 2014.
32. DIÉGUEZ, S.; PEÑA, M. y GOMEZ, E. 2003. Approaches to spirit aroma: contribution of some aromatic compounds to the primary aroma in samples of orujo spirits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.
33. DIRECTORIO DE PRODUCTORES DE PISCO. 2008. Viceministerio de Industria y Comercio Interno. Editorial del ministerio de la Producción. Lima – Perú.

34. DOMENECH, A. 2006. Influencia de la maderación de orujos y corte de cabeza en el contenido de terpenos en piscos de la variedad Italia. Tesis para optar el título de Ingeniero en Industrias Alimentarias. Universidad Nacional Agraria La Molina. Lima, Perú. 190p.
35. ESCORIAZA, G.; SANSBERRO, P.; GARCÍA-LAMPASONA, S.; GATICA, M.; BOTTINI, R. Y PICCOLI, P. (2013) *In vitro* cultures of *Vitis vinifera* L. cv. Chardonnay synthesize the phytoalexin nerolidol upon infection by *Phaeoacremonium parasiticum*.
36. DU PLESSIS C. S. 1975. Des substances dues à la fermentation et leur influence sur laqualité du vin. Sustancia derivadas de la fermentación y su influencia en la calidad del vino. IV Simposium Internacional de Enología, Valencia – España.
37. FLANZY, C. 2000. Enología: fundamentos científicos y tecnológicos. Artículo. Vinificación en tinto. Editores: Mundi Prensa Libros. Madrid Vicente, Ediciones – España. 23 (2). 245-273.
38. GOBIERNO REGIONAL DE LIMA. 2011. Disponible en: www.regionlima.gob.pe/. Consultado el 20 de Julio del 2013.
39. GOLDNER, M. 2008. Caracterización sensorial y fisicoquímica de vinos Chardonnay y Malbec de distintas regiones vitivinícolas argentinas. Universidad de Buenos Aires - Facultad de Farmacia y Bioquímica - Laboratorio de Análisis Sensorial - Facultad de Ciencias Agrarias - Pontificia Universidad Católica Argentina – Argentina.
40. GUNATA, Y.; BAYONOVE, C.; BAUMES, R. y CORDONNIER, C. 1985. The aroma of grapes. Extraction and determination of free and glycosidically bound fractions of some grape aroma components. *Journal Chromatography*. 331, 85-90.

41. GUYMON. 1974. Chemical aspects of distilling wines into brandies. Universidad de Davis – California – Estados Unidos de Norteamérica. *Advances in Chemistry. Chemistry of Winemaking*. Libro en PDF. Disponible en: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ba-1974-0137.ch011>. Revisado el 13 de Junio del 2013.
42. GUYMON Y CROWELL. 1969. Gas chromatographic determination of ethyl esters of fatty acids in brandy or wine distillates. *American Journal Enology and Viticulture*. 20 (3), 76-85.
43. HATTA, B. 2004. Influencia de la fermentación con orujos en los componentes volátiles del pisco de uva Italia (*Vitis vinífera L. variedad Italia*). Tesis para optar el grado de Magister Scientiae Tecnología de Alimentos. Escuela de Postgrado. Universidad Nacional Agraria La Molina – Lima – Perú.
44. HAJŠLOVÁ, J. y CAJKA, T. 2007. Gas chromatography – Mass spectrometry (GC – MS) Facultad de Bioquímica y Tecnología Alimentaria. República Checa.
45. HERRAIZ, M.; REGLERO, G.; HERRAIZ, T. y LOYOLA, E.; 1990. Analysis of wine distillates made from Muscat grapes (Pisco) by multidimensional gas chromatography and mass spectrometry. *Journal Agricultural and Food Chemistry*. 38. 1540 – 1543.
46. HIDALGO, J. 2011. *La Calidad del Vino desde el Viñedo*. Editorial Mundi Prensa – 2006. Madrid. Madrid – España.
47. HUERTAS, L. 2004. Historia de la producción de vinos y piscos en el Perú. Versión virtual de la Revista *Universum*. 19 (2). 44 - 61, Disponible en: http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-23762004000200004. Revisado el 3 de Octubre del 2013.

48. HIDALGO, J. 2011. Tratado de Enología I. Versión PDF. Disponible en: http://books.google.es/books?id=4nLPy0y80OIC&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false. Revisado el 12 de Enero del 2014.
49. INDECOPI. 2003. NTP 210.001:2003. Bebidas Alcohólicas. Extracción de muestras
50. JIAN, W.; FAN, W.; XU, Y.; ZHAO, G.; LI, J. y YU, Y. 2007. Analysis of free terpenoids in four *Vitis vinifera* varieties using solvent assisted flavor evaporation and gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Food Science*. 68 (4). 125-157.
51. KATAOKA, H. 2004. Recent advances in solid phase microextraction and related techniques for pharmaceutical and biomedical analysis. School of Pharmacy, Shujitsu University, Nishigawara – Okayama – Japón. Julio 2005.
52. LAFONT, F. 2010. Microextracción en fase sólida. Aplicaciones en el análisis de residuos de pesticidas. SCAI – Unidad de Espectrometría de Masas y Cromatografía. Universidad de Córdoba. Córdoba – Argentina.
53. LI, H.; TAO, Y. S.; WANG, H. y ZHANG, L. 2007. Odorantes principales de vinos Chardonnay blancos secos de la region de Changli (China). Springer Verlag 2007. *European Food Research Technology*. 227: 287-292.
54. MARAIS, J. 1983. Terpenes in the Aroma of Grapes and Wine: A review. *South African Journal of Enology and Viticulture*. 4 (2). 49-60.
55. MARTIN, D.; CHIANG, A.; LUND, S. y BOHLMANN, J. 2012. Biosynthesis of wine aroma: Transcript profiles of hydroxymethylbutenyl diphosphate reductase, geranyl diphosphate synthase, and linalool/nerolidol synthase parallel monoterpene

glycoside accumulation in Gewürztraminer grapes. *Planta. An international Journal of Plant Biology* Pp. 45 – 48.

56. MARTIN D.M., AUBOURG S., SCHOUWEY M.B., DAVIET L., SCHALK M., TOUB O., LUND S.T., Y BOHLMANN J. 2010. Functional annotation, genome organization and phylogeny of the grapevine (*Vitis vinifera*) terpene synthase gene family based on genome assembly, DNA cloning, and enzyme assays. *BMC Plant Biol.* 10:226-226.
57. MARTÍNEZ, C. 2006. Estudio de parámetros alternativos como indicadores del envejecimiento y de la calidad del brandy de Jerez. Tesis doctoral. Universidad de Cádiz. Cádiz – España.
58. MATEO, J. y JIMENEZ, M. 2000. Monoterpenes in grape juice and wines. Departamento de Microbiología y Ecología. Universidad de Valencia, Valencia – España.
59. MILICEVIC, B.; BANOVIC, M.; KOVACEVIC-GANIC, K.; GRACIN, L. 2002. Impact of grape varieties on wine distillates flavour. Facultad de Tecnología Alimentaria y Biotecnología. Junio 2002 - Universidad de Zagreb - Zagreb – Croacia.
60. MONASTERIO, L. 2010. Pisco, bebida emblemática del Perú. Ponencia ESAN. Documento en Power Point. Dispuesto en PDF. Disponible en: <http://cde.esan.edu.pe/comunidadreela/wpcontent/uploads/2010/11/PresentacionLirysMonasterio.pdf>. Revisado el 10 de Mayo del 2013.
61. NAVAS, P. 2010. Caracterización fisicoquímica del aceite de semillas de uva extraído con solvente en frío. *Revista de la Facultad Agronómica. Instituto de Química y Tecnología. Facultad de Agronomía. Universidad Central de Venezuela. Maracay – Venezuela.* 27: 270-288.

62. NAZRALA, J. 2008. Parámetros a evaluar para determinar el momento oportuno de cosecha. Facultad de Ciencias Agrarias. Universidad Nacional de Cuyo. Mendoza – Argentina.
63. NIST CHEMISTRY WEB BOOK. 2013. Base de datos especializada en compuestos químicos. Disponible en: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Consultado el 22 de Enero del 2013.
64. OPHARDT, C. 2003. Elmhurst College's Virtual ChemBook. Disponible en: <http://www.elmhurst.edu/~chm/demos/index.html>. Consultado el 2 de Setiembre del 2014.
65. ORRIOLS, I.; FERNANDEZ, H.; BARTOLOME, J.L. 2010. Influencia de diferentes levaduras y de las temperaturas de fermentación en la calidad y formación de sustancias volátiles en la vinificación de la variedad Godello. Estación de Viticultura y Enología de Galicia. Consellería de Agricultura - Xunta de Galicia – España.
66. PALMA, J. 2011. Pisco: el aguardiente de uva del Perú. Agenda Química Virtual. Departamento de química. Universidad Nacional Agraria La Molina. Lima – Perú. <http://agendaquimica.blogspot.com/2011/02/pisco-el-aguardiente-de-uva-del-peru.html>
67. PALMA, J. 2010. El pisco: perspectivas para la investigación. Ponencia otorgada en el XLI Aniversario de la Facultad de Industrias Alimentarias de la Universidad Nacional Agraria La Molina. Mayo del 2010. Lima – Perú
68. PASTORINO, L. 2009. El pisco es del Perú. Artículo: Levaduras involucradas en el pisco. Revista virtual. Disponible en: <http://www.elpiscoesdelperu.com/> Revisado el 20 de Mayo del 2013.

69. PAWLISZYN, J. 2002. Sampling and Sample Preparation for Field and Laboratory. ELSEVIER INSIGHTS. 37. 120-132.
70. PAWLISZYN, J. 2000. Theory of Solid-Phase Microextraction. Journal of Chromatographic Science. 38. 67 – 72.
71. PAWLISZYN, J. 1990. Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Fused Silica Optical Fibers. Analytic Chemistry. 62 (1). 2145-2148
72. PEDERSEN, S.; CAPONE, D.; SKOROUMOUNIS, G.; POLLNITZ, A. y SEFTON, M. 2003. Cuantitative analysis of geraniol, nerol, linalol, and alpha-terpineol in wine. Springer Verlag. 2003. Bioanalytical Chemistry (2003) 375: 517-522.
73. PENTA MANUFACTURATING COMPANY. 2013. Base de datos de compuestos químicos. Revisado el 5 de Octubre del 2014. Disponible en: <http://www.pentamfg.com/>
74. PEÑA Y LILLO, M.; LATRILLE, E.; CASAUBON, G.; AGOSIN, E.; BORDEAU, E. Y MARTIN, N. 2005. Comparison between odour and aroma profiles of Chilean pisco spirit. Unidad de Calidad y preferencia de Alimentos – ELSEVIER. Disponible en: www.sciencedirect.com. Revisado el 15 de Marzo del 2013.
75. PERESTRELO, R.; FERNANDES, A.; ALBUQUERQUE, F.; MARQUES, J.C. y CAMARA, J.S. 2005. Caracterización analítica del aroma del vino Tinta Negra Mole: Identificación de los principales compuestos odorantes. Madeira Chemistry Research Center. Portugal. Elsevier. Analytica Chimica Acta 563 (2006). 154 – 164.
76. PEREZ, M.; RAMÍREZ, C. 2012. Determinación por GC – MS de compuestos volátiles de piscos peruanos aislados por HS – SPME. Tesis para optar el título de

Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.

77. PIÑERO, Z. 2005. Desarrollo de nuevos métodos de extracción para el análisis de compuestos de interés enológico. Tesis para optar al grado de Doctora en Ciencias Químicas – Universidad de Cádiz. Campus Puerto Real. Cádiz – España. Publicada el 13 de Junio del 2005. Revisado el 2 de Febrero del 2014.
78. POPESCU, R. COSTINEL, D.; IONETE, R.E. 2011. Comparing Different Methods of Volatile Compounds Determination in Wine by GC/MS. Boletín de la Universidad de Ciencias Agrícolas. Disponible en: journals.usamvcluj.ro. Rumania. Revisado el 15 de Agosto 2013.
79. RESTEK 2002. Analyzing Alcoholic Beverages by Gas Chromatography. Technical Guide. Disponible en: www.restek.com. Consultado el 20 de Abril del 2013.
80. RODRIGUEZ, R. 2008. Elaboración artesana de aguardiente de sidra. I. Sistemas de destilación. Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria. Tecnología Agroalimentaria Nº 5. pp. 32-36.
81. ROMERO, M.P.; CASP, A. y CARRASCO, J. M. 1986. Determinación de componentes volátiles en vinos. Departamento de Tecnología de Alimentos – Departamento de Biotecnología. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos. Camino de Vera. Valencia – España. Revista Agroquímica Tecnológica de Alimentos. 26 (3), 198-206.
82. SALAZAR, I. 2011. Ácidos mayoritarios del vino: Características y evolución. Consultado el 10 de Abril del 2014. Disponible en: www.cuinare.com
83. SANCHEZ - PALOMO, E.; DIAZ-MAROTO, M.; PEREZ COELLO, M. 2005. Rapid determination of volatile compounds in grapes by HS-SPME coupled with

GC-MS. Área de Tecnología de alimentos. Facultad de ciencia químicas. Ciudad Real – España. Disponible en: www.sciencedirect.com

84. SANTA CRUZ, J. 2012. El despertar de los vinos peruanos. Disponible en: www.gastronomiaalternativa.com/ga-23_43-el-depertar-de-los-vinos-peruano.html. Revisado el 5 de Marzo del 2014.
85. SCHULER, J. 2013. EL PISCO. Clases otorgadas en el Instituto del Vino y el Pisco IDVIP de la Universidad San Martin de Porres. Documento PDF. Mayo 2013.
86. SESHATA, S. 2014. Las Propiedades Medicinales de los Terpenos y de los Terpenoides Disponible en: <http://sensiseeds.com/es/blog/las-propiedades-medicinales-de-los-terpenos-y-de-los-terpenoides/> Revisado el 2 de Setiembre del 2014.
87. SHIREY, R. y SIDISKY, L. 2008. Analysis of flavors and off flavors in foods and beverages using SPME. Análisis de sabores y *off-flavors* en alimentos y bebidas usando SPME. Documento en PDF. Patterson – Estados Unidos.
88. SIGMA - ALDRICH. 2009. SPME: a faster, simpler sample prep technology. SPME for food and beverage applications. ISO 9001 REGISTERED. Documento en PDF. Estados Unidos.
89. STASHENKO, E.; MARTINEZ, J. 2011. Algunos consejos útiles para el análisis cromatográfico de compuestos orgánicos volátiles. Centro de Investigación de Excelencia CENIVAM – Colombia. Revista Scientia Chromatographica 2011. 3 (1). 199 – 221.
90. SUÁREZ, J. 2002. Impacto de levaduras y bacterias en los aromas vínicos y fermentativos. Ponencias CS 2002. Ingenieros Agrónomos. Universidad Politécnica de Madrid – Madrid – España.

91. SUPELCO. 2010. Solid Phase Microextraction: Theory and optimization of conditions. Boletín SUPELCO. Número 923. Documento en PDF. Disponible en: <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/catalog-request.html>
92. SUPELCO – SIGMA ALDRICH 2009. SPME Applications Guide. Boletín SUPELCO. Número 925 B. Sigma Aldrich Co. Documento en PDF.
93. SUPELCO 2010. Characterization of beer samples using SPME / capillary gc analysis. Research Institute of Viticulture & Enology. SUPELCO Hungría. Documento en PDF.
94. TECNICOAGRÍCOLA – ESPAÑA. 2012. Morfología de la Vid. Disponible en: www.tecnicoagricola.es/morfologia-de-la-vid/. Publicado el 6 diciembre, 2013. Revisado el 10 de enero del 2014.
95. THE METABOLOMICS INNOVATION CENTRE (TMIC). 2011. Yeast Metabolome Database: 2011 The Metabolomics Innovation Centre - Genome Alberta, Genome British Columbia, and Genome Canada- Canadá.
96. TORO, N.; SUÁREZ, L. 2012. Obtención y caracterización del aceite de las semillas de *Vitis labrusca* L. (uva Isabela) y evaluación de su actividad antioxidante. Trabajo de grado para optar al título de Químico industrial. Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnología. Escuela Química. Pereira – Colombia.
97. TORRENS, J. RIU AUMATELL, M., LÓPEZ-TAMAMES, E. y BUXANDERAS, S. 2004. Volatile compounds of red and white wines by headspace-Solid-Phase Microextraction using different fibers. Journal of Chromatographic Science. Facultad de Química. Universidad de Barcelona – España.

98. UTSUNOMIYA, H. 1999. Alcohols, esters, analysis of free fatty acids, higher alcohols and fatty acids esters in sake by headspace-SPME in Sake. *Nippon Jozo Kyokaiishi*. 94(3), 252-257. Tokyo – Japón.
99. VARELA, C.; SIEBERT, T.; COZZOLINO, D.; ROSE, L.; MCLEAN, H. y HENSCHKE, P.A. 2009. Discovering a chemical basis for differentiating wines made by fermentation with “wild” indigenous and inoculated yeasts: role of yeast volatile compounds. The Australian Wine Research Institute. *Australian Journal of Grape and Wine Research*. 15 (2). 238 – 248.
100. VAS, G. y VÉKEY, K. 2004. Solid-Phase Microextraction: a powerful simple preparation tool prior to mass spectrometric analysis. *Journal of Mass Spectrometry* 2004. 39 (2). 233 – 254.
101. VASQUEZ, A. M. y VILLÉN, J. 1991. Influencia de algunos factores en la composición aromática del vino blanco. La Mancha – Castilla – España. Versión PDF. Disponible en: <http://www.uclm.es/ab/educacion/ensayos/.pdf>. Revisado el 3 de Setiembre del 2014.
102. VEVERKA, L.; JELINKOVA, M.; HRON, K.; BALIK, J.; STAVEK, J. y BARTAK, P. 2012. Chemical markers in the aroma of South Moravian Red Wine Distillates. *Czech Journal Food Science* – 30 (4). 369 – 376. República Checa.
103. WARDENCKI, W.; SOWINSKY, P. y CURYLO, J. 2003. Evaluation of headspace solid-phase microextraction for the analysis of volatile carbonyl compounds in spirits and alcoholic beverages. *Journal of Chromatography A*, Vol. 984 (2003) Pp. 89 – 96.
104. WONG, J. 2013. Las uvas de la vida. Entrevista a José Moquillaza. *Revista Velaverde* - 20 de Setiembre del 2013. Revisado el 15 de Noviembre del 2013. Lima – Perú.

105. ZHANG, X.; PAWLISZYN, J. 1993. Profile of volatile compounds in 11 Brandies by Headspace Solid-Phase Microextraction followed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of Food Science*. 74 (2). 112-134.

ANEXO 1:

RESULTADOS

Y CROMATOGRAMAS

POR BODEGA

PISCO CALDERÓN

ITALIA	
Compuestos identificados	mg/L etanol
Ethyl Caprylate	410
Ethyl Caprate	260
Ethyl Caproate	150
L-limonene	40
Linalool	250
O-cymene	350
Nerol	50
Mycenol	70

QUEBRANTA	
Compuestos identificados	mg/L etanol
Ethyl Caprylate	110
Ethyl Caprate	120
Ethyl Caproate	60
L-limonene	30
Phenyl Ethyl Alcohol	180

PISCO LA HUACA

ITALIA	
Compuestos identificados	mg/L etanol
Ethyl caprylate	100
Ethyl caprate	140
Ethyl caproate	120
L-limonene	250
Linalool	470
O-cymene	80
Nerol	70
Gamma-terpinene	70
Nerolidol	230
Myrcenol	90

QUEBRANTA	
Compuestos identificados	mg/L etanol
Ethyl caprylate	1070
Ethyl caprate	900
Ethyl caproate	690
L-limonene	120
Phenyl ethyl alcohol	100

PISCO DON AMADEO

ITALIA	
Compuestos identificados	mg/L etanol
Ethyl Caprylate	60
Ethyl Caprate	90
Ethyl Caproate	50
Linalool	250
L-limonene	160
O-cymene	10
Nerol	30
Gamma-terpinene	40
Linalyl anthranilate	100

QUEBRANTA	
Compuestos identificados	mg/L etanol
Ethyl Caprylate	360
Ethyl Caprate	190
Ethyl Caproate	230
L-limonene	30
Phenyl ethyl alcohol	240

PISCO DON AGUIRRE

ITALIA	
Compuestos identificados	mg/L etanol
Ethyl caprylate	190
Ethyl caprate	350
Ethyl caproate	140
L-limonene	210
Linalool	800
O-cymene	160
Nerol	70
Terpineol	280
Linalyl oxide	90

QUEBRANTA	
Compuestos identificados	mg/L etanol
Ethyl caprylate	110
Ethyl caprate	150
Ethyl caproate	120
L-limonene	20
Phenyl ethyl alcohol	220
Phenyl ethyl acetate	100
Alpha ionone	70

PISCO EMPERATRIZ

ITALIA	
Compuestos identificados	mg/L etanol
Ethyl caprylate	720
Ethyl Caprate	490
Ethyl caproate	240
L-limonene	250
Linalool	570
O-cymene	100
Nerol	50

QUEBRANTA	
Compuestos identificados	mg/L etanol
Ethyl caprylate	270
Ethyl caprate	120
Ethyl caproate	230
L-limonene	60
Phenyl ethyl alcohol	280

PISCO SOL RADIANTE

ITALIA	
Compuestos identificados	mg/L etanol
Ethyl caprylate	440
Ethyl caprate	300
Ethyl caproate	300
L-limonene	180
Linalool	190
O-cymene	140
Nerol	60
Nerolidol	130

QUEBRANTA	
Compuestos identificados	mg/L etanol
Ethyl caprylate	380
Ethyl caprate	70
Ethyl caproate	170
L-limonene	130
Phenyl ethyl alcohol	120
Beta pinene	610
Beta myrcene	140
Z,E alpha farnesene	70
Gamma terpinene	2180
Myrcenol	90

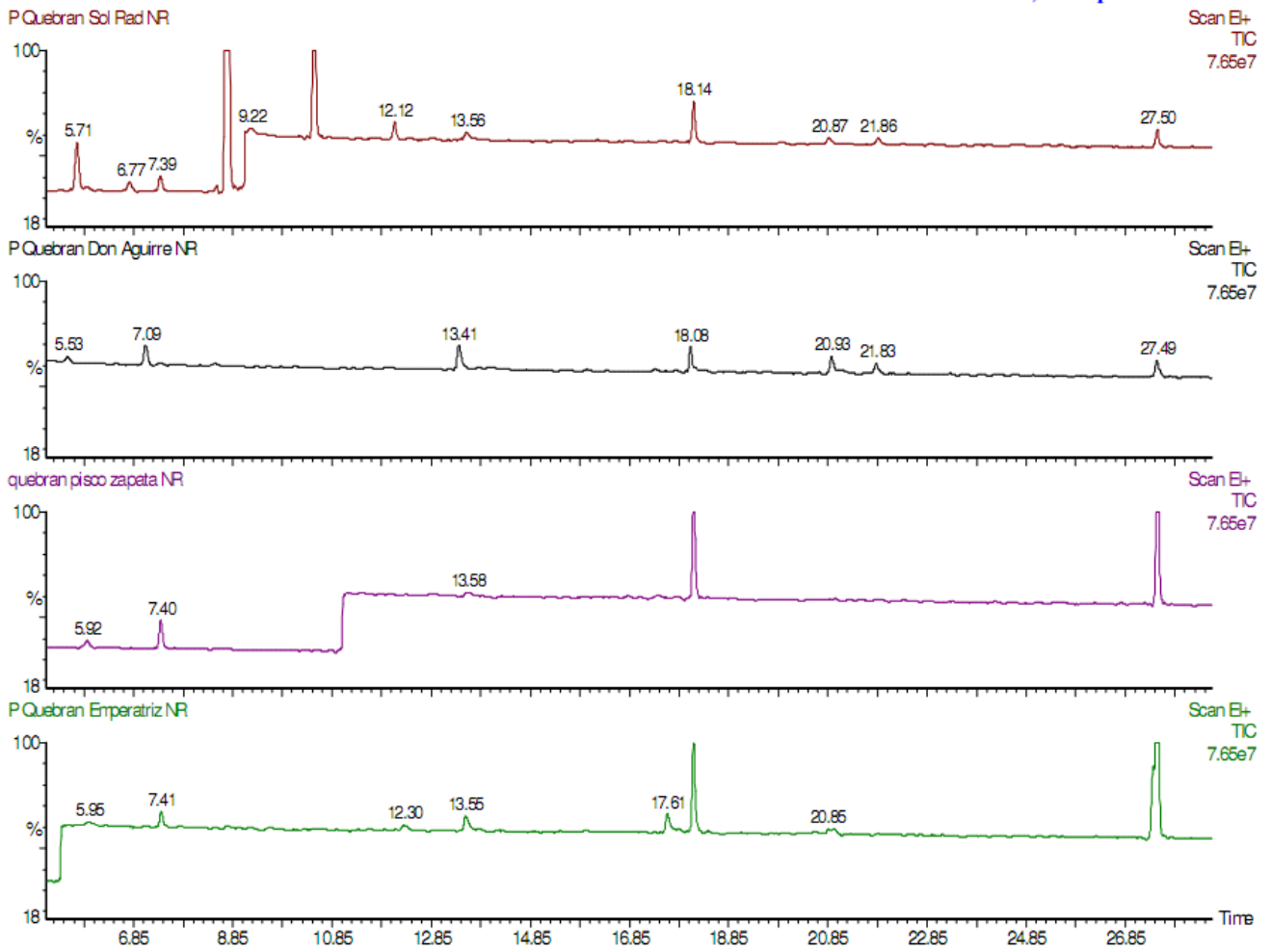
PISCO ZAPATA

ITALIA	
Compuestos identificados	mg/L etanol
Ethyl caprylate	290
Ethyl caprate	330
Ethyl caproate	970
L-limonene	320
Linalool	670
O-cymene	150
Nerol	40
Nerolidol	380

QUEBRANTA	
Compuestos identificados	mg/L etanol
Ethyl caprylate	1040
Ethyl caprate	50
Ethyl caproate	490
L - limonene	270
Phenyl ethyl alcohol	120

PISCOS TIPO QUEBRANTA

, 11-Sep-2013 + 17:25:18

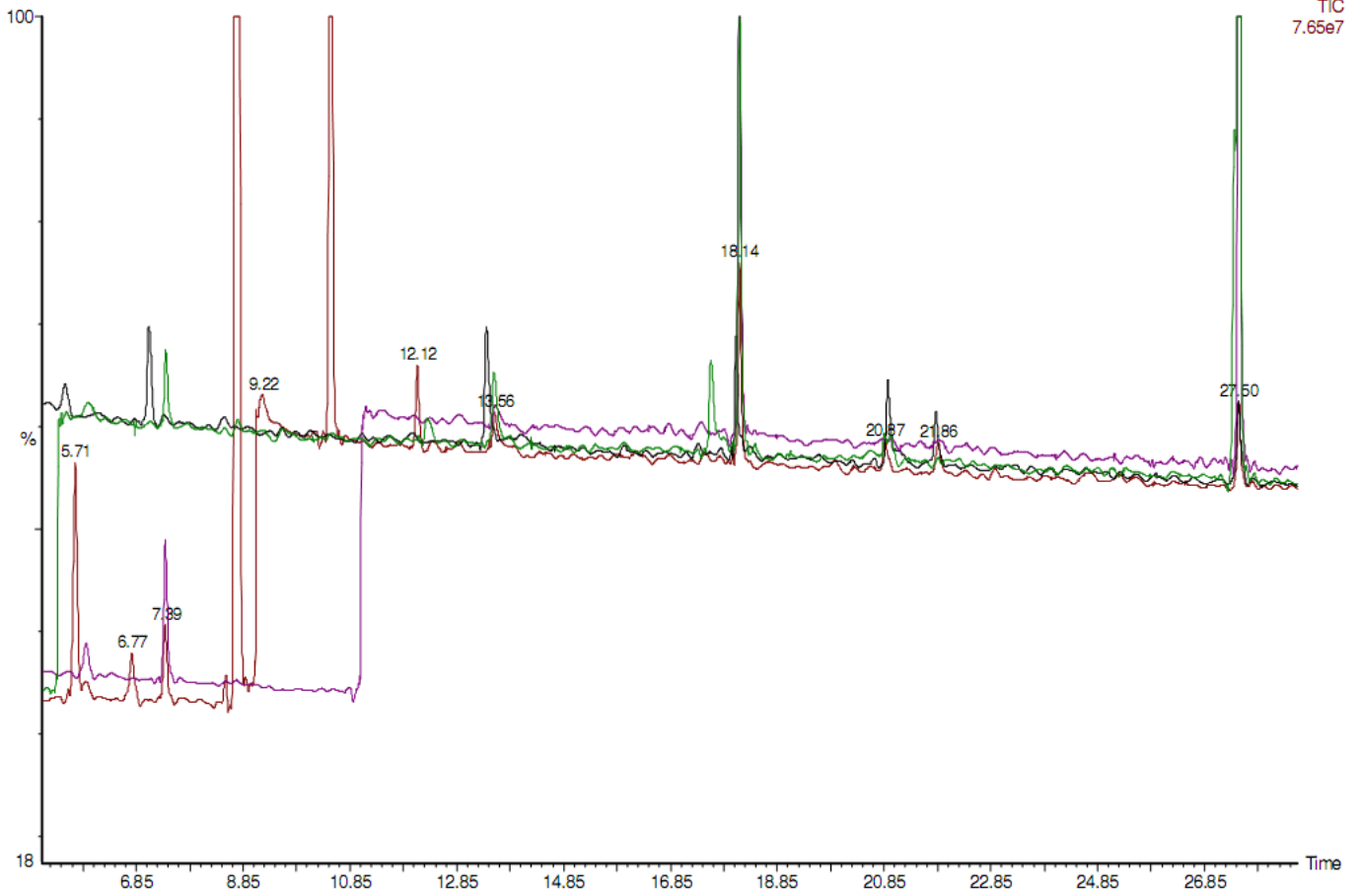


Overlay

, 11-Sep-2013 + 17:25:18

P Quebran Sol Rad NR

Scan EI+
TIC
7.65e7

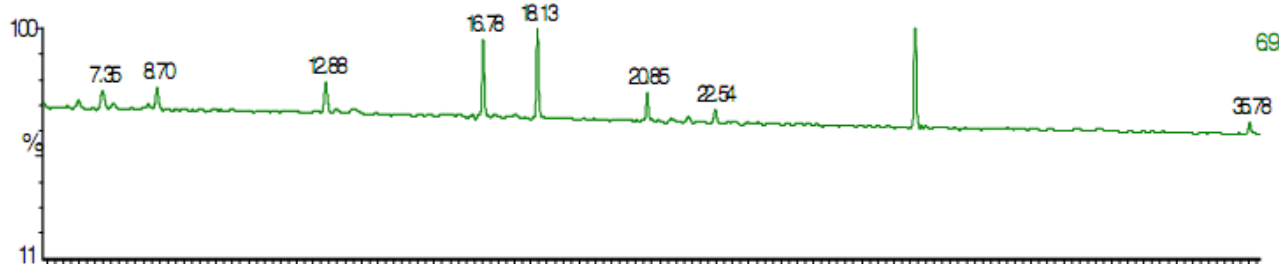


PISCOS TIPO ITALIA

, 11-Sep-2013+14:19:23

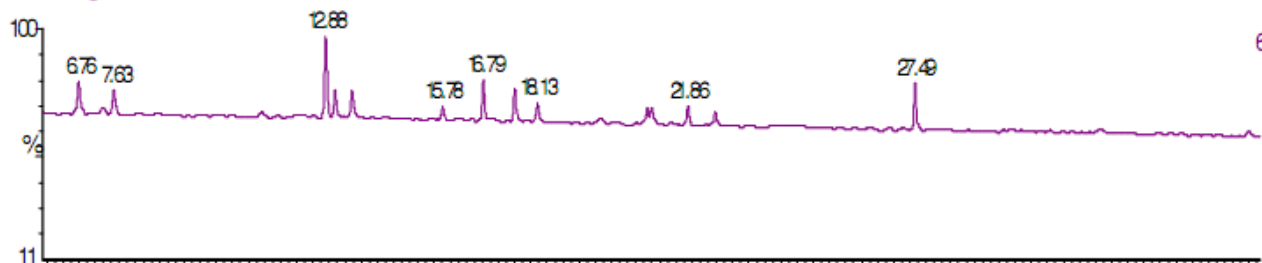
Pila Emperatriz NR

Scan E+
TIC
692e7



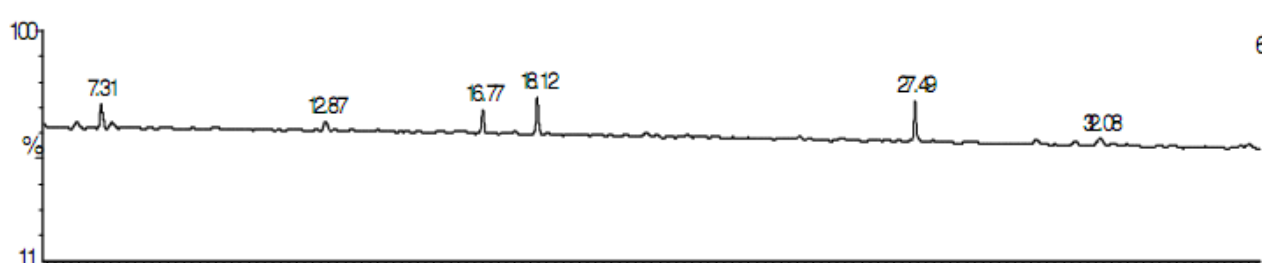
Pila Don Aguirre NR

Scan E+
TIC
692e7



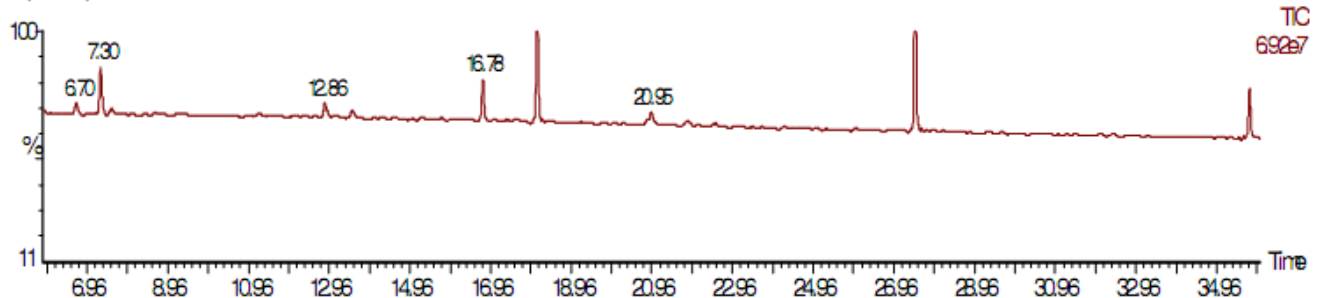
Pisco Italia Sd rad NR

Scan E+
TIC
692e7



Pila pisco zapata NR

Scan E+
TIC
692e7

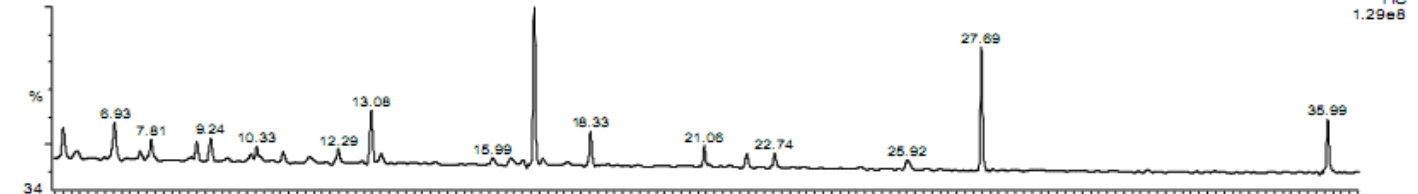


Piscos tipo Quebranta

, 19-Jun-2013 + 15:05:25

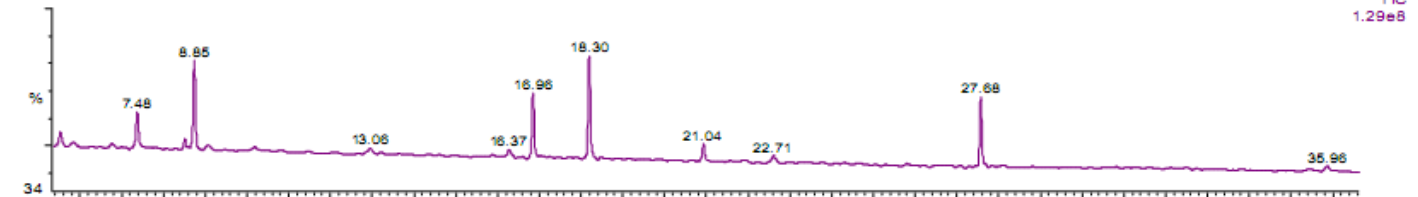
PiDon A CF3591 NR

Scan E1+
TIC
1.29e8



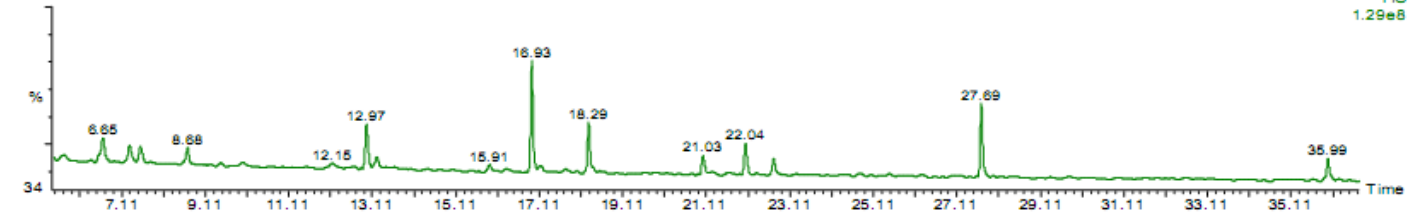
Calderon CF3590-2 NR

Scan E1+
TIC
1.29e8



Pi la husca CF3592 NR

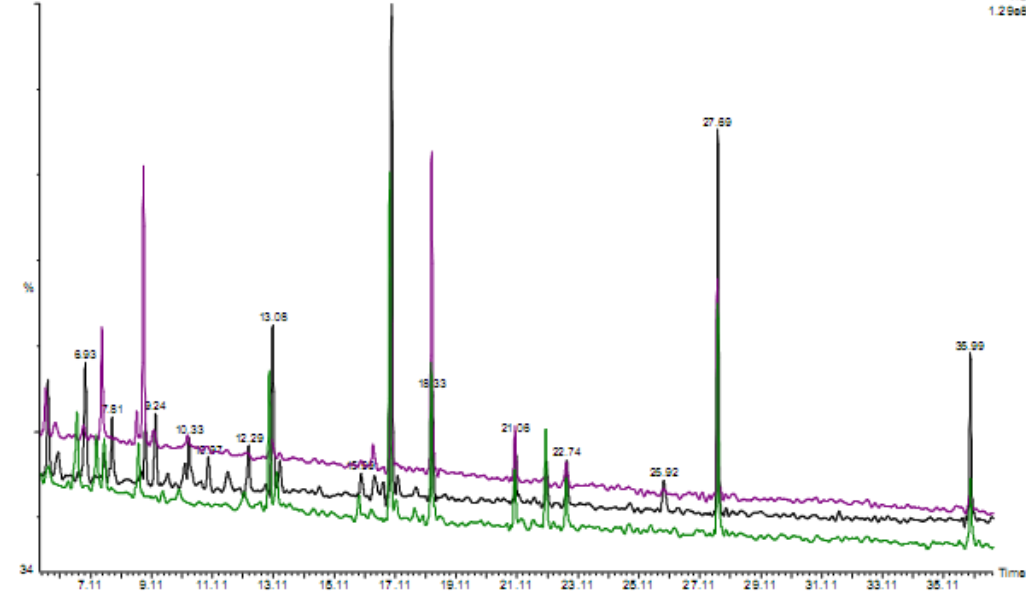
Scan E1+
TIC
1.29e8



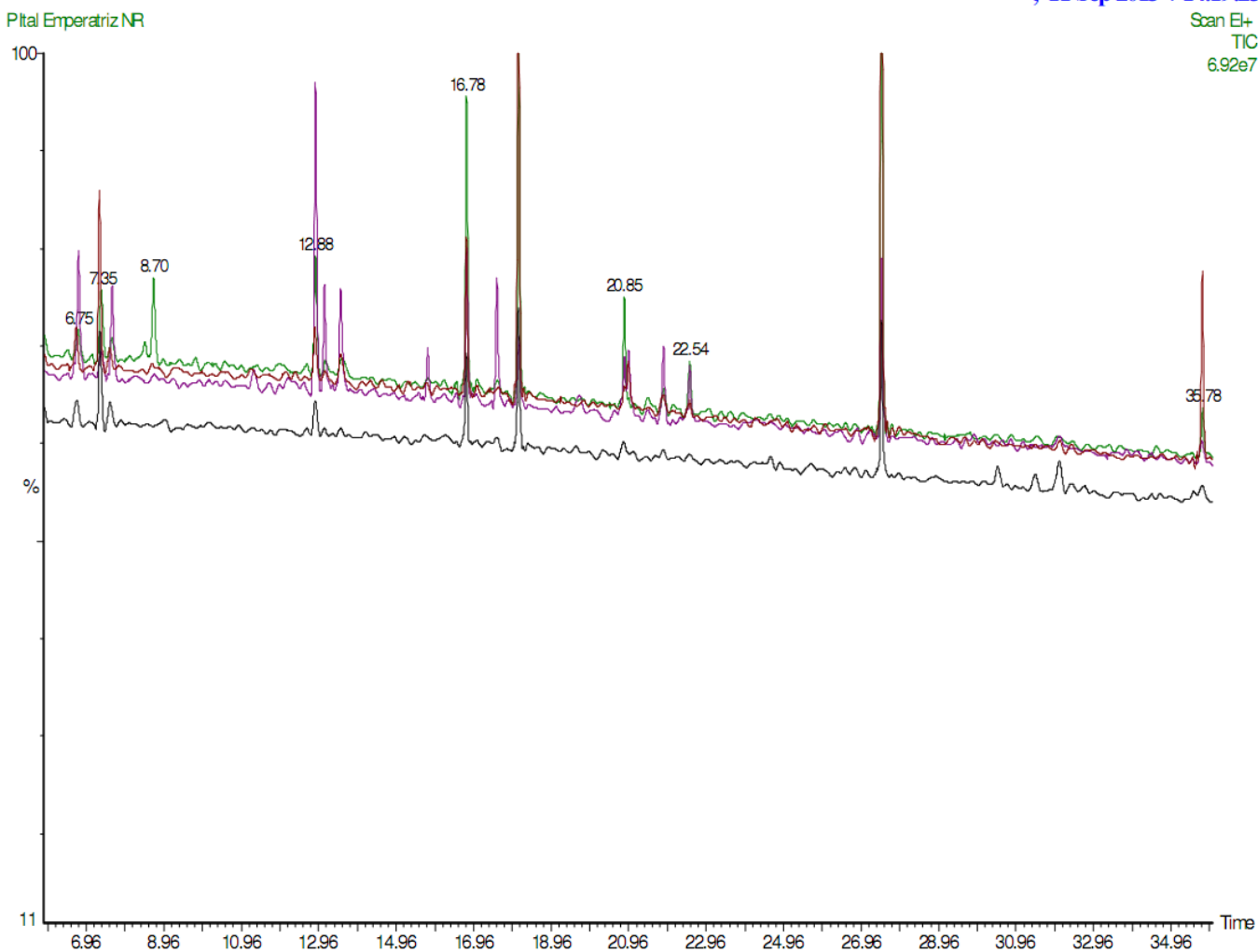
, 19-Jun-2013 + 15:05:25

PiDon A CF3591 NR

Scan E1+
TIC
1.29e8



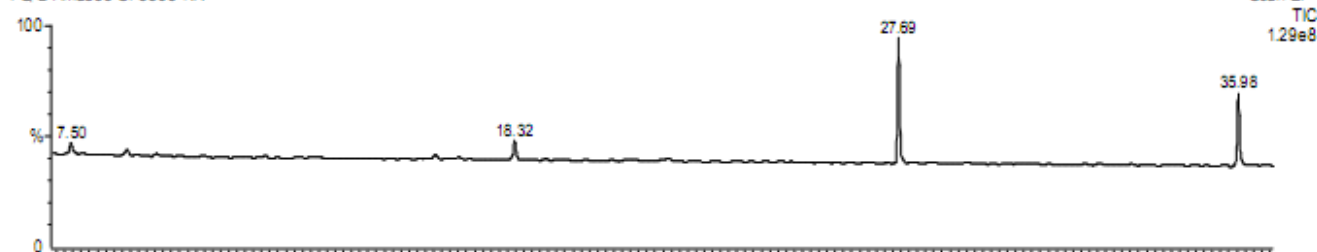
, 11-Sep-2013 + 14:19:23



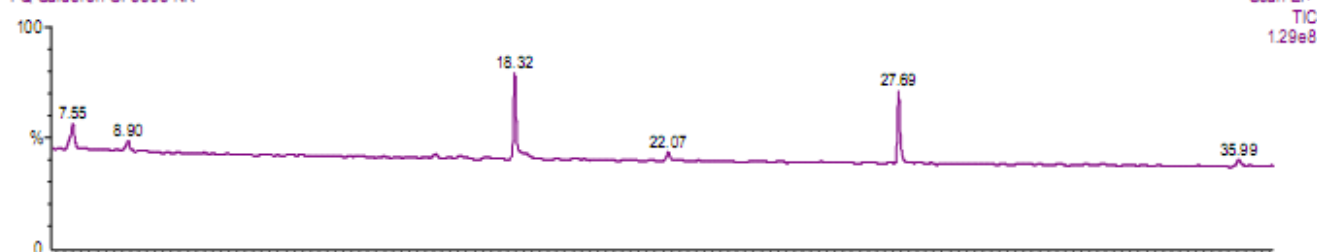
Piscos tipo Italia

, 20-Jun-2013 + 16:03:05

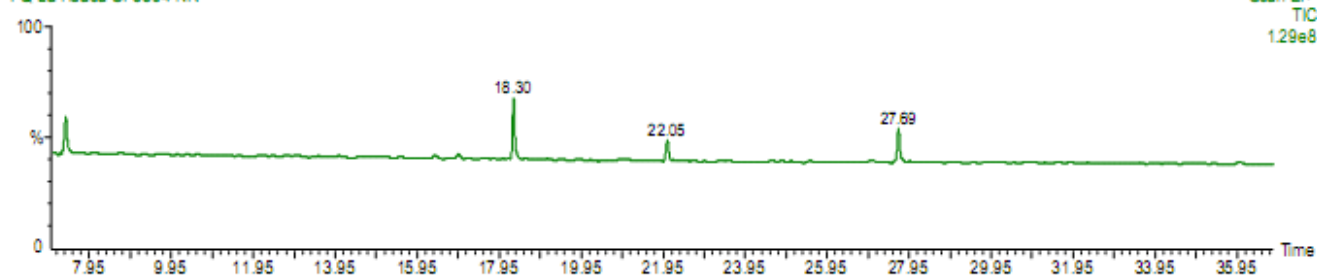
PQ D Amadeo CF3593 NR



PQ Calderon CF3595 NR

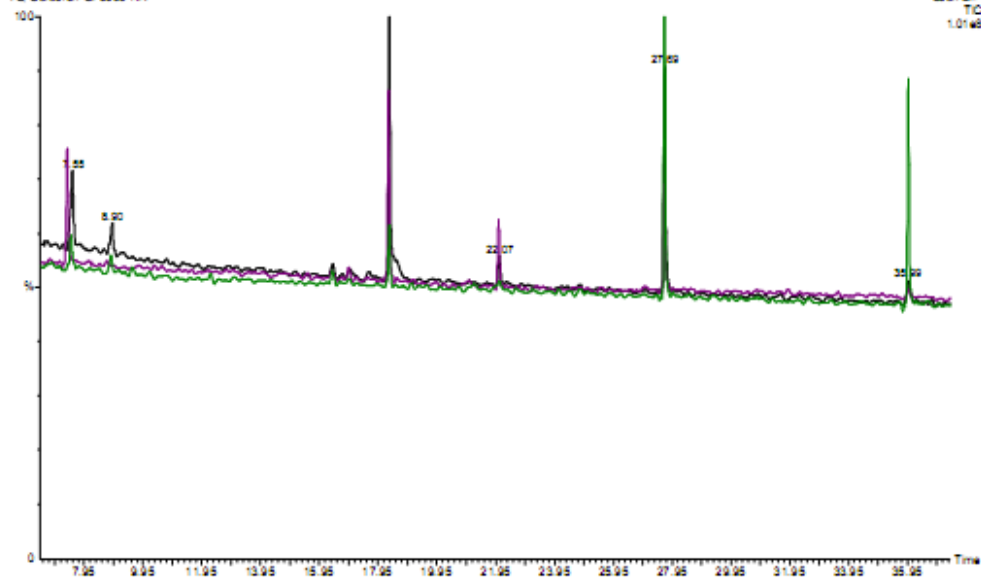


PQ La Huaca CF3594 NR



, 21-Jun-2013 + 10:17:20

PQ Calderon CF3595 NR



ANEXO 2:
REGLAMENTO DE LA
DENOMINACION DE ORIGEN
PISCO

ANEXO 3:
ANÁLISIS ESTADÍSTICO

**ANEXO 3.1 ANALISIS ESTADISTICO DE LOS VOLÁTILES EN
ITALIA Y QUEBRANTA**

Analysis of Variance for Ethyl caprylate - Type III Sums of Squares

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
MAIN EFFECTS					
A:Cepa	3621.43	1	3621.43	12.95	0.0012
B:Hacienda	1.22921E7	6	2.04869E6	7324.21	0.0000
INTERACTIONS					
AB	4.67023E6	6	778371.	2782.74	0.0000
RESIDUAL	7832.0	28	279.714		
TOTAL (CORRECTED)	1.69738E7	41			

All F-ratios are based on the residual mean square error.

The StatAdvisor

The ANOVA table decomposes the variability of Ethyl caprylate into contributions due to various factors. Since Type III sums of squares (the default) have been chosen, the contribution of each factor is measured having removed the effects of all other factors. The P-values test the statistical significance of each of the factors. Since 3 P-values are less than 0.05, these factors have a statistically significant effect on Ethyl caprylate at the 95.0% confidence level.

Table of Least Squares Means for Ethyl caprylate with 95.0% Confidence Intervals

			<i>Std.</i>	<i>Lower</i>	<i>Upper</i>
<i>Level</i>	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>Error</i>	<i>Limit</i>	<i>Limit</i>
GRAND MEAN	42	596.429			
Cepa					
Italia	21	587.143	3.64962	579.667	594.619
Quebranta	21	605.714	3.64962	598.238	613.19
Hacienda					
Calderón	6	260.0	6.82781	246.014	273.986
Don Aguirre	6	150.0	6.82781	136.014	163.986
Don Amadeo	6	210.0	6.82781	196.014	223.986
Emperatriz	6	495.0	6.82781	481.014	508.986
La Huaca	6	835.0	6.82781	821.014	848.986
Sol Radiante	6	410.0	6.82781	396.014	423.986
Zapata	6	1815.0	6.82781	1801.01	1828.99
Cepa by Hacienda					
Italia,Calderón	3	410.0	9.65599	390.221	429.779
Italia,Don Aguirre	3	190.0	9.65599	170.221	209.779
Italia,Don Amadeo	3	60.0	9.65599	40.2206	79.7794
Italia,Emperatriz	3	720.0	9.65599	700.221	739.779
Italia,La Huaca	3	100.0	9.65599	80.2206	119.779
Italia,Sol Radiante	3	440.0	9.65599	420.221	459.779
Italia,Zapata	3	2190.0	9.65599	2170.22	2209.78
Quebranta,Calderón	3	110.0	9.65599	90.2206	129.779
Quebranta,Don Aguirre	3	110.0	9.65599	90.2206	129.779
Quebranta,Don Amadeo	3	360.0	9.65599	340.221	379.779
Quebranta,Emperatriz	3	270.0	9.65599	250.221	289.779
Quebranta,La Huaca	3	1570.0	9.65599	1550.22	1589.78
Quebranta,Sol Radiante	3	380.0	9.65599	360.221	399.779
Quebranta,Zapata	3	1440.0	9.65599	1420.22	1459.78

Multiple Range Tests for Ethyl caprylate by Hacienda

Method: 95.0 percent LSD

<i>Hacienda</i>	<i>Count</i>	<i>LS Mean</i>	<i>LS Sigma</i>	<i>Homogeneous Groups</i>
Don Aguirre	6	150.0	6.82781	X
Don Amadeo	6	210.0	6.82781	X
Calderón	6	260.0	6.82781	X
Sol Radiante	6	410.0	6.82781	X
Emperatriz	6	495.0	6.82781	X
La Huaca	6	835.0	6.82781	X
Zapata	6	1815.0	6.82781	X

<i>Contrast</i>	<i>Sig.</i>	<i>Difference</i>	<i>+/- Limits</i>
Calderón - Don Aguirre	*	110.0	19.7794
Calderón - Don Amadeo	*	50.0	19.7794
Calderón - Emperatriz	*	-235.0	19.7794
Calderón - La Huaca	*	-575.0	19.7794
Calderón - Sol Radiante	*	-150.0	19.7794
Calderón - Zapata	*	-1555.0	19.7794
Don Aguirre - Don Amadeo	*	-60.0	19.7794
Don Aguirre - Emperatriz	*	-345.0	19.7794
Don Aguirre - La Huaca	*	-685.0	19.7794
Don Aguirre - Sol Radiante	*	-260.0	19.7794
Don Aguirre - Zapata	*	-1665.0	19.7794
Don Amadeo - Emperatriz	*	-285.0	19.7794
Don Amadeo - La Huaca	*	-625.0	19.7794
Don Amadeo - Sol Radiante	*	-200.0	19.7794
Don Amadeo - Zapata	*	-1605.0	19.7794
Emperatriz - La Huaca	*	-340.0	19.7794
Emperatriz - Sol Radiante	*	85.0	19.7794
Emperatriz - Zapata	*	-1320.0	19.7794
La Huaca - Sol Radiante	*	425.0	19.7794
La Huaca - Zapata	*	-980.0	19.7794
Sol Radiante - Zapata	*	-1405.0	19.7794

* denotes a statistically significant difference.

Table of Least Squares Means for Ethyl caprylate with 95.0% Confidence Intervals

			<i>Std.</i>	<i>Lower</i>	<i>Upper</i>
<i>Level</i>	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>Error</i>	<i>Limit</i>	<i>Limit</i>
GRAND MEAN	42	596.429			
Cepa					
Italia	21	587.143	3.64962	579.667	594.619
Quebranta	21	605.714	3.64962	598.238	613.19
Hacienda					
Calderón	6	260.0	6.82781	246.014	273.986
Don Aguirre	6	150.0	6.82781	136.014	163.986
Don Amadeo	6	210.0	6.82781	196.014	223.986
Emperatriz	6	495.0	6.82781	481.014	508.986
La Huaca	6	835.0	6.82781	821.014	848.986
Sol Radiante	6	410.0	6.82781	396.014	423.986
Zapata	6	1815.0	6.82781	1801.01	1828.99
Cepa by Hacienda					
Italia,Calderón	3	410.0	9.65599	390.221	429.779
Italia,Don Aguirre	3	190.0	9.65599	170.221	209.779
Italia,Don Amadeo	3	60.0	9.65599	40.2206	79.7794
Italia,Emperatriz	3	720.0	9.65599	700.221	739.779
Italia,La Huaca	3	100.0	9.65599	80.2206	119.779
Italia,Sol Radiante	3	440.0	9.65599	420.221	459.779
Italia,Zapata	3	2190.0	9.65599	2170.22	2209.78
Quebranta,Calderón	3	110.0	9.65599	90.2206	129.779
Quebranta,Don Aguirre	3	110.0	9.65599	90.2206	129.779
Quebranta,Don Amadeo	3	360.0	9.65599	340.221	379.779
Quebranta,Emperatriz	3	270.0	9.65599	250.221	289.779
Quebranta,La Huaca	3	1570.0	9.65599	1550.22	1589.78
Quebranta,Sol Radiante	3	380.0	9.65599	360.221	399.779
Quebranta,Zapata	3	1440.0	9.65599	1420.22	1459.78

The StatAdvisor

This table shows the mean Ethyl caprylate for each level of the factors. It also shows the standard error of each mean, which is a measure of its sampling variability. The rightmost two columns show 95.0% confidence intervals for each of the means. You can display these means and intervals by selecting Means Plot from the list of Graphical Options.

Multiple Range Tests for Ethyl caprylate by Cepa

Method: 95.0 percent LSD

<i>Cepa</i>	<i>Count</i>	<i>LS Mean</i>	<i>LS Sigma</i>	<i>Homogeneous Groups</i>
Italia	21	587.143	3.64962	X
Quebranta	21	605.714	3.64962	X

<i>Contrast</i>	<i>Sig.</i>	<i>Difference</i>	<i>+/- Limits</i>
Italia - Quebranta	*	-18.5714	10.5726

* denotes a statistically significant difference.

The StatAdvisor

This table applies a multiple comparison procedure to determine which means are significantly different from which others. The bottom half of the output shows the estimated difference between each pair of means. An asterisk has been placed next to 1 pair, indicating that this pair shows a statistically significant difference at the 95.0% confidence level. The method currently being used to discriminate among the means is Fisher's least significant difference (LSD) procedure. With this method, there is a 5.0% risk of calling each pair of means significantly different when the actual difference equals 0.

Analysis of Variance for Ethyl caprate - Type III Sums of Squares

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
MAIN EFFECTS					
A:Cepa	2.93357E6	1	2.93357E6	915.92	0.0000
B:Hacienda	2.24463E7	6	3.74105E6	1168.04	0.0000
INTERACTIONS					
AB	2.37055E7	6	3.95092E6	1233.56	0.0000
RESIDUAL	89680.0	28	3202.86		
TOTAL (CORRECTED)	4.91751E7	41			

All F-ratios are based on the residual mean square error.

The StatAdvisor

The ANOVA table decomposes the variability of Ethyl caprate into contributions due to various factors. Since Type III sums of squares (the default) have been chosen, the contribution of each factor is measured having removed the effects of all other factors. The P-values test the statistical significance of each of the factors. Since 3 P-values are less than 0.05, these factors have a statistically significant effect on Ethyl caprate at the 95.0% confidence level.

Table of Least Squares Means for Ethyl caprate with 95.0% Confidence Intervals

			<i>Std.</i>	<i>Lower</i>	<i>Upper</i>
<i>Level</i>	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>Error</i>	<i>Limit</i>	<i>Limit</i>
GRAND MEAN	42	780.0			
Cepa					
Italia	21	1044.29	12.3498	1018.99	1069.58
Quebranta	21	515.714	12.3498	490.417	541.012
Hacienda					
Calderón	6	190.0	23.1043	142.673	237.327
Don Aguirre	6	250.0	23.1043	202.673	297.327
Don Amadeo	6	990.0	23.1043	942.673	1037.33
Emperatriz	6	1865.0	23.1043	1817.67	1912.33
La Huaca	6	115.0	23.1043	67.6729	162.327
Sol Radiante	6	210.0	23.1043	162.673	257.327
Zapata	6	1840.0	23.1043	1792.67	1887.33
Cepa by Hacienda					
Italia,Calderón	3	260.0	32.6744	193.069	326.931
Italia,Don Aguirre	3	350.0	32.6744	283.069	416.931
Italia,Don Amadeo	3	90.0	32.6744	23.0693	156.931
Italia,Emperatriz	3	2490.0	32.6744	2423.07	2556.93
Italia,La Huaca	3	140.0	32.6744	73.0693	206.931

Italia,Sol Radiante	3	350.0	32.6744	283.069	416.931
Italia,Zapata	3	3630.0	32.6744	3563.07	3696.93
Quebranta,Calderón	3	120.0	32.6744	53.0693	186.931
Quebranta,Don Aguirre	3	150.0	32.6744	83.0693	216.931
Quebranta,Don Amadeo	3	1890.0	32.6744	1823.07	1956.93
Quebranta,Emperatriz	3	1240.0	32.6744	1173.07	1306.93
Quebranta,La Huaca	3	90.0	32.6744	23.0693	156.931
Quebranta,Sol Radiante	3	70.0	32.6744	3.06931	136.931
Quebranta,Zapata	3	50.0	32.6744	-16.9307	116.931

The StatAdvisor

This table shows the mean Ethyl caprate for each level of the factors. It also shows the standard error of each mean, which is a measure of its sampling variability. The rightmost two columns show 95.0% confidence intervals for each of the means. You can display these means and intervals by selecting Means Plot from the list of Graphical Options.

Multiple Range Tests for Ethyl caprate by Cepa

Method: 95.0 percent LSD

<i>Cepa</i>	<i>Count</i>	<i>LS Mean</i>	<i>LS Sigma</i>	<i>Homogeneous Groups</i>
Quebranta	21	515.714	12.3498	X
Italia	21	1044.29	12.3498	X

<i>Contrast</i>	<i>Sig.</i>	<i>Difference</i>	<i>+/- Limits</i>
Italia - Quebranta	*	528.571	35.776

* denotes a statistically significant difference.

Analysis of Variance for Ethyl caprate - Type III Sums of Squares

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
MAIN EFFECTS					
A:Cepa	2.93357E6	1	2.93357E6	915.92	0.0000
B:Hacienda	2.24463E7	6	3.74105E6	1168.04	0.0000
INTERACTIONS					
AB	2.37055E7	6	3.95092E6	1233.56	0.0000
RESIDUAL	89680.0	28	3202.86		
TOTAL (CORRECTED)	4.91751E7	41			

All F-ratios are based on the residual mean square error.

The StatAdvisor

The ANOVA table decomposes the variability of Ethyl caprate into contributions due to various factors. Since Type III sums of squares (the default) have been chosen, the contribution of each factor is measured having removed the effects of all other factors. The P-values test the statistical significance of each of the factors. Since 3 P-values are less than 0.05, these factors have a statistically significant effect on Ethyl caprate at the 95.0% confidence level.

Table of Least Squares Means for Ethyl caprate with 95.0% Confidence Intervals

			<i>Std.</i>	<i>Lower</i>	<i>Upper</i>
<i>Level</i>	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>Error</i>	<i>Limit</i>	<i>Limit</i>
GRAND MEAN	42	780.0			
Cepa					
Italia	21	1044.29	12.3498	1018.99	1069.58
Quebranta	21	515.714	12.3498	490.417	541.012
Hacienda					
Calderón	6	190.0	23.1043	142.673	237.327
Don Aguirre	6	250.0	23.1043	202.673	297.327
Don Amadeo	6	990.0	23.1043	942.673	1037.33
Emperatriz	6	1865.0	23.1043	1817.67	1912.33
La Huaca	6	115.0	23.1043	67.6729	162.327

Sol Radiante	6	210.0	23.1043	162.673	257.327
Zapata	6	1840.0	23.1043	1792.67	1887.33
Cepa by Hacienda					
Italia,Calderón	3	260.0	32.6744	193.069	326.931
Italia,Don Aguirre	3	350.0	32.6744	283.069	416.931
Italia,Don Amadeo	3	90.0	32.6744	23.0693	156.931
Italia,Emperatriz	3	2490.0	32.6744	2423.07	2556.93
Italia,La Huaca	3	140.0	32.6744	73.0693	206.931
Italia,Sol Radiante	3	350.0	32.6744	283.069	416.931
Italia,Zapata	3	3630.0	32.6744	3563.07	3696.93
Quebranta,Calderón	3	120.0	32.6744	53.0693	186.931
Quebranta,Don Aguirre	3	150.0	32.6744	83.0693	216.931
Quebranta,Don Amadeo	3	1890.0	32.6744	1823.07	1956.93
Quebranta,Emperatriz	3	1240.0	32.6744	1173.07	1306.93
Quebranta,La Huaca	3	90.0	32.6744	23.0693	156.931
Quebranta,Sol Radiante	3	70.0	32.6744	3.06931	136.931
Quebranta,Zapata	3	50.0	32.6744	-16.9307	116.931

The StatAdvisor

This table shows the mean Ethyl caprate for each level of the factors. It also shows the standard error of each mean, which is a measure of its sampling variability. The rightmost two columns show 95.0% confidence intervals for each of the means. You can display these means and intervals by selecting Means Plot from the list of Graphical Options.

Multiple Range Tests for Ethyl caprate by Hacienda

Method: 95.0 percent LSD

<i>Hacienda</i>	<i>Count</i>	<i>LS Mean</i>	<i>LS Sigma</i>	<i>Homogeneous Groups</i>
La Huaca	6	115.0	23.1043	X
Calderón	6	190.0	23.1043	X
Sol Radiante	6	210.0	23.1043	X
Don Aguirre	6	250.0	23.1043	X
Don Amadeo	6	990.0	23.1043	X
Zapata	6	1840.0	23.1043	X
Emperatriz	6	1865.0	23.1043	X

<i>Contrast</i>	<i>Sig.</i>	<i>Difference</i>	<i>+/- Limits</i>
Calderón - Don Aguirre		-60.0	66.9307
Calderón - Don Amadeo	*	-800.0	66.9307
Calderón - Emperatriz	*	-1675.0	66.9307
Calderón - La Huaca	*	75.0	66.9307
Calderón - Sol Radiante		-20.0	66.9307
Calderón - Zapata	*	-1650.0	66.9307
Don Aguirre - Don Amadeo	*	-740.0	66.9307
Don Aguirre - Emperatriz	*	-1615.0	66.9307
Don Aguirre - La Huaca	*	135.0	66.9307
Don Aguirre - Sol Radiante		40.0	66.9307
Don Aguirre - Zapata	*	-1590.0	66.9307
Don Amadeo - Emperatriz	*	-875.0	66.9307
Don Amadeo - La Huaca	*	875.0	66.9307
Don Amadeo - Sol Radiante	*	780.0	66.9307
Don Amadeo - Zapata	*	-850.0	66.9307
Emperatriz - La Huaca	*	1750.0	66.9307
Emperatriz - Sol Radiante	*	1655.0	66.9307
Emperatriz - Zapata		25.0	66.9307
La Huaca - Sol Radiante	*	-95.0	66.9307
La Huaca - Zapata	*	-1725.0	66.9307
Sol Radiante - Zapata	*	-1630.0	66.9307

* denotes a statistically significant difference.

The StatAdvisor

This table applies a multiple comparison procedure to determine which means are significantly different from which others. The bottom half of the output shows the estimated difference between each pair of means. An asterisk has been placed next to 17 pairs, indicating that these pairs show statistically significant differences at the 95.0% confidence level. At the top of the page, 4 homogenous groups are identified using columns of X's. Within each column, the levels containing X's form a group of means within which there are no statistically significant differences. The method currently being used to discriminate among the means is Fisher's least significant difference (LSD) procedure.

Analysis of Variance for Ethyl caproate - Type III Sums of Squares

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
MAIN EFFECTS					
A:Cepa	57942.9	1	57942.9	308.79	0.0000
B:Hacienda	2.45691E6	6	409486.	2182.26	0.0000
INTERACTIONS					
AB	2.09186E6	6	348643.	1858.01	0.0000
RESIDUAL	5254.0	28	187.643		
TOTAL (CORRECTED)	4.61197E6	41			

All F-ratios are based on the residual mean square error.

The StatAdvisor

The ANOVA table decomposes the variability of Ethyl caproate into contributions due to various factors. Since Type III sums of squares (the default) have been chosen, the contribution of each factor is measured having removed the effects of all other factors. The P-values test the statistical significance of each of the factors. Since 3 P-values are less than 0.05, these factors have a statistically significant effect on Ethyl caproate at the 95.0% confidence level.

Table of Least Squares Means for Ethyl caproate with 95.0% Confidence Intervals

			<i>Std.</i>	<i>Lower</i>	<i>Upper</i>
<i>Level</i>	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>Error</i>	<i>Limit</i>	<i>Limit</i>
GRAND MEAN	42	318.571			
Cepa					
Italia	21	281.429	2.98921	275.305	287.552
Quebranta	21	355.714	2.98921	349.591	361.837
Hacienda					
Calderón	6	105.0	5.5923	93.5447	116.455
Don Aguirre	6	130.0	5.5923	118.545	141.455
Don Amadeo	6	140.0	5.5923	128.545	151.455
Emperatriz	6	235.0	5.5923	223.545	246.455
La Huaca	6	655.0	5.5923	643.545	666.455
Sol Radiante	6	235.0	5.5923	223.545	246.455
Zapata	6	730.0	5.5923	718.545	741.455
Cepa by Hacienda					
Italia,Calderón	3	150.0	7.90871	133.8	166.2
Italia,Don Aguirre	3	140.0	7.90871	123.8	156.2
Italia,Don Amadeo	3	50.0	7.90871	33.7997	66.2003
Italia,Emperatriz	3	240.0	7.90871	223.8	256.2
Italia,La Huaca	3	120.0	7.90871	103.8	136.2
Italia,Sol Radiante	3	300.0	7.90871	283.8	316.2
Italia,Zapata	3	970.0	7.90871	953.8	986.2
Quebranta,Calderón	3	60.0	7.90871	43.7997	76.2003
Quebranta,Don Aguirre	3	120.0	7.90871	103.8	136.2
Quebranta,Don Amadeo	3	230.0	7.90871	213.8	246.2
Quebranta,Emperatriz	3	230.0	7.90871	213.8	246.2
Quebranta,La Huaca	3	1190.0	7.90871	1173.8	1206.2
Quebranta,Sol Radiante	3	170.0	7.90871	153.8	186.2
Quebranta,Zapata	3	490.0	7.90871	473.8	506.2

The StatAdvisor

This table shows the mean Ethyl caproate for each level of the factors. It also shows the standard error of each mean, which is a measure of its sampling variability. The rightmost two columns show 95.0% confidence intervals for each of the means. You can display these means and intervals by selecting Means Plot from the list of Graphical Options.

Multiple Range Tests for Ethyl caproate by Cepa

Method: 95.0 percent LSD

<i>Cepa</i>	<i>Count</i>	<i>LS Mean</i>	<i>LS Sigma</i>	<i>Homogeneous Groups</i>
Italia	21	281.429	2.98921	X
Quebranta	21	355.714	2.98921	X

<i>Contrast</i>	<i>Sig.</i>	<i>Difference</i>	<i>+/- Limits</i>
Italia - Quebranta	*	-74.2857	8.65941

* denotes a statistically significant difference.

Analysis of Variance for Ethyl caproate - Type III Sums of Squares

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
MAIN EFFECTS					
A:Cepa	57942.9	1	57942.9	308.79	0.0000
B:Hacienda	2.45691E6	6	409486.	2182.26	0.0000
INTERACTIONS					
AB	2.09186E6	6	348643.	1858.01	0.0000
RESIDUAL	5254.0	28	187.643		
TOTAL (CORRECTED)	4.61197E6	41			

All F-ratios are based on the residual mean square error.

Table of Least Squares Means for Ethyl caproate with 95.0% Confidence Intervals

			<i>Std.</i>	<i>Lower</i>	<i>Upper</i>
<i>Level</i>	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>Error</i>	<i>Limit</i>	<i>Limit</i>
GRAND MEAN	42	318.571			
Cepa					
Italia	21	281.429	2.98921	275.305	287.552
Quebranta	21	355.714	2.98921	349.591	361.837
Hacienda					
Calderón	6	105.0	5.5923	93.5447	116.455
Don Aguirre	6	130.0	5.5923	118.545	141.455
Don Amadeo	6	140.0	5.5923	128.545	151.455
Emperatriz	6	235.0	5.5923	223.545	246.455
La Huaca	6	655.0	5.5923	643.545	666.455
Sol Radiante	6	235.0	5.5923	223.545	246.455
Zapata	6	730.0	5.5923	718.545	741.455
Cepa by Hacienda					
Italia,Calderón	3	150.0	7.90871	133.8	166.2
Italia,Don Aguirre	3	140.0	7.90871	123.8	156.2
Italia,Don Amadeo	3	50.0	7.90871	33.7997	66.2003
Italia,Emperatriz	3	240.0	7.90871	223.8	256.2
Italia,La Huaca	3	120.0	7.90871	103.8	136.2
Italia,Sol Radiante	3	300.0	7.90871	283.8	316.2
Italia,Zapata	3	970.0	7.90871	953.8	986.2
Quebranta,Calderón	3	60.0	7.90871	43.7997	76.2003
Quebranta,Don Aguirre	3	120.0	7.90871	103.8	136.2
Quebranta,Don Amadeo	3	230.0	7.90871	213.8	246.2
Quebranta,Emperatriz	3	230.0	7.90871	213.8	246.2
Quebranta,La Huaca	3	1190.0	7.90871	1173.8	1206.2
Quebranta,Sol Radiante	3	170.0	7.90871	153.8	186.2
Quebranta,Zapata	3	490.0	7.90871	473.8	506.2

Multiple Range Tests for Ethyl caproate by Hacienda

Method: 95.0 percent LSD

<i>Hacienda</i>	<i>Count</i>	<i>LS Mean</i>	<i>LS Sigma</i>	<i>Homogeneous Groups</i>
Calderón	6	105.0	5.5923	X
Don Aguirre	6	130.0	5.5923	X
Don Amadeo	6	140.0	5.5923	X
Sol Radiante	6	235.0	5.5923	X
Emperatriz	6	235.0	5.5923	X
La Huaca	6	655.0	5.5923	X
Zapata	6	730.0	5.5923	X

<i>Contrast</i>	<i>Sig.</i>	<i>Difference</i>	<i>+/- Limits</i>
Calderón - Don Aguirre	*	-25.0	16.2003
Calderón - Don Amadeo	*	-35.0	16.2003
Calderón - Emperatriz	*	-130.0	16.2003
Calderón - La Huaca	*	-550.0	16.2003
Calderón - Sol Radiante	*	-130.0	16.2003
Calderón - Zapata	*	-625.0	16.2003
Don Aguirre - Don Amadeo		-10.0	16.2003
Don Aguirre - Emperatriz	*	-105.0	16.2003
Don Aguirre - La Huaca	*	-525.0	16.2003
Don Aguirre - Sol Radiante	*	-105.0	16.2003
Don Aguirre - Zapata	*	-600.0	16.2003
Don Amadeo - Emperatriz	*	-95.0	16.2003
Don Amadeo - La Huaca	*	-515.0	16.2003
Don Amadeo - Sol Radiante	*	-95.0	16.2003
Don Amadeo - Zapata	*	-590.0	16.2003
Emperatriz - La Huaca	*	-420.0	16.2003
Emperatriz - Sol Radiante		0	16.2003
Emperatriz - Zapata	*	-495.0	16.2003
La Huaca - Sol Radiante	*	420.0	16.2003
La Huaca - Zapata	*	-75.0	16.2003
Sol Radiante - Zapata	*	-495.0	16.2003

* denotes a statistically significant difference.

The StatAdvisor

This table applies a multiple comparison procedure to determine which means are significantly different from which others. The bottom half of the output shows the estimated difference between each pair of means. An asterisk has been placed next to 19 pairs, indicating that these pairs show statistically significant differences at the 95.0% confidence level. At the top of the page, 5 homogenous groups are identified using columns of X's. Within each column, the levels containing X's form a group of means within which there are no statistically significant differences. The method currently being used to discriminate among the means is Fisher's least significant difference (LSD) procedure. With this method, there is a 5.0% risk of calling each pair of means significantly different when the actual difference equals 0.

Analysis of Variance for L-limonene - Type III Sums of Squares

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
MAIN EFFECTS					
A:Cepa	3.30904E7	1	3.30904E7	29901.00	0.0000
B:Hacienda	2.24035E8	6	3.73391E7	33740.17	0.0000
INTERACTIONS					
AB	2.25537E8	6	3.75894E7	33966.34	0.0000
RESIDUAL	30986.7	28	1106.67		
TOTAL (CORRECTED)	4.82693E8	41			

All F-ratios are based on the residual mean square error.

The StatAdvisor

The ANOVA table decomposes the variability of L-limonene into contributions due to various factors. Since Type III sums of squares (the default) have been chosen, the contribution of each factor is measured having removed the effects of all other factors. The P-values test the statistical significance of each of the factors. Since 3 P-values are less than 0.05, these factors have a statistically significant effect on L-limonene at the 95.0% confidence level.

Table of Least Squares Means for L-limonene with 95.0% Confidence Intervals

			<i>Std.</i>	<i>Lower</i>	<i>Upper</i>
<i>Level</i>	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>Error</i>	<i>Limit</i>	<i>Limit</i>
GRAND MEAN	42	1089.05			
Cepa					
Italia	21	201.429	7.25937	186.558	216.299
Quebranta	21	1976.67	7.25937	1961.8	1991.54
Hacienda					
Calderón	6	35.0	13.581	7.18046	62.8195
Don Aguirre	6	115.0	13.581	87.1805	142.82
Don Amadeo	6	95.0	13.581	67.1805	122.82
Emperatriz	6	155.0	13.581	127.18	182.82
La Huaca	6	185.0	13.581	157.18	212.82
Sol Radiante	6	6743.33	13.581	6715.51	6771.15
Zapata	6	295.0	13.581	267.18	322.82
Cepa by Hacienda					
Italia,Calderón	3	40.0	19.2065	0.657228	79.3428
Italia,Don Aguirre	3	210.0	19.2065	170.657	249.343
Italia,Don Amadeo	3	160.0	19.2065	120.657	199.343
Italia,Emperatriz	3	250.0	19.2065	210.657	289.343
Italia,La Huaca	3	250.0	19.2065	210.657	289.343
Italia,Sol Radiante	3	180.0	19.2065	140.657	219.343
Italia,Zapata	3	320.0	19.2065	280.657	359.343
Quebranta,Calderón	3	30.0	19.2065	-9.34277	69.3428
Quebranta,Don Aguirre	3	20.0	19.2065	-19.3428	59.3428
Quebranta,Don Amadeo	3	30.0	19.2065	-9.34277	69.3428
Quebranta,Emperatriz	3	60.0	19.2065	20.6572	99.3428
Quebranta,La Huaca	3	120.0	19.2065	80.6572	159.343
Quebranta,Sol Radiante	3	13306.7	19.2065	13267.3	13346.0
Quebranta,Zapata	3	270.0	19.2065	230.657	309.343

The StatAdvisor

This table shows the mean L-limonene for each level of the factors. It also shows the standard error of each mean, which is a measure of its sampling variability. The rightmost two columns show 95.0% confidence intervals for each of the means. You can display these means and intervals by selecting Means Plot from the list of Graphical Options.

Multiple Range Tests for L-limonene by Cepa

Method: 95.0 percent LSD

<i>Cepa</i>	<i>Count</i>	<i>LS Mean</i>	<i>LS Sigma</i>	<i>Homogeneous Groups</i>
Italia	21	201.429	7.25937	X
Quebranta	21	1976.67	7.25937	X

<i>Contrast</i>	<i>Sig.</i>	<i>Difference</i>	<i>+/- Limits</i>
Italia - Quebranta	*	-1775.24	21.0296

* denotes a statistically significant difference.

The StatAdvisor

This table applies a multiple comparison procedure to determine which means are significantly different from which others. The bottom half of the output shows the estimated difference between each pair of means. An asterisk has been placed next to 1 pair, indicating that this pair shows a statistically significant difference at the 95.0% confidence level. At the top of the page, 2 homogenous groups are identified using columns of X's. Within each column, the levels containing X's form a group of means within which there are no statistically significant differences. The method currently being used to discriminate among the means is Fisher's least significant difference (LSD) procedure. With this method, there is a 5.0% risk of calling each pair of means significantly different when the actual difference equals 0.

Analysis of Variance for L-limonene - Type III Sums of Squares

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
MAIN EFFECTS					
A:Cepa	3.30904E7	1	3.30904E7	29901.00	0.0000
B:Hacienda	2.24035E8	6	3.73391E7	33740.17	0.0000
INTERACTIONS					
AB	2.25537E8	6	3.75894E7	33966.34	0.0000
RESIDUAL	30986.7	28	1106.67		
TOTAL (CORRECTED)	4.82693E8	41			

All F-ratios are based on the residual mean square error.

The StatAdvisor

The ANOVA table decomposes the variability of L-limonene into contributions due to various factors. Since Type III sums of squares (the default) have been chosen, the contribution of each factor is measured having removed the effects of all other factors. The P-values test the statistical significance of each of the factors. Since 3 P-values are less than 0.05, these factors have a statistically significant effect on L-limonene at the 95.0% confidence level.

Table of Least Squares Means for L-limonene with 95.0% Confidence Intervals

			<i>Std.</i>	<i>Lower</i>	<i>Upper</i>
<i>Level</i>	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>Error</i>	<i>Limit</i>	<i>Limit</i>
GRAND MEAN	42	1089.05			
Cepa					
Italia	21	201.429	7.25937	186.558	216.299
Quebranta	21	1976.67	7.25937	1961.8	1991.54
Hacienda					
Calderón	6	35.0	13.581	7.18046	62.8195
Don Aguirre	6	115.0	13.581	87.1805	142.82
Don Amadeo	6	95.0	13.581	67.1805	122.82
Emperatriz	6	155.0	13.581	127.18	182.82
La Huaca	6	185.0	13.581	157.18	212.82
Sol Radiante	6	6743.33	13.581	6715.51	6771.15
Zapata	6	295.0	13.581	267.18	322.82
Cepa by Hacienda					
Italia,Calderón	3	40.0	19.2065	0.657228	79.3428
Italia,Don Aguirre	3	210.0	19.2065	170.657	249.343
Italia,Don Amadeo	3	160.0	19.2065	120.657	199.343
Italia,Emperatriz	3	250.0	19.2065	210.657	289.343
Italia,La Huaca	3	250.0	19.2065	210.657	289.343
Italia,Sol Radiante	3	180.0	19.2065	140.657	219.343
Italia,Zapata	3	320.0	19.2065	280.657	359.343
Quebranta,Calderón	3	30.0	19.2065	-9.34277	69.3428
Quebranta,Don Aguirre	3	20.0	19.2065	-19.3428	59.3428
Quebranta,Don Amadeo	3	30.0	19.2065	-9.34277	69.3428
Quebranta,Emperatriz	3	60.0	19.2065	20.6572	99.3428
Quebranta,La Huaca	3	120.0	19.2065	80.6572	159.343
Quebranta,Sol Radiante	3	13306.7	19.2065	13267.3	13346.0
Quebranta,Zapata	3	270.0	19.2065	230.657	309.343

The StatAdvisor

This table shows the mean L-limonene for each level of the factors. It also shows the standard error of each mean, which is a measure of its sampling variability. The rightmost two columns show 95.0% confidence intervals for each of the means. You can display these means and intervals by selecting Means Plot from the list of Graphical Options.

Multiple Range Tests for L-limonene by Hacienda

Method: 95.0 percent LSD

<i>Hacienda</i>	<i>Count</i>	<i>LS Mean</i>	<i>LS Sigma</i>	<i>Homogeneous Groups</i>
Calderón	6	35.0	13.581	X
Don Amadeo	6	95.0	13.581	X
Don Aguirre	6	115.0	13.581	X
Emperatriz	6	155.0	13.581	X
La Huaca	6	185.0	13.581	X
Zapata	6	295.0	13.581	X
Sol Radiante	6	6743.33	13.581	X

<i>Contrast</i>	<i>Sig.</i>	<i>Difference</i>	<i>+/- Limits</i>
Calderón - Don Aguirre	*	-80.0	39.3428
Calderón - Don Amadeo	*	-60.0	39.3428
Calderón - Emperatriz	*	-120.0	39.3428
Calderón - La Huaca	*	-150.0	39.3428
Calderón - Sol Radiante	*	-6708.33	39.3428
Calderón - Zapata	*	-260.0	39.3428
Don Aguirre - Don Amadeo		20.0	39.3428
Don Aguirre - Emperatriz	*	-40.0	39.3428
Don Aguirre - La Huaca	*	-70.0	39.3428
Don Aguirre - Sol Radiante	*	-6628.33	39.3428
Don Aguirre - Zapata	*	-180.0	39.3428
Don Amadeo - Emperatriz	*	-60.0	39.3428
Don Amadeo - La Huaca	*	-90.0	39.3428
Don Amadeo - Sol Radiante	*	-6648.33	39.3428
Don Amadeo - Zapata	*	-200.0	39.3428
Emperatriz - La Huaca		-30.0	39.3428
Emperatriz - Sol Radiante	*	-6588.33	39.3428
Emperatriz - Zapata	*	-140.0	39.3428
La Huaca - Sol Radiante	*	-6558.33	39.3428
La Huaca - Zapata	*	-110.0	39.3428
Sol Radiante - Zapata	*	6448.33	39.3428

* denotes a statistically significant difference.

Analysis of Variance for Etanol - Type III Sums of Squares

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
MAIN EFFECTS					
A:Cepa	41.6408	1	41.6408	81.38	0.0000
B:Hacienda	414.73	6	69.1216	135.08	0.0000
INTERACTIONS					
AB	374.505	6	62.4175	121.98	0.0000
RESIDUAL	14.3273	28	0.51169		
TOTAL (CORRECTED)	845.203	41			

All F-ratios are based on the residual mean square error.

The StatAdvisor

The ANOVA table decomposes the variability of Etanol into contributions due to various factors. Since Type III sums of squares (the default) have been chosen, the contribution of each factor is measured having removed the effects of all other factors. The P-values test the statistical significance of each of the factors. Since 3 P-values are less than 0.05, these factors have a statistically significant effect on Etanol at the 95.0% confidence level.

Table of Least Squares Means for Etanol with 95.0% Confidence Intervals

			<i>Std.</i>	<i>Lower</i>	<i>Upper</i>
<i>Level</i>	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>Error</i>	<i>Limit</i>	<i>Limit</i>
GRAND MEAN	42	94.9771			
Cepa					
Italia	21	95.9729	0.156097	95.6531	96.2926
Quebranta	21	93.9814	0.156097	93.6617	94.3012
Hacienda					
Calderón	6	99.2333	0.29203	98.6351	99.8315
Don Aguirre	6	97.4517	0.29203	96.8535	98.0499
Don Amadeo	6	97.105	0.29203	96.5068	97.7032
Emperatriz	6	94.8	0.29203	94.2018	95.3982
La Huaca	6	95.05	0.29203	94.4518	95.6482
Sol Radiante	6	89.6	0.29203	89.0018	90.1982
Zapata	6	91.6	0.29203	91.0018	92.1982
Cepa by Hacienda					
Italia,Calderón	3	98.9	0.412993	98.054	99.746
Italia,Don Aguirre	3	95.8	0.412993	94.954	96.646
Italia,Don Amadeo	3	98.71	0.412993	97.864	99.556
Italia,Emperatriz	3	95.4	0.412993	94.554	96.246
Italia,La Huaca	3	96.8	0.412993	95.954	97.646
Italia,Sol Radiante	3	97.0	0.412993	96.154	97.846
Italia,Zapata	3	89.2	0.412993	88.354	90.046
Quebranta,Calderón	3	99.5667	0.412993	98.7207	100.413
Quebranta,Don Aguirre	3	99.1033	0.412993	98.2574	99.9493
Quebranta,Don Amadeo	3	95.5	0.412993	94.654	96.346
Quebranta,Emperatriz	3	94.2	0.412993	93.354	95.046
Quebranta,La Huaca	3	93.3	0.412993	92.454	94.146
Quebranta,Sol Radiante	3	82.2	0.412993	81.354	83.046
Quebranta,Zapata	3	94.0	0.412993	93.154	94.846

The StatAdvisor

This table shows the mean Etanol for each level of the factors. It also shows the standard error of each mean, which is a measure of its sampling variability. The rightmost two columns show 95.0% confidence intervals for each of the means. You can display these means and intervals by selecting Means Plot from the list of Graphical Options.

Multiple Range Tests for Etanol by Cepa

Method: 95.0 percent LSD

<i>Cepa</i>	<i>Count</i>	<i>LS Mean</i>	<i>LS Sigma</i>	<i>Homogeneous Groups</i>
Quebranta	21	93.9814	0.156097	X
Italia	21	95.9729	0.156097	X

<i>Contrast</i>	<i>Sig.</i>	<i>Difference</i>	<i>+/- Limits</i>
Italia - Quebranta	*	1.99143	0.452195

* denotes a statistically significant difference.

Analysis of Variance for Etanol - Type III Sums of Squares

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
MAIN EFFECTS					
A:Cepa	41.6408	1	41.6408	81.38	0.0000
B:Hacienda	414.73	6	69.1216	135.08	0.0000
INTERACTIONS					
AB	374.505	6	62.4175	121.98	0.0000
RESIDUAL	14.3273	28	0.51169		
TOTAL (CORRECTED)	845.203	41			

All F-ratios are based on the residual mean square error.

Table of Least Squares Means for Etanol with 95.0% Confidence Intervals

			<i>Std.</i>	<i>Lower</i>	<i>Upper</i>
<i>Level</i>	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>Error</i>	<i>Limit</i>	<i>Limit</i>
GRAND MEAN	42	94.9771			
Cepa					
Italia	21	95.9729	0.156097	95.6531	96.2926
Quebranta	21	93.9814	0.156097	93.6617	94.3012
Hacienda					
Calderón	6	99.2333	0.29203	98.6351	99.8315
Don Aguirre	6	97.4517	0.29203	96.8535	98.0499
Don Amadeo	6	97.105	0.29203	96.5068	97.7032
Emperatriz	6	94.8	0.29203	94.2018	95.3982
La Huaca	6	95.05	0.29203	94.4518	95.6482
Sol Radiante	6	89.6	0.29203	89.0018	90.1982
Zapata	6	91.6	0.29203	91.0018	92.1982
Cepa by Hacienda					
Italia,Calderón	3	98.9	0.412993	98.054	99.746
Italia,Don Aguirre	3	95.8	0.412993	94.954	96.646
Italia,Don Amadeo	3	98.71	0.412993	97.864	99.556
Italia,Emperatriz	3	95.4	0.412993	94.554	96.246
Italia,La Huaca	3	96.8	0.412993	95.954	97.646
Italia,Sol Radiante	3	97.0	0.412993	96.154	97.846
Italia,Zapata	3	89.2	0.412993	88.354	90.046
Quebranta,Calderón	3	99.5667	0.412993	98.7207	100.413
Quebranta,Don Aguirre	3	99.1033	0.412993	98.2574	99.9493
Quebranta,Don Amadeo	3	95.5	0.412993	94.654	96.346
Quebranta,Emperatriz	3	94.2	0.412993	93.354	95.046
Quebranta,La Huaca	3	93.3	0.412993	92.454	94.146
Quebranta,Sol Radiante	3	82.2	0.412993	81.354	83.046
Quebranta,Zapata	3	94.0	0.412993	93.154	94.846

Multiple Range Tests for Etanol by Hacienda

Method: 95.0 percent LSD

<i>Hacienda</i>	<i>Count</i>	<i>LS Mean</i>	<i>LS Sigma</i>	<i>Homogeneous Groups</i>
Sol Radiante	6	89.6	0.29203	X
Zapata	6	91.6	0.29203	X
Emperatriz	6	94.8	0.29203	X
La Huaca	6	95.05	0.29203	X
Don Amadeo	6	97.105	0.29203	X
Don Aguirre	6	97.4517	0.29203	X
Calderón	6	99.2333	0.29203	X

<i>Contrast</i>	<i>Sig.</i>	<i>Difference</i>	<i>+/- Limits</i>
Calderón - Don Aguirre	*	1.78167	0.84598
Calderón - Don Amadeo	*	2.12833	0.84598
Calderón - Emperatriz	*	4.43333	0.84598
Calderón - La Huaca	*	4.18333	0.84598
Calderón - Sol Radiante	*	9.63333	0.84598
Calderón - Zapata	*	7.63333	0.84598
Don Aguirre - Don Amadeo		0.346667	0.84598
Don Aguirre - Emperatriz	*	2.65167	0.84598
Don Aguirre - La Huaca	*	2.40167	0.84598
Don Aguirre - Sol Radiante	*	7.85167	0.84598
Don Aguirre - Zapata	*	5.85167	0.84598
Don Amadeo - Emperatriz	*	2.305	0.84598
Don Amadeo - La Huaca	*	2.055	0.84598
Don Amadeo - Sol Radiante	*	7.505	0.84598
Don Amadeo - Zapata	*	5.505	0.84598
Emperatriz - La Huaca		-0.25	0.84598
Emperatriz - Sol Radiante	*	5.2	0.84598
Emperatriz - Zapata	*	3.2	0.84598
La Huaca - Sol Radiante	*	5.45	0.84598
La Huaca - Zapata	*	3.45	0.84598
Sol Radiante - Zapata	*	-2.0	0.84598

* denotes a statistically significant difference.

The StatAdvisor

This table applies a multiple comparison procedure to determine which means are significantly different from which others. The bottom half of the output shows the estimated difference between each pair of means. An asterisk has been placed next to 19 pairs, indicating that these pairs show statistically significant differences at the 95.0% confidence level. At the top of the page, 5 homogenous groups are identified using columns of X's. Within each column, the levels containing X's form a group of means within which there are no statistically significant differences. The method currently being used to discriminate among the means is Fisher's least significant difference (LSD) procedure. With this method, there is a 5.0% risk of calling each pair of means significantly different when the actual difference equals 0.

Analysis of Variance for Ethyl caprylate - Type III Sums of Squares

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
MAIN EFFECTS					
A:Cepa	3621.43	1	3621.43	12.95	0.0012
B:Hacienda	1.22921E7	6	2.04869E6	7324.21	0.0000
INTERACTIONS					
AB	4.67023E6	6	778371.	2782.74	0.0000
RESIDUAL	7832.0	28	279.714		
TOTAL (CORRECTED)	1.69738E7	41			

All F-ratios are based on the residual mean square error.

The StatAdvisor

The ANOVA table decomposes the variability of Ethyl caprylate into contributions due to various factors. Since Type III sums of squares (the default) have been chosen, the contribution of each factor is measured having removed the effects of all other factors. The P-values test the statistical significance of each of the factors. Since 3 P-values are less than 0.05, these factors have a statistically significant effect on Ethyl caprylate at the 95.0% confidence level.

Table of Least Squares Means for Ethyl caprylate with 95.0% Confidence Intervals

			<i>Stnd.</i>	<i>Lower</i>	<i>Upper</i>
<i>Level</i>	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>Error</i>	<i>Limit</i>	<i>Limit</i>
GRAND MEAN	42	596.429			
Cepa					
Italia	21	587.143	3.64962	579.667	594.619
Quebranta	21	605.714	3.64962	598.238	613.19
Hacienda					
Calderón	6	260.0	6.82781	246.014	273.986
Don Aguirre	6	150.0	6.82781	136.014	163.986
Don Amadeo	6	210.0	6.82781	196.014	223.986
Emperatriz	6	495.0	6.82781	481.014	508.986
La Huaca	6	835.0	6.82781	821.014	848.986
Sol Radiante	6	410.0	6.82781	396.014	423.986
Zapata	6	1815.0	6.82781	1801.01	1828.99
Cepa by Hacienda					
Italia,Calderón	3	410.0	9.65599	390.221	429.779
Italia,Don Aguirre	3	190.0	9.65599	170.221	209.779
Italia,Don Amadeo	3	60.0	9.65599	40.2206	79.7794
Italia,Emperatriz	3	720.0	9.65599	700.221	739.779
Italia,La Huaca	3	100.0	9.65599	80.2206	119.779
Italia,Sol Radiante	3	440.0	9.65599	420.221	459.779
Italia,Zapata	3	2190.0	9.65599	2170.22	2209.78
Quebranta,Calderón	3	110.0	9.65599	90.2206	129.779
Quebranta,Don Aguirre	3	110.0	9.65599	90.2206	129.779
Quebranta,Don Amadeo	3	360.0	9.65599	340.221	379.779
Quebranta,Emperatriz	3	270.0	9.65599	250.221	289.779
Quebranta,La Huaca	3	1570.0	9.65599	1550.22	1589.78
Quebranta,Sol Radiante	3	380.0	9.65599	360.221	399.779
Quebranta,Zapata	3	1440.0	9.65599	1420.22	1459.78

The StatAdvisor

This table shows the mean Ethyl caprylate for each level of the factors. It also shows the standard error of each mean, which is a measure of its sampling variability. The rightmost two columns show 95.0% confidence intervals for each of the means. You can display these means and intervals by selecting Means Plot from the list of Graphical Options.

ANEXO 3.2 ANALISIS ESTADISTICO DE LOS VOLÁTILES

GAMMA TERPINENE Y MYRCENOL

Summary Statistics for GAMMA-TERPINENE

<i>Cepa - Hacienda</i>	<i>Count</i>	<i>Average</i>	<i>Standard deviation</i>	<i>Coeff. of variation</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maximum</i>	<i>Range</i>
Ital DonAmadeo	3	40.0	4.58258	11.4564%	35.0	44.0	9.0
Ital La Huaca	3	70.0	2.0	2.85714%	68.0	72.0	4.0
Queb Sol Radia	3	2180.0	59.808	2.74349%	2111.0	2217.0	106.0
Total	9	763.333	1063.0	139.258%	35.0	2217.0	2182.0

<i>Cepa - Hacienda</i>	<i>Std. skewness</i>	<i>Std. kurtosis</i>
Ital DonAmadeo	-0.6613	
Ital La Huaca	0	
Queb Sol Radia	-1.21512	
Total	1.05275	-1.04166

The StatAdvisor

This table shows various statistics for Gamma-terpinene for each of the 3 levels of Cepa - Hacienda. The one-way analysis of variance is primarily intended to compare the means of the different levels, listed here under the Average column. Select Means Plot from the list of Graphical Options to display the means graphically.

WARNING: There is more than a 3 to 1 difference between the smallest standard deviation and the largest. This may cause problems since the analysis of variance assumes that the standard deviations at all levels are equal. Select Variance Check from the list of Tabular Options to run a formal statistical test for differences among the sigmas. You may want to consider transforming the values of Gamma-terpinene to remove any dependence of the standard deviation on the mean.

ANOVA Table for Gamma-terpinene by Cepa - Hacienda

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Between groups	9.0326E6	2	4.5163E6	3761.49	0.0000
Within groups	7204.0	6	1200.67		
Total (Corr.)	9.0398E6	8			

The StatAdvisor

The ANOVA table decomposes the variance of Gamma-terpinene into two components: a between-group component and a within-group component. The F-ratio, which in this case equals 3761.49, is a ratio of the between-group estimate to the within-group estimate. Since the P-value of the F-test is less than 0.05, there is a statistically significant difference between the mean Gamma-terpinene from one level of Cepa - Hacienda to another at the 95.0% confidence level. To determine which means are significantly different from which others, select Multiple Range Tests from the list of Tabular Options.

Table of Means for Gamma-terpinene by Cepa - Hacienda with 95.0 percent LSD intervals

<i>Cepa - Hacienda</i>	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>Std. error</i> <i>(pooled s)</i>	<i>Lower limit</i>	<i>Upper limit</i>
Ital DonAmadeo	3	40.0	20.0056	5.38574	74.6143
Ital La Huaca	3	70.0	20.0056	35.3857	104.614
Queb Sol Radia	3	2180.0	20.0056	2145.39	2214.61
Total	9	763.333			

The StatAdvisor

This table shows the mean Gamma-terpinene for each level of Cepa - Hacienda. It also shows the standard error of each mean, which is a measure of its sampling variability. The standard error is formed by dividing the pooled standard deviation by the square root of the number of observations at each level. The table also displays an interval around each mean. The intervals currently displayed are based on Fisher's least significant difference (LSD) procedure. They are constructed in such a way that if two means are the same, their intervals will overlap 95.0% of the time. You can display the intervals graphically by selecting Means Plot from the list of Graphical Options.

Multiple Range Tests for Gamma-terpinene by Cepa - Hacienda

Method: 95.0 percent LSD

<i>Cepa - Hacienda</i>	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>Homogeneous Groups</i>
Ital DonAmadeo	3	40.0	X
Ital La Huaca	3	70.0	X
Queb Sol Radia	3	2180.0	X

<i>Contrast</i>	<i>Sig.</i>	<i>Difference</i>	<i>+/- Limits</i>
Ital DonAmadeo - Ital La Huaca		-30.0	69.2285
Ital DonAmadeo - Queb Sol Radia	*	-2140.0	69.2285
Ital La Huaca - Queb Sol Radia	*	-2110.0	69.2285

* denotes a statistically significant difference.

The StatAdvisor

This table applies a multiple comparison procedure to determine which means are significantly different from which others. The bottom half of the output shows the estimated difference between each pair of means. An asterisk has been placed next to 2 pairs, indicating that these pairs show statistically significant differences at the 95.0% confidence level. At the top of the page, 2 homogenous groups are identified using columns of X's. Within each column, the levels containing X's form a group of means within which there are no statistically significant differences. The method currently being used to discriminate among the means is Fisher's least significant difference (LSD) procedure. With this method, there is a 5.0% risk of calling each pair of means significantly different when the actual difference equals 0.

Summary Statistics for MYRCENOL

<i>Cepa - Hacienda</i>	<i>Count</i>	<i>Average</i>	<i>Standard deviation</i>	<i>Coeff. of variation</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maximum</i>	<i>Range</i>
Ital Calderon	3	70.0	3.0	4.28571%	67.0	73.0	6.0
Ital La Huaca	3	90.0	3.60555	4.00617%	87.0	94.0	7.0
Queb Sol Radia	3	90.0	4.3589	4.84322%	85.0	93.0	8.0
Total	9	83.3333	10.5	12.6%	67.0	94.0	27.0

<i>Cepa - Hacienda</i>	<i>Std. skewness</i>	<i>Std. kurtosis</i>
Ital Calderon	0	
Ital La Huaca	0.814636	
Queb Sol Radia	-1.15263	
Total	-0.820804	-0.873523

The StatAdvisor

This table shows various statistics for Myrcenol for each of the 3 levels of Cepa - Hacienda. The one-way analysis of variance is primarily intended to compare the means of the different levels, listed here under the Average column. Select Means Plot from the list of Graphical Options to display the means graphically.

ANOVA Table for Myrcenol by Cepa – Hacienda

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Between groups	800.0	2	400.0	29.27	0.0008
Within groups	82.0	6	13.6667		
Total (Corr.)	882.0	8			

The StatAdvisor

The ANOVA table decomposes the variance of Myrcenol into two components: a between-group component and a within-group component. The F-ratio, which in this case equals 29.2683, is a ratio of the between-group estimate to the within-group estimate. Since the P-value of the F-test is less than 0.05, there is a statistically significant difference between the mean Myrcenol from one level of Cepa - Hacienda to another at the 95.0% confidence level. To determine which means are significantly different from which others, select Multiple Range Tests from the list of Tabular

Options.

Table of Means for Myrcenol by Ceba - Hacienda with 95.0 percent LSD intervals

<i>Ceba - Hacienda</i>	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>Std. error</i> <i>(pooled s)</i>	<i>Lower limit</i>	<i>Upper limit</i>
Ital Calderon	3	70.0	2.13437	66.307	73.693
Ital La Huaca	3	90.0	2.13437	86.307	93.693
Queb Sol Radia	3	90.0	2.13437	86.307	93.693
Total	9	83.3333			

Multiple Range Tests for Myrcenol by Ceba - Hacienda

Method: 95.0 percent LSD

<i>Ceba - Hacienda</i>	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>Homogeneous Groups</i>
Ital Calderon	3	70.0	X
Queb Sol Radia	3	90.0	X
Ital La Huaca	3	90.0	X

<i>Contrast</i>	<i>Sig.</i>	<i>Difference</i>	<i>+/- Limits</i>
Ital Calderon - Ital La Huaca	*	-20.0	7.38593
Ital Calderon - Queb Sol Radia	*	-20.0	7.38593
Ital La Huaca - Queb Sol Radia		0	7.38593

* denotes a statistically significant difference.

The StatAdvisor

This table applies a multiple comparison procedure to determine which means are significantly different from which others. The bottom half of the output shows the estimated difference between each pair of means. An asterisk has been placed next to 2 pairs, indicating that these pairs show statistically significant differences at the 95.0% confidence level. At the top of the page, 2 homogenous groups are identified using columns of X's. Within each column, the levels containing X's form a group of means within which there are no statistically significant differences.

ANEXO 3.3 ANALISIS ESTADISTICO DE VOLÁTILES EN PISCO ITALIA

Summary Statistics for Linalool

<i>Hacienda</i>	<i>Count</i>	<i>Average</i>	<i>Standard deviation</i>	<i>Coeff. of variation</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maximum</i>	<i>Range</i>
Calderon	3	250.0	4.0	1.6%	246.0	254.0	8.0
Don Aguirre	3	800.0	10.1489	1.26861%	791.0	811.0	20.0
Don Amadeo	3	250.0	18.5203	7.4081%	236.0	271.0	35.0
Emperatriz	3	570.0	14.7309	2.58437%	553.0	579.0	26.0
La Huaca	3	470.0	6.245	1.32872%	465.0	477.0	12.0
Sol Radiante	3	190.0	1.73205	0.911606%	188.0	191.0	3.0
Zapata	3	670.0	9.0	1.34328%	661.0	679.0	18.0
Total	21	457.143	223.655	48.9246%	188.0	811.0	623.0

<i>Hacienda</i>	<i>Std. skewness</i>	<i>Std. kurtosis</i>
Calderon	0	
Don Aguirre	0.602708	
Don Amadeo	1.03086	
Emperatriz	-1.2184	
La Huaca	0.914531	
Sol Radiante	-1.22474	
Zapata	0	
Total	0.403433	-1.39264

The StatAdvisor

This table shows various statistics for Linalool for each of the 7 levels of Hacienda. The one-way analysis of variance is primarily intended to compare the means of the different levels, listed here under the Average column. Select Means Plot from the list of Graphical Options to display the means graphically.

WARNING: There is more than a 3 to 1 difference between the smallest standard deviation and the largest. This may cause problems since the analysis of variance assumes that the standard deviations at all levels are equal. Select Variance Check from the list of Tabular Options to run a formal statistical test for differences among the sigmas. You may want to consider transforming the values of Linalool to remove any dependence of the standard deviation on the mean.

ANOVA Table for Linalool by Hacienda

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Between groups	998829.	6	166471.	1452.99	0.0000
Within groups	1604.0	14	114.571		
Total (Corr.)	1.00043E6	20			

The StatAdvisor

The ANOVA table decomposes the variance of Linalool into two components: a between-group component and a within-group component. The F-ratio, which in this case equals 1452.99, is a ratio of the between-group estimate to the within-group estimate. Since the P-value of the F-test is less than 0.05, there is a statistically significant difference between the mean Linalool from one level of Hacienda to another at the 95.0% confidence level. To determine which means are significantly different from which others, select Multiple Range Tests from the list of Tabular Options.

Table of Means for Linalool by Hacienda with 95.0 percent LSD intervals

			<i>Std. error</i>		
<i>Hacienda</i>	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>(pooled s)</i>	<i>Lower limit</i>	<i>Upper limit</i>
Calderon	3	250.0	6.17984	240.628	259.372
Don Aguirre	3	800.0	6.17984	790.628	809.372
Don Amadeo	3	250.0	6.17984	240.628	259.372
Emperatriz	3	570.0	6.17984	560.628	579.372
La Huaca	3	470.0	6.17984	460.628	479.372
Sol Radiante	3	190.0	6.17984	180.628	199.372
Zapata	3	670.0	6.17984	660.628	679.372
Total	21	457.143			

The StatAdvisor

This table shows the mean Linalool for each level of Hacienda. It also shows the standard error of each mean, which is a measure of its sampling variability. The standard error is formed by dividing the pooled standard deviation by the square root of the number of observations at each level. The table also displays an interval around each mean. The intervals currently displayed are based on Fisher's least significant difference (LSD) procedure. They are constructed in such a way that if two means are the same, their intervals will overlap 95.0% of the time. You can display the intervals graphically by selecting Means Plot from the list of Graphical Options. In the Multiple Range Tests, these intervals are used to determine which means are significantly different from which others.

Multiple Range Tests for Linalool by Hacienda

Method: 95.0 percent LSD

<i>Hacienda</i>	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>Homogeneous Groups</i>
Sol Radiante	3	190.0	X
Don Amadeo	3	250.0	X
Calderon	3	250.0	X
La Huaca	3	470.0	X
Emperatriz	3	570.0	X
Zapata	3	670.0	X
Don Aguirre	3	800.0	X

<i>Contrast</i>	<i>Sig.</i>	<i>Difference</i>	<i>+/- Limits</i>
Calderon - Don Aguirre	*	-550.0	18.7447
Calderon - Don Amadeo		0	18.7447
Calderon - Emperatriz	*	-320.0	18.7447
Calderon - La Huaca	*	-220.0	18.7447
Calderon - Sol Radiante	*	60.0	18.7447
Calderon - Zapata	*	-420.0	18.7447
Don Aguirre - Don Amadeo	*	550.0	18.7447
Don Aguirre - Emperatriz	*	230.0	18.7447
Don Aguirre - La Huaca	*	330.0	18.7447
Don Aguirre - Sol Radiante	*	610.0	18.7447
Don Aguirre - Zapata	*	130.0	18.7447
Don Amadeo - Emperatriz	*	-320.0	18.7447
Don Amadeo - La Huaca	*	-220.0	18.7447
Don Amadeo - Sol Radiante	*	60.0	18.7447
Don Amadeo - Zapata	*	-420.0	18.7447
Emperatriz - La Huaca	*	100.0	18.7447
Emperatriz - Sol Radiante	*	380.0	18.7447
Emperatriz - Zapata	*	-100.0	18.7447
La Huaca - Sol Radiante	*	280.0	18.7447
La Huaca - Zapata	*	-200.0	18.7447
Sol Radiante - Zapata	*	-480.0	18.7447

* denotes a statistically significant difference.

Summary Statistics for O-cymene

<i>Hacienda</i>	<i>Count</i>	<i>Average</i>	<i>Standard deviation</i>	<i>Coeff. of variation</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maximum</i>	<i>Range</i>
Calderon	3	350.0	2.64575	0.755929%	348.0	353.0	5.0
Don Aguirre	3	160.0	2.64575	1.65359%	157.0	162.0	5.0
Don Amadeo	3	10.0	1.0	10.0%	9.0	11.0	2.0
Emperatriz	3	100.0	4.3589	4.3589%	97.0	105.0	8.0
La Huaca	3	80.0	2.64575	3.30719%	77.0	82.0	5.0
Sol Radiante	3	140.0	3.60555	2.57539%	137.0	144.0	7.0
Zapata	3	140.0	6.08276	4.34483%	133.0	144.0	11.0
Total	21	140.0	99.9955	71.4254%	9.0	353.0	344.0

<i>Hacienda</i>	<i>Std. skewness</i>	<i>Std. kurtosis</i>
Calderon	1.03086	
Don Aguirre	-1.03086	
Don Amadeo	0	
Emperatriz	1.15263	
La Huaca	-1.03086	
Sol Radiante	0.814636	
Zapata	-1.18761	
Total	2.10709	0.978886

The StatAdvisor

This table shows various statistics for O-cymene for each of the 7 levels of Hacienda. The one-way analysis of variance is primarily intended to compare the means of the different levels, listed here under the Average column. Select Means Plot from the list of Graphical Options to display the means graphically.

WARNING: There is more than a 3 to 1 difference between the smallest standard deviation and the largest. This may cause problems since the analysis of variance assumes that the standard deviations at all levels are equal. Select Variance Check from the list of Tabular Options to run a formal statistical test for differences among the sigmas. You may want to consider transforming the values of O-cymene to remove any dependence of the standard deviation on the mean.

ANOVA Table for O-cymene by Hacienda

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Between groups	199800.	6	33300.0	2561.54	0.0000
Within groups	182.0	14	13.0		
Total (Corr.)	199982.	20			

The StatAdvisor

The ANOVA table decomposes the variance of O-cymene into two components: a between-group component and a within-group component. The F-ratio, which in this case equals 2561.54, is a ratio of the between-group estimate to the within-group estimate. Since the P-value of the F-test is less than 0.05, there is a statistically significant difference between the mean O-cymene from one level of Hacienda to another at the 95.0% confidence level. To determine which means are significantly different from which others, select Multiple Range Tests from the list of Tabular Options.

Table of Means for O-cymene by Hacienda with 95.0 percent LSD intervals

			<i>Std. error</i>		
<i>Hacienda</i>	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>(pooled s)</i>	<i>Lower limit</i>	<i>Upper limit</i>
Calderon	3	350.0	2.08167	346.843	353.157
Don Aguirre	3	160.0	2.08167	156.843	163.157
Don Amadeo	3	10.0	2.08167	6.84295	13.157
Emperatriz	3	100.0	2.08167	96.843	103.157
La Huaca	3	80.0	2.08167	76.843	83.157
Sol Radiante	3	140.0	2.08167	136.843	143.157
Zapata	3	140.0	2.08167	136.843	143.157
Total	21	140.0			

The StatAdvisor

This table shows the mean O-cymene for each level of Hacienda. It also shows the standard error of each mean, which is a measure of its sampling variability. The standard error is formed by dividing the pooled standard deviation by the square root of the number of observations at each level. The table also displays an interval around each mean. The intervals currently displayed are based on Fisher's least significant difference (LSD) procedure. They are constructed in such a way that if two means are the same, their intervals will overlap 95.0% of the time. You can display the intervals graphically by selecting Means Plot from the list of Graphical Options. In the Multiple Range Tests, these intervals are used to determine which means are significantly different from which others.

Multiple Range Tests for O-cymene by Hacienda

Method: 95.0 percent LSD

<i>Hacienda</i>	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>Homogeneous Groups</i>
Don Amadeo	3	10.0	X
La Huaca	3	80.0	X
Emperatriz	3	100.0	X
Sol Radiante	3	140.0	X
Zapata	3	140.0	X
Don Aguirre	3	160.0	X
Calderon	3	350.0	X

<i>Contrast</i>	<i>Sig.</i>	<i>Difference</i>	<i>+/- Limits</i>
Calderon - Don Aguirre	*	190.0	6.31409
Calderon - Don Amadeo	*	340.0	6.31409
Calderon - Emperatriz	*	250.0	6.31409
Calderon - La Huaca	*	270.0	6.31409
Calderon - Sol Radiante	*	210.0	6.31409
Calderon - Zapata	*	210.0	6.31409
Don Aguirre - Don Amadeo	*	150.0	6.31409
Don Aguirre - Emperatriz	*	60.0	6.31409
Don Aguirre - La Huaca	*	80.0	6.31409
Don Aguirre - Sol Radiante	*	20.0	6.31409
Don Aguirre - Zapata	*	20.0	6.31409
Don Amadeo - Emperatriz	*	-90.0	6.31409
Don Amadeo - La Huaca	*	-70.0	6.31409
Don Amadeo - Sol Radiante	*	-130.0	6.31409
Don Amadeo - Zapata	*	-130.0	6.31409
Emperatriz - La Huaca	*	20.0	6.31409
Emperatriz - Sol Radiante	*	-40.0	6.31409
Emperatriz - Zapata	*	-40.0	6.31409
La Huaca - Sol Radiante	*	-60.0	6.31409
La Huaca - Zapata	*	-60.0	6.31409
Sol Radiante - Zapata		0	6.31409

* denotes a statistically significant difference.

The StatAdvisor

This table applies a multiple comparison procedure to determine which means are significantly different from which others. The bottom half of the output shows the estimated difference between each pair of means. An asterisk has been placed next to 20 pairs, indicating that these pairs show statistically significant differences at the 95.0% confidence level. At the top of the page, 6 homogenous groups are identified using columns of X's. Within each column, the levels containing X's form a group of means within which there are no statistically significant differences. The method currently being used to discriminate among the means is Fisher's least significant difference (LSD) procedure. With this method, there is a 5.0% risk of calling each pair of means significantly different when the actual difference equals 0.

Summary Statistics for Nerol

<i>Hacienda</i>	<i>Count</i>	<i>Average</i>	<i>Standard deviation</i>	<i>Coeff. of variation</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maximum</i>	<i>Range</i>
Calderon	3	50.0	6.55744	13.1149%	43.0	56.0	13.0
Don Aguirre	3	70.0	1.73205	2.47436%	68.0	71.0	3.0
Don Amadeo	3	30.0	5.2915	17.6383%	26.0	36.0	10.0
Emperatriz	3	50.0	5.56776	11.1355%	44.0	55.0	11.0
La Huaca	3	73.3333	4.72582	6.44429%	68.0	77.0	9.0
Sol Radiante	3	60.0	4.3589	7.26483%	57.0	65.0	8.0
Zapata	3	40.0	2.64575	6.61438%	38.0	43.0	5.0
Total	21	53.3333	15.3406	28.7636%	26.0	77.0	51.0

<i>Hacienda</i>	<i>Std. skewness</i>	<i>Std. kurtosis</i>
Calderon	-0.473963	
Don Aguirre	-1.22474	
Don Amadeo	1.03086	
Emperatriz	-0.553065	
La Huaca	-0.982621	
Sol Radiante	1.15263	
Zapata	1.03086	
Total	-0.256438	-0.967434

The StatAdvisor

This table shows various statistics for Nerol for each of the 7 levels of Hacienda. The one-way analysis of variance is primarily intended to compare the means of the different levels, listed here under the Average column. Select Means Plot from the list of Graphical Options to display the means graphically.

WARNING: There is more than a 3 to 1 difference between the smallest standard deviation and the largest. This may cause problems since the analysis of variance assumes that the standard deviations at all levels are equal. Select Variance Check from the list of Tabular Options to run a formal statistical test for differences among the sigmas. You may want to consider transforming the values of Nerol to remove any dependence of the standard deviation on the mean.

ANOVA Table for Nerol by Hacienda

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Between groups	4400.0	6	733.333	33.48	0.0000
Within groups	306.667	14	21.9048		
Total (Corr.)	4706.67	20			

The StatAdvisor

The ANOVA table decomposes the variance of Nerol into two components: a between-group component and a within-group component. The F-ratio, which in this case equals 33.4783, is a ratio of the between-group estimate to the within-group estimate. Since the P-value of the F-test is less than 0.05, there is a statistically significant difference between the mean Nerol from one level of Hacienda to another at the 95.0% confidence level. To determine which means are significantly different from which others, select Multiple Range Tests from the list of Tabular Options.

Table of Means for Nerol by Hacienda with 95.0 percent LSD intervals

			<i>Std. error</i>		
<i>Hacienda</i>	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>(pooled s)</i>	<i>Lower limit</i>	<i>Upper limit</i>
Calderon	3	50.0	2.70214	45.9019	54.0981
Don Aguirre	3	70.0	2.70214	65.9019	74.0981
Don Amadeo	3	30.0	2.70214	25.9019	34.0981
Emperatriz	3	50.0	2.70214	45.9019	54.0981
La Huaca	3	73.3333	2.70214	69.2353	77.4314
Sol Radiante	3	60.0	2.70214	55.9019	64.0981
Zapata	3	40.0	2.70214	35.9019	44.0981
Total	21	53.3333			

Multiple Range Tests for Nerol by Hacienda

Method: 95.0 percent LSD

<i>Hacienda</i>	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>Homogeneous Groups</i>
Don Amadeo	3	30.0	X
Zapata	3	40.0	X
Emperatriz	3	50.0	X
Calderon	3	50.0	X
Sol Radiante	3	60.0	X
Don Aguirre	3	70.0	X
La Huaca	3	73.3333	X

<i>Contrast</i>	<i>Sig.</i>	<i>Difference</i>	<i>+/- Limits</i>
Calderon - Don Aguirre	*	-20.0	8.19613
Calderon - Don Amadeo	*	20.0	8.19613
Calderon - Emperatriz		0	8.19613
Calderon - La Huaca	*	-23.3333	8.19613
Calderon - Sol Radiante	*	-10.0	8.19613
Calderon - Zapata	*	10.0	8.19613
Don Aguirre - Don Amadeo	*	40.0	8.19613

Don Aguirre - Emperatriz	*	20.0	8.19613
Don Aguirre - La Huaca		-3.33333	8.19613
Don Aguirre - Sol Radiante	*	10.0	8.19613
Don Aguirre - Zapata	*	30.0	8.19613
Don Amadeo - Emperatriz	*	-20.0	8.19613
Don Amadeo - La Huaca	*	-43.3333	8.19613
Don Amadeo - Sol Radiante	*	-30.0	8.19613
Don Amadeo - Zapata	*	-10.0	8.19613
Emperatriz - La Huaca	*	-23.3333	8.19613
Emperatriz - Sol Radiante	*	-10.0	8.19613
Emperatriz - Zapata	*	10.0	8.19613
La Huaca - Sol Radiante	*	13.3333	8.19613
La Huaca - Zapata	*	33.3333	8.19613
Sol Radiante - Zapata	*	20.0	8.19613

* denotes a statistically significant difference.

The StatAdvisor

This table applies a multiple comparison procedure to determine which means are significantly different from which others. The bottom half of the output shows the estimated difference between each pair of means. An asterisk has been placed next to 19 pairs, indicating that these pairs show statistically significant differences at the 95.0% confidence level. At the top of the page, 5 homogenous groups are identified using columns of X's. Within each column, the levels containing X's form a group of means within which there are no statistically significant differences. The method currently being used to discriminate among the means is Fisher's least significant difference (LSD) procedure. With this method, there is a 5.0% risk of calling each pair of means significantly different when the actual difference equals 0.

ANEXO 4.4 ANALISIS ESTADISTICO VOLÁTIL EN PISCO QUEBRANTA

(ALCOHOL SUPERIOR - ALCOHOL FENILETÍLICO)

Summary Statistics for Phenyl Ethyl Alcohol

<i>Hacienda</i>	<i>Count</i>	<i>Average</i>	<i>Standard deviation</i>	<i>Coeff. of variation</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maximum</i>	<i>Range</i>
Calderon	3	180.0	7.93725	4.40959%	174.0	189.0	15.0
Don Aguirre	3	220.0	12.1244	5.51107%	209.0	233.0	24.0
Don Amadeo	3	240.0	13.0767	5.44862%	231.0	255.0	24.0
Emperatriz	3	280.0	13.4536	4.80487%	265.0	291.0	26.0
La Huaca	3	100.0	7.93725	7.93725%	91.0	106.0	15.0
Sol Radiante	3	120.0	3.60555	3.00463%	117.0	124.0	7.0
Zapata	3	120.0	6.08276	5.06897%	116.0	127.0	11.0
Total	21	180.0	66.2382	36.799%	91.0	291.0	200.0

<i>Hacienda</i>	<i>Std. skewness</i>	<i>Std. kurtosis</i>
Calderon	1.03086	
Don Aguirre	0.510608	
Don Amadeo	1.15263	
Emperatriz	-0.862429	
La Huaca	-1.03086	
Sol Radiante	0.814636	
Zapata	1.18761	
Total	0.415087	-1.35775

The StatAdvisor

This table shows various statistics for Phenyl Ethyl Alcohol for each of the 7 levels of Hacienda. The one-way analysis of variance is primarily intended to compare the means of the different levels, listed here under the Average column. Select Means Plot from the list of Graphical Options to display the means graphically.

WARNING: There is more than a 3 to 1 difference between the smallest standard deviation and the largest. This may cause problems since the analysis of variance assumes that the standard deviations at all levels are equal. Select Variance Check from the list of Tabular Options to run a formal statistical test for differences among the sigmas. You may want to consider transforming the values of Phenyl Ethyl Alcohol to remove any dependence of the standard deviation on the mean.

ANOVA Table for Phenyl Ethyl Alcohol by Hacienda

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Between groups	86400.0	6	14400.0	149.33	0.0000
Within groups	1350.0	14	96.4286		
Total (Corr.)	87750.0	20			

The StatAdvisor

The ANOVA table decomposes the variance of Phenyl Ethyl Alcohol into two components: a between-group component and a within-group component. The F-ratio, which in this case equals 149.333, is a ratio of the between-group estimate to the within-group estimate. Since the P-value of the F-test is less than 0.05, there is a statistically significant difference between the mean Phenyl Ethyl Alcohol from one level of Hacienda to another at the 95.0% confidence level. To determine which means are significantly different from which others, select Multiple Range Tests from the list of Tabular Options.

Table of Means for Phenyl Ethyl Alcohol by Hacienda with 95.0 percent LSD intervals

<i>Hacienda</i>	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>Std. error</i> <i>(pooled s)</i>	<i>Lower limit</i>	<i>Upper limit</i>
Calderon	3	180.0	5.66947	171.402	188.598
Don Aguirre	3	220.0	5.66947	211.402	228.598
Don Amadeo	3	240.0	5.66947	231.402	248.598
Emperatriz	3	280.0	5.66947	271.402	288.598
La Huaca	3	100.0	5.66947	91.4017	108.598
Sol Radiante	3	120.0	5.66947	111.402	128.598
Zapata	3	120.0	5.66947	111.402	128.598
Total	21	180.0			

The StatAdvisor

This table shows the mean Phenyl Ethyl Alcohol for each level of Hacienda. It also shows the standard error of each mean, which is a measure of its sampling variability. The standard error is formed by dividing the pooled standard deviation by the square root of the number of observations at each level. The table also displays an interval around each mean. The intervals currently displayed are based on Fisher's least significant difference (LSD) procedure. You can display the intervals graphically by selecting Means Plot from the list of Graphical Options. In the Multiple Range Tests, these intervals are used to determine which means are significantly different from which others.

Multiple Range Tests for Phenyl Ethyl Alcohol by Hacienda

Method: 95.0 percent LSD

<i>Hacienda</i>	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>Homogeneous Groups</i>
La Huaca	3	100.0	X
Zapata	3	120.0	X
Sol Radiante	3	120.0	X
Calderon	3	180.0	X
Don Aguirre	3	220.0	X
Don Amadeo	3	240.0	X
Emperatriz	3	280.0	X

<i>Contrast</i>	<i>Sig.</i>	<i>Difference</i>	<i>+/- Limits</i>
Calderon - Don Aguirre	*	-40.0	17.1966
Calderon - Don Amadeo	*	-60.0	17.1966
Calderon - Emperatriz	*	-100.0	17.1966
Calderon - La Huaca	*	80.0	17.1966
Calderon - Sol Radiante	*	60.0	17.1966
Calderon - Zapata	*	60.0	17.1966
Don Aguirre - Don Amadeo	*	-20.0	17.1966
Don Aguirre - Emperatriz	*	-60.0	17.1966
Don Aguirre - La Huaca	*	120.0	17.1966
Don Aguirre - Sol Radiante	*	100.0	17.1966
Don Aguirre - Zapata	*	100.0	17.1966
Don Amadeo - Emperatriz	*	-40.0	17.1966
Don Amadeo - La Huaca	*	140.0	17.1966
Don Amadeo - Sol Radiante	*	120.0	17.1966
Don Amadeo - Zapata	*	120.0	17.1966
Emperatriz - La Huaca	*	180.0	17.1966
Emperatriz - Sol Radiante	*	160.0	17.1966
Emperatriz - Zapata	*	160.0	17.1966
La Huaca - Sol Radiante	*	-20.0	17.1966
La Huaca - Zapata	*	-20.0	17.1966
Sol Radiante - Zapata		0	17.1966

* denotes a statistically significant difference.