



6º CONGRESO FORESTAL ESPAÑOL

6CFE01-554

Montes: Servicios y desarrollo rural
10-14 junio 2013
Vitoria-Gasteiz



Edita: Sociedad Española de Ciencias Forestales
Vitoria-Gasteiz, 10-14 junio de 2013
ISBN: 978-84-937964-9-5
© Sociedad Española de Ciencias Forestales

Análisis discriminante de la procedencia geográfica de planchas y tapones de corcho natural mediante espectroscopía en el infrarrojo cercano

PRADES LÓPEZ, C.¹, GÓMEZ SÁNCHEZ, I.², GARCÍA OLMO, J.³ y GONZÁLEZ ADRADOS, J.R.⁴,

¹Departamento de Ingeniería Forestal. E.T.S. Ingenieros Agrónomos y Montes. Universidad de Córdoba

²Prinur, S.A. Grupo Sacyr Vallehermoso.

³Unidad de Espectroscopía NIR / MIR. Servicio Central de Apoyo a la Investigación. Universidad de Córdoba

⁴Centro de Investigación Forestal CIFOR. Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria INIA

Resumen

El objetivo de este trabajo es evaluar el potencial de la espectroscopía en el infrarrojo cercano combinada con análisis multivariante para identificar el origen geográfico de planchas y tapones de corcho natural. Se utilizaron tres colectivos, el primero formado por 479 planchas de Marruecos, Portugal y España (escala internacional), el segundo por 179 planchas de Andalucía, Cataluña y Extremadura (escala nacional) y el tercero por 90 tapones de Andalucía y Cataluña. Se obtuvieron los datos espectroscópicos de las planchas y tapones en la sección transversal y de los tapones las secciones tangencial y radial, con un espectrofotómetro FossNIRSSystems 6500SYII mediante sonda de fibra óptica en la modalidad de reflectancia remota y longitudes de onda 400-2500 nm. Se obtuvieron diferentes modelos discriminantes mediante PLS2 con el 70% de las muestras, utilizándose el otro 30% en la validación. Se clasificaron correctamente el 98% de las planchas a escala internacional, el 95% de las planchas a escala nacional y el 90% de los tapones (sección transversal), en la calibración y en la validación. Los resultados obtenidos demuestran el potencial de la tecnología NIRS para utilizarse como método rápido y exacto en la predicción de la procedencia geográfica del corcho en plancha y tapón.

Palabras clave

NIRS, bandas de absorción, suberina, lignina, celulosa, *Quercus suber*, trazabilidad, cadena de custodia.

1. Introducción

El monte alcornocal es un ecosistema multifuncional que cumple una importante función ambiental, social y económica. Su principal aprovechamiento es el corcho, producto natural procedente de la corteza de alcornoque (*Quercus suber* L) que es conocido por su aplicación mas importante como tapamiento de vinos y otras bebidas. El término plancha hace referencia al corcho extraído del alcornoque que ha sido objeto de una cocción en agua tras la cual se almacena y seca en condiciones controladas de humedad y temperatura. En el proceso de fabricación del tapón natural, las planchas se cortan y clasifican manteniendo la materia prima sus propiedades prácticamente inalteradas.

El corcho está formado por una serie de compuestos químicos que se dividen en componentes estructurales y no estructurales. Los componentes estructurales, suberina (45-50%), lignina (20-25%) y holocelulosas (15-20%), son los responsables de la ultraestructura de la pared celular, característica de las células del felógeno de *Quercus suber* (TEIXEIRA & PEREIRA, 2010). Los componentes no estructurales son moléculas de bajo o medio peso molecular, en porcentajes muy variables comprendidos entre 8 y 24 %. Puede haber cientos

de moléculas diferentes, entre las que cabe destacar alcanos, alkanoles, ceras, triterpenos, ácidos grasos, glicéridos, esteroides, fenoles y polifenoles (PEREIRA, 2007).

El tejido suberoso es un tejido muy homogéneo con estructura alveolar, constituido principalmente por células muertas de parénquima y atravesado por canales lenticulares que permiten el intercambio gaseoso y la respiración de los tejidos vivos del interior del árbol. Sin embargo, el corcho es un material muy heterogéneo debido a la variación en el tamaño de las células y las deformaciones que experimentan como consecuencia de las tensiones de crecimiento. Las variaciones en la composición química del corcho están relacionadas con el material del interior de los canales lenticulares, que no contiene suberina y cuyos porcentajes de lignina y extractivos son superiores a la media (PEREIRA, 2007).

El crecimiento del corcho se produce en hiladas radiales, pudiéndose diferenciar las células de primer crecimiento, de mayor altura y menor espesor de membrana, de las células de segundo crecimiento, de menor altura y mayor espesor de membrana (SÁNCHEZ GONZÁLEZ et al, 2007). Estas variaciones en el crecimiento influyen en las propiedades del corcho y determinan el espesor del anillo de crecimiento, que puede variar entre 1- 6 mm según la región de procedencia (PEREIRA, 2007). En España varían entre 2,6 mm/año en Cataluña y 5,4 mm/año en Andalucía (GONZÁLEZ-ADRADOS et al, 2000).

Los más de dos millones de hectáreas de alcornoques en el mundo se hallan distribuidas alrededor del mar mediterráneo, en el suroeste de Europa y Norte de África. Portugal, Marruecos y España suponen un 77 % de la superficie y más de un 75 % de la producción. En España, Andalucía, Cataluña y Extremadura suponen un 93 % de la superficie y un 90 % de la producción (MONTERO Y CAÑELLAS, 2003).

El corcho procedente de montes gestionados de manera sostenible y certificados según el criterio establecido en la Conferencia de Lisboa (1998) está siendo demandado por muchas empresas. El mecanismo para el seguimiento del material certificado desde el monte hasta el producto final a través de la cadena de custodia (WINGATE & MCFARLANE, 2005), empezó en el sector del corcho en 2007. Desde entonces el número de compañías certificadas ha ido en aumento en todo el mundo, especialmente en Europa y Estados Unidos. Por esta razón, es interesante desarrollar una herramienta objetiva que pueda utilizarse para verificar la procedencia geográfica de las planchas de corcho en la industria, asegurando la trazabilidad de los tapones de corcho y mejorando la cadena de custodia de los productos de corcho.

El análisis cualitativo mediante las técnicas quimiométricas de análisis NIRS se ha utilizado para diferenciar grupos de muestras con características comunes. En el sector forestal, los estudios realizados en los últimos 15 años muestran la capacidad de la tecnología NIRS para predecir propiedades físicas, mecánicas y químicas de la madera (SCHIMLECK et al, 2000a) y otros parámetros de interés (TSUCHIKAWA, 2007). También se aplicó la tecnología NIRS a la identificación de especies de madera de diferente género, entre varias especies del mismo género y entre diferentes procedencias (SCHIMLECK et al, 2000b; TSUCHIKAWA, 2003; JONES et al, 2005).

En lo que se refiere al corcho la tecnología NIRS mediante análisis cuantitativo se ha aplicado al corcho en plancha para estimar calidad visual, porosidad y contenido de humedad, con resultados prometedores, y mediante análisis cualitativo para estimar la procedencia geográfica (PRADES et al, 2010) obteniéndose mejores resultados que con otras técnicas como FT-IR o ¹³C-NMR (LOPES et al, 2001).

2. Objetivos

El objetivo de este trabajo es evaluar la viabilidad de la tecnología NIRS para autentificar la procedencia geográfica del corcho en plancha y tapones de corcho, mediante el desarrollo de modelos multivariantes de clasificación utilizando un colectivo muestral formado por planchas y tapones de los países y regiones productores más importantes en el mundo, a escala internacional y en España, a escala nacional.

3. Metodología

3.1. Material experimental

Las planchas de corcho provienen de la colección “CORKASSESS” y fueron facilitadas por el Centro de Investigaciones Forestales (CIFOR) del Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias (INIA). El número total de planchas utilizado es de 479 y provienen de las siguientes áreas productoras: Marruecos (60 muestras), Portugal (240) y España (179). A su vez las 179 muestras españolas proceden de Cataluña (60 muestras), Extremadura (59) y Andalucía (60).

La clasificación del corcho en plancha se realizó por el método tradicional mediante inspección visual. Las muestras se cocieron en agua durante 1 hora en sus lugares de procedencia y se clasificaron en 8 clases de calidad visual por un único operario, correspondiendo la octava clase a refugo o corcho no apto para fabricar tapón. Las dimensiones aproximadas de las piezas son de 20x2 cm en las direcciones tangencial y axial, correspondiendo la dirección radial al espesor y siendo, en consecuencia, variable. Las muestras procedentes de Marruecos, tienen características diferentes siendo en general de tamaño inferior y de medidas irregulares.

También se emplearon en el estudio 90 tapones naturales de 24 mm de diámetro y 44 mm de longitud, producidos con corcho proveniente de Andalucía (45 tapones) y Cataluña (45 tapones), de calidades buena, media y comercial.

Previamente a la obtención de los espectros las planchas y los tapones se estabilizaron en cámara climática marca Dycometal CCK81 durante una semana a 20°C de temperatura y 65% de humedad relativa.

3.2. Instrumentación y recogida de espectros

Las muestras se escanearon con una sonda remota de fibra óptica (NR-6539-A) conectada a un espectrofotómetro Foss-NIRSystems 6500 equipado con 2 detectores: uno para 400 a 1098 nm (denominada región VIS) y otra para 1100 a 2500 nm (denominada región NIR).

Los espectros se recogieron en la modalidad de reflectancia, cada 2 nm desde 400 a 2500 nm. Los datos de absorbancia se obtuvieron y almacenaron como $\log(1/R)$, donde R es la reflectancia, utilizando software WinISI II versión 1.50 (Infrasoft International, Port Matilda, PA, USA). Se grabó un espectro de referencia antes de analizar cada muestra y se obtuvieron 4 tipos de espectros, que se relacionan a continuación (Figura 1):

- Corcho en plancha, en la sección transversal del corcho con plantilla rectangular (4 cm²)
- Base del tapón, en la sección transversal del corcho con plantilla circular (3,14 cm²)
- Costado del tapón, en la sección tangencial del corcho con plantilla rectangular (4 cm²)
- Costado del tapón, en la sección radial del corcho y plantilla rectangular (4 cm²)

Para el corcho en plancha los espectros se obtuvieron en la sección transversal y el número de espectros varió en función del calibre. El tamaño de la ventana de 10 mm x 40 mm se definió con el objetivo de obtener al menos dos espectros de cada muestra, uno a la derecha y otro a la izquierda de la sección. Al variar sustancialmente los calibres de las muestras se recogieron de 2 a 10 espectros por muestra, la mitad en el lado izquierdo y la otra mitad en el derecho, que se mediaron para obtener un espectro medio. El espectro medio se utilizó para determinar la relación con la procedencia geográfica (Figura 1).

Para el tapón se usaron 2 plantillas diferentes, una para las bases con forma circular y 20 mm de diámetro y para el contorno se utilizó la misma plantilla empleada para las planchas de corcho de 10 mm x 40 mm. Se obtuvieron 2 espectros en las bases, uno en cada base, y 2 en el contorno o costado del tapón, uno en la cara perpendicular a los anillos de crecimiento y otro en la cara paralela (Figura 1b). En total se obtuvieron 4 espectros por tapón que no pudieron combinarse ya que las superficies de absorbancia eran diferentes. Se mediaron los dos espectros de la cara lateral y los dos espectros de la base obteniéndose los espectros medios que se utilizaron para determinar la relación con la procedencia geográfica.

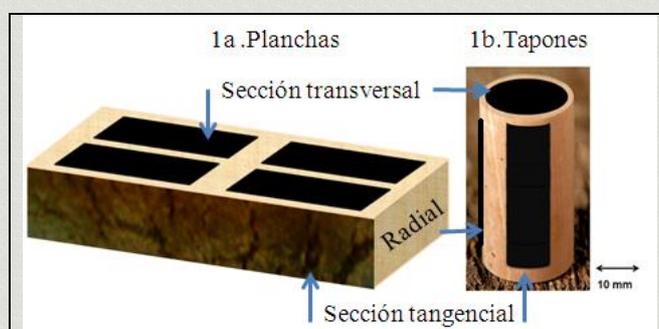


Figura 1. Áreas seleccionadas para el análisis NIR en las muestras de corcho en plancha (sección transversal) (a) y en la base (sección transversal) y cuerpo del tapón (secciones radial y tangencial) (b)

2.3. Análisis quimiométrico cualitativo

Los espectros de las planchas y los tapones se analizaron utilizando el software WinISI II ver.1.50. La población total de espectros se dividió de forma aleatoria y de manera proporcional a cada procedencia en dos colectivos, de calibración y validación, con 2/3 y 1/3 de las muestras respectivamente.

El origen de las muestras se estimó mediante modelos de clasificación desarrollados por análisis discriminante basado en regresión por mínimos cuadrados parciales (DPLS)

(KOWALSKI, 1984). De forma breve, DPLS correlaciona los datos espectrales (X) con las clases o grupos definidos (Y), maximizando la covarianza entre los dos tipos de variables con el objetivo de desarrollar el mejor modelo de clasificación (VANDENGINSTE et al, 1998) (MASSART et al, 1997). Una muestra de características desconocidas es clasificada en función del valor predicho para la variable Y por el modelo DPLS desarrollado, el cual debería ser cercano al valor usado para codificar la clase. En este trabajo, se emplearon 3 clases para corcho en plancha y 2 para tapones. La pertenencia a una clase se cuantificó mediante el valor de 2 mientras que a la no pertenencia se le asignó el valor 1. Cada muestra fue clasificada en aquella clase en la que presentó un valor más cercano a 2.

Previamente al desarrollo de los modelos de clasificación los datos espectrales fueron sometidos a diferentes pretratamientos de la señal. Para la corrección del efecto Scatter se empleó el algoritmo SNV&DT (Standard normal variate and detrend) (BARNES et al, 1989). Los espectros se transformaron mediante diferentes combinaciones de tratamiento matemático de derivadas en distintos rangos espectrales: región VIS+NIR (400-2500 nm), región NIR (1100-2500 nm) y región de 400-2200 nm (SHENK & WESTERHAUS, 1995).

Se desarrollaron dos modelos de clasificación para las planchas de corcho con tres clases cada uno, a escala internacional: Marruecos, Portugal y España, y a escala nacional: Andalucía, Cataluña y Extremadura. Para clasificar la procedencia de los tapones entre Andalucía y Cataluña se desarrollaron dos modelos, uno a partir de los espectros de las bases y otro a partir de los espectros de los costados.

La evaluación estadística de los modelos se realizó mediante validación externa utilizando el tercio de las muestras que no habían participado en la calibración. La validación de los métodos de análisis cualitativo se realiza tradicionalmente mediante el estudio del porcentaje de muestras correcta o incorrectamente clasificadas (MASSART et al, 1997).

4. Resultados

4.1. Estudio espectral

La figura 2 muestra el espectro medio obtenido en la región VIS+NIR para la sección transversal de las planchas, las bases y los costados de los tapones. El espectro medio de las planchas se sitúa muy próximo al espectro medio de los costados, ambos se obtienen en la misma superficie (4 cm^2) pero el desplazamiento entre ambos puede radicar en la diferente absorción del corcho en las diferentes secciones donde se obtienen los espectros, transversal para el corcho en plancha, radial y tangencial para los costados de los tapones. El espectro medio de las bases de los tapones, muestra las mismas bandas aunque su intensidad - log (1/R) - es claramente inferior, debido a que la superficie de absorción ($3,14 \text{ cm}^2$) es también menor.

Se observaron unas mínimas diferencias entre los espectros obtenidos para el corcho en plancha y los tapones en la región NIR, con una clara superposición de los espectros y diferencias entre los picos de absorción de los espectros medios del orden de $\pm 2 \text{ nm}$. Pueden apreciarse los picos de absorción correspondientes a grupos $-\text{CH}$, que están contribuyendo fundamentalmente a las bandas alrededor de 1215, 1730, 2146, 2310, 2354 nm, y otras debidas a grupos $-\text{OH}$, alrededor de 1450 y 1930 nm (SHENK et al, 2001; PRADES et al, 2010). En concreto, las bandas 1215 y 1730 corresponden a grupos $-\text{CH}$ en primer y segundo

sobretono respectivamente asociado a una estructura $-\text{CH}_2$. Las bandas de 1450 y 1930 corresponden al primer sobretono y bandas de combinación, del grupo $-\text{OH}$, presente mayoritariamente en el agua. La banda de 2146 está asociada fundamentalmente a las bandas de combinación $-\text{CH}$ y $\text{C}=\text{O}$ (SHENK & WESTERHAUS, 1995). La región de 2308-2500 nm corresponde a bandas de combinación del grupo $-\text{CH}$ en estructuras $-\text{CH}$ y $-\text{CH}_2$ (MURRAY & WILLIAMS, 1987).

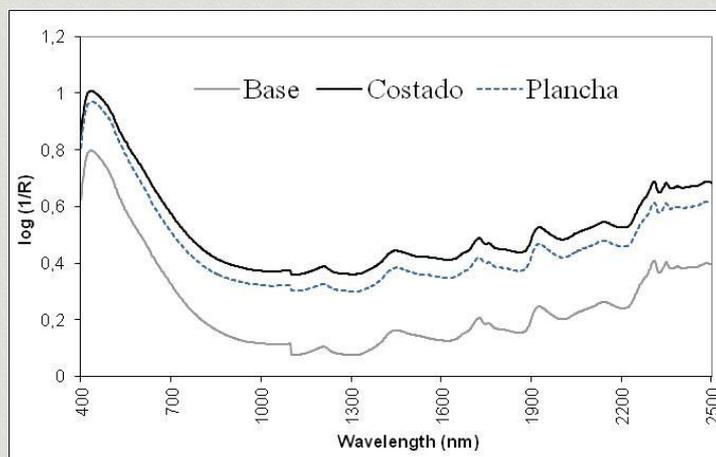


Figura 2. Espectro medio obtenido para las planchas de corcho, las bases de los tapones y los costados de los tapones

En los picos de absorción se identifican claramente los enlaces presentes en los compuestos principales del corcho: Suberina ($-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{COOH}$); Celulosa ($-\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$); Lignina (OH fenólicos, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$) (Tabla 1). Los componentes principales del corcho se identifican en la literatura en las siguientes bandas: Aceite (2310), celulosa (1490, 1780, 1820, 1930, 2335, 2347, 2352, 2488) y lignina (1170, 1410, 1417, 1420, 1440, 1685) (SHENK et al, 2001). En los espectros brutos se identifican claramente las bandas de 2310, 1930, 2352 y 1440.

Tabla 1. Asignación de bandas de absorción y grupos funcionales a los principales compuestos del corcho (34,35)

Mean absorption band		Grupo funcional	Estructura		Compuesto corcho
Intervalo (nm)	Pico (nm)				
1158-1338	1215	$-\text{CH}$		Grupo $-\text{CH}_2$	
1424-1612	1450	$-\text{OH}$	Primer sobretono y bandas de combinación	Grupo $-\text{OH}$	Celulosa
1718-1822	1730	$-\text{CH}$	Primer sobretono	Grupo $-\text{CH}_2$	
1882-1960	1930	$-\text{OH}$	Primer sobretono y bandas de combinación	Grupo $-\text{OH}$	Celulosa
1960-2152	2146	$-\text{CH}$	Bandas de combinación	$-\text{CH}$ y $\text{C}=\text{O}$	
2308-2500	2310	$-\text{CH}$	Bandas de combinación	$-\text{CH}$ y $-\text{CH}_2$	Suberina Celulosa
	2354	$-\text{CH}$			

En la región VIS (400-1100 nm), las diferencias entre los espectros medios siguen las mismas pautas descritas para la región NIR. El espectro muestra un máximo de absorción a 450 nm y un pico en la región de 500 a 600 nm debido a color marrón oscuro de este tipo e muestras (WILLIAMS & NORRIS, 2001)

El análisis gráfico de las medias y las desviaciones típicas de la primera derivada de los espectros del corcho en plancha (Figura 3), muestra la homogeneidad en ambas regiones

(VIS+NIR). Las diferencias entre los picos de absorción de los valores medios de la primera derivada son del orden de ± 2 nm, igual que en los espectros sin derivar. Los resultados son muy similares para las bases y los costados de los tapones.

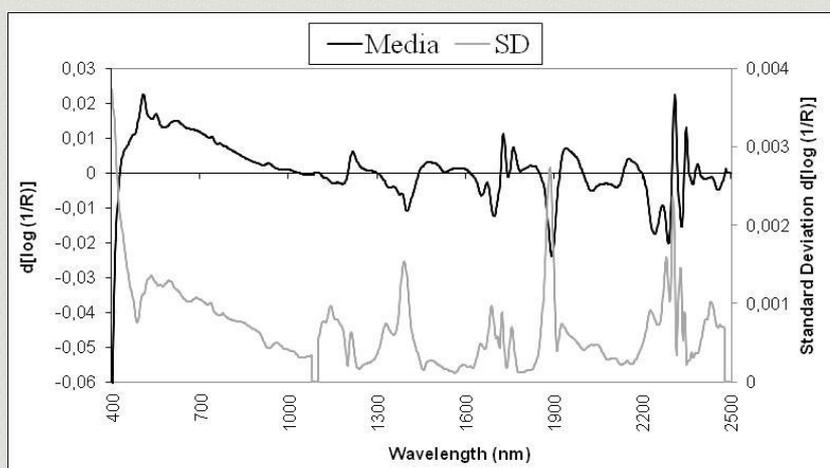


Figura 3. Valor medio y desviación típica de la primera derivada de los espectros obtenidos para las planchas de corcho

En la región NIR (Figura 3), los principales picos de la primera derivada corresponden a las bandas 1150, 1400, 1690, 1900, 2230, 2300, 2344 y 2436, teniendo la banda de 2300 dos picos marcados. Los picos de absorción de la primera derivada se desplazan en relación al espectro bruto (1150–1215, 1400–1450, 1690–1730, 1900–1930, 2230–2310, 2300–2310, 2344–2354, 2436–2490), estableciéndose un paralelismo entre ambos. Las desviaciones típicas con valores más altos corresponden a las bandas de 1900 y 2310, a las bandas de 2282, 2330 y 1400 para valores medios, y a las bandas de 2436, 2230, 1150 y 1690 para valores más bajos. Como era de esperar la mayor variabilidad corresponde a las bandas con mayor absorbancia en los espectros brutos 1930, 2310, seguidas de las bandas 1450, 1215, 1730. En consecuencia, la mayor variabilidad entre los espectros podría deberse fundamentalmente a diferencias en contenidos de grupos $-OH$ y $-CH$ o $C=O$.

En la región VIS (Figura 3) la mayor desviación típica se produce para 400 nm y disminuye progresivamente hasta 490 nm, alcanzando otro máximo entre 500 y 600 nm. A partir de entonces a mayor longitud de onda menor desviación típica. La desviación típica en la banda de 450 nm indica que la influencia del color en la clasificación es pequeña.

4.2. Estudio de los modelos

Los mejores modelos se obtuvieron en todos los casos en la región de 400 a 2200 nm, con pre-tratamiento, SNV+DT (con una excepción) y segunda derivada. Los errores de clasificación y evaluación fueron inferiores al 5% para el corcho en plancha y al 10% para los tapones.

Debido a que los espectros en las regiones VIS+NIR son muy sensibles a la calidad superficial y rugosidad, los modelos podrían estar clasificando las muestras en función de estos factores y de diferencias en características anatómicas y estructurales más que a partir de la procedencia geográfica. Para comprobar esta posibilidad se obtuvieron modelos para aspecto visual y calibre, como indicadores de la calidad superficial y rugosidad respectivamente, que proporcionaron errores mayores a los obtenidos en la clasificación de la

procedencia geográfica. Por lo tanto, aunque aspecto visual y calibre pueden tener influencia en la clasificación, no explican los resultados. La tecnología NIRS detecta otros factores, o la combinación de otros factores que permiten clasificar correctamente la procedencia geográfica de las planchas. A continuación se describen los mejores modelos para cada caso.

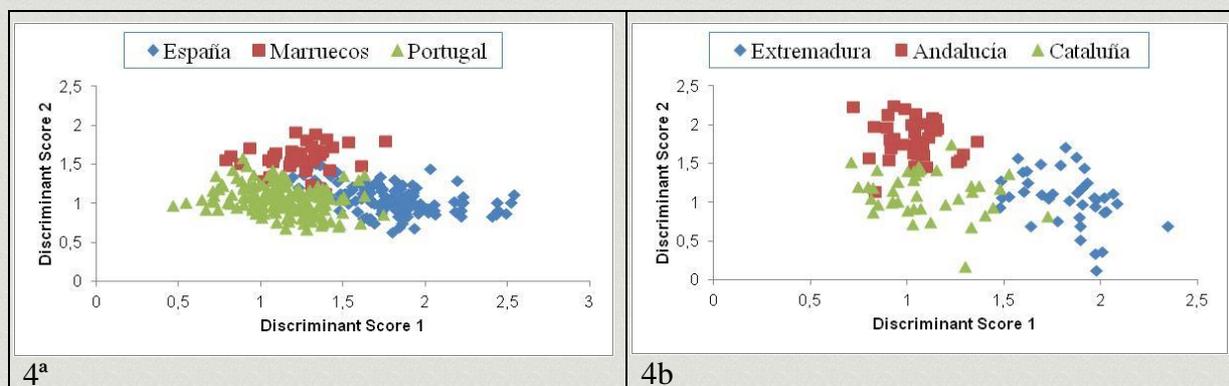


Figura 4. Distribución tridimensional de las poblaciones espectrales del corcho en plancha en los modelos seleccionados a escala internacional (4a) y nacional (4b)

Modelos de planchas de corcho a escala internacional para la discriminación entre planchas de corcho de Marruecos, Portugal y España (Tabla 2, figura 4a)

En el mejor modelo a escala internacional los errores de clasificación y validación son iguales y su valor es del 1,88. Este es el único caso en que el mejor modelo se obtiene sin pre-tratamiento (sin corrección de scatter). Se clasifican correctamente el 100 % de las muestras de Portugal, el 95 % de España y el 100 % de Marruecos. La mayor varianza de la población muestral española se debería a una menor uniformidad en las características ecológicas de los alcornoques, situados en el noroeste (Cataluña), sudeste (Extremadura) y sur de la Península (Andalucía), motivo que también justificaría la buena discriminación de la procedencia en el modelo nacional.

Tabla 2. Modelos de clasificación de procedencia en planchas de corcho a escala internacional y nacional.

Modelos planchas		Internacional ^(*)			Nacional ^(**)			
Procedencia geográfica		Marruecos	Portugal	España	Andalucía	Cataluña	Extremadura	
Clasificación	Nº muestras mal clasificadas	0/40	0/160	6/119	3/40	2/40	0/39	
	(% Error clasificación)	Parcial	0	0	5	7,5	5	0
		Total	1,9			4,2		
Validación	Nº muestras mal clasificadas	1/20	1/80	1/60	0/20	1/20	0/20	
	(% Error validación)	Parcial	5	1,3	1,7	0	5	0
		Total	1,9			1,7		

Derivada 2,5,5,1^(*)(**); Rango espectral 400-2200^(*)(**); Pre-tratamiento None^(*); Pre-tratamiento SNV+DT^(**)

Modelos de planchas de corcho a escala nacional para la discriminación entre planchas de corcho de Andalucía, Cataluña y Extremadura (Tabla 2, figura 4b)

En el mejor modelo de clasificación a escala nacional los mejores resultados se obtienen para Extremadura con el 100% de las muestras bien clasificadas. Se clasifican bien el 95% de las muestras catalanas y el 92,5% de las muestras andaluzas. El error total de clasificación es del 4,2%. Los resultados de la evaluación externa mejoran los de clasificación, con el 100%

de muestras de Andalucía y Extremadura y el 95% de las catalanas clasificadas correctamente. El error total de validación es del 1,7%. La clasificación correcta de todas las muestras extremeñas, en la calibración y en la validación, parece indicar una posición geográfica central de estas muestras. La discriminación de las muestras catalanas puede estar relacionada con el efecto del crecimiento, caracterizado por un menor espesor de los anillos. El aumento del error con respecto al modelo internacional puede también deberse a que el colectivo muestral es menor y ha disminuido la variabilidad.

Modelos de tapones naturales (Tabla 3)

El mejor modelo de calibración para los tapones a partir de los espectros de las bases clasificó correctamente el 96,7 % de las muestras de ambas procedencias, con un error total de clasificación del 3,3%. En la validación de dicho modelo se clasificaron correctamente el 96,7 % de las muestras de Andalucía y el 86,7 % de Cataluña con un error total de validación del 10%. El mejor modelo de calibración para los tapones, a partir de los espectros de las caras laterales, clasificó correctamente el 93,3 % de las muestras de ambas procedencias, con un error total de clasificación del 6,67%. En la validación se clasificaron correctamente el 100 % de las muestras provenientes de Andalucía y el 80% de Cataluña, con un error total de clasificación del 10%. Probablemente la mayor homogeneidad de los tapones que han sido objeto de un tratamiento de preparación y un proceso de selección continua justifica que los errores obtenidos sean mayores que los errores de las planchas, si bien permiten discriminar la procedencia de los tapones con unos errores totales no superiores al 10 %. El aumento del error puede también deberse a que el colectivo muestral es menor y ha disminuido la variabilidad. La clasificación es mejor a partir de los espectros de las bases, (sección transversal del corcho), la misma sección utilizada para el corcho en plancha.

Tabla 3: Modelos de clasificación de procedencia en tapones de corcho. Rango espectral 400 - 2200

Modelos tapones		Bases		Costados		
Procedencia geográfica		Andalucía	Cataluña	Andalucía	Cataluña	
Clasificación	Nº muestras mal clasificadas	1/30	1/30	2/30	2/30	
	Error clasificación (%)	Parcial	3,3	3,3	6,67	6,67
		Total	3,3		6,67	
Validación	Nº muestras mal clasificadas	1/15	2/15	0/15	3/15	
	Error validación (%)	Parcial	3,3	13,3	0,0	20,0
		Total	10,0		10,0	

Derivada 2,5,5,1(); Rango espectral 400-2200 (*); Pre-tratamiento SNV+DT(*)*

5. Discusión

Las absorciones producidas proporcionan información sobre los enlaces de tipo X-H de los compuestos químicos orgánicos del corcho, donde X representa átomos de carbono, oxígeno o nitrógeno (SHENK & WESTERHAUS, 1995; WILLIAMS & NORRIS, 2001). Esto hace pensar que existe algún componente o característica del corcho que explique la clasificación entre distintas procedencias y cuyas características se vean reflejadas en esos intervalos. No parece que los componentes químicos mayoritarios (suberina, lignina, celulosa) puedan ser responsables de este comportamiento, ya que su proporción relativa es bastante homogénea. En el caso concreto de la suberina, la única referencia bibliográfica encontrada no muestra diferencias significativas para distintas localizaciones en Portugal (LOPES et al,

2001) y España (CONDE et al, 1998a) Por el contrario, algunos componentes minoritarios, como son los polifenoles sí han reflejado este comportamiento (CONDE et al, 1998b). Sería necesario un estudio comparativo entre la composición química del corcho y los espectros NIRS para confirmar las hipótesis relativas a la relación entre la composición química y la procedencia geográfica del corcho.

Otro grupo de factores que sin duda influyen en la discriminación son los relacionados con las condiciones medioambientales en que se desarrolla el alcornoque. Su variabilidad a lo largo del área de expansión del monte alcornocal se traduce en variaciones significativas en el espesor del anillo del crecimiento y otras características anatómicas y estructurales del tejido suberoso, algunas de las cuales pueden apreciarse en la superficie del corcho.

Es difícil explicar los resultados obtenidos para la procedencia geográfica, pero son probablemente resultado de una combinación de factores en los que habría que profundizar. Factores superficiales como calidad visual y espesor no explican los resultados obtenidos para la clasificación de la procedencia geográfica de las planchas de corcho.

Los modelos obtenidos presentan resultados muy satisfactorios en todos los casos y los resultados de la validación externa realizada se mantienen en el mismo rango, lo que corrobora la validez de las ecuaciones obtenidas. Los errores de clasificación y evaluación fueron inferiores al 10%, siendo mayores en los modelos ajustados con un menor número de muestras.

6. Conclusiones

Los resultados expuestos indican que la tecnología NIRS es capaz de diferenciar muestras de corcho de diferentes procedencias geográficas con errores inferiores al 5% para el corcho en plancha y al 10% para los tapones, no habiéndose encontrado hasta el momento ningún otro método publicado capaz de determinar dicho origen. Los modelos proporcionan buenos resultados independientemente de la escala utilizada (nacional o regional) y de la etapa del procesado industrial considerada (corcho en plancha o tapones).

Las principales líneas de aplicación de esta técnica son la mejora de la trazabilidad, fundamental para la certificación de la gestión forestal sostenible, y el control de calidad y de la procedencia en las industrias de fabricación de tapones. La puesta a punto de esta técnica a escala industrial requerirá la utilización de colectivos más amplios y ajustados al fin que se persiga, así como una profundización en el conocimiento de las características físicas, químicas o estructurales ligadas a los rangos espectrales en los que se basan todos los modelos de clasificación.

7. Agradecimientos

Este estudio ha sido financiado por el Proyecto RTA 2006-00119-C02-00. Los datos se obtuvieron en la Unidad de Espectroscopía NIR/MIR (SCAI) de la Universidad de Córdoba. Agradecemos a la Profesora Ana Garrido Varo (Universidad de Córdoba) su colaboración en el desarrollo de este trabajo.

8. Bibliografía

BARNES, R.J.; DHANOA, M.S.; LISTER, S.J.; 1989. Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra. *Appl. Spectrosc.* 43 (5), 772-777.

CONDE, E.; CADAHIA, E.; GARCÍA-VALLEJO, M.C.; GÓNZALEZ-ADRADOS, J.R.; 1998a. Chemical characterization of reproduction cork from Spanish *Quercus suber*. *J. Wood Chem. Technol.* 18(4), 447-469.

CONDE, E.; CADAHIA, E.; GARCIA-VALLEJO, M.C.; DE SIMON, B.F.; 1998b. Polyphenolic composition of *Quercus suber* cork from different Spanish provenances. *J. Agric. Food Chem* 46 (8), 3166-3171.

GONZÁLEZ-ADRADOS, J.R.; LOPES, F.; PEREIRA, H.; 2000. Quality grading of cork planks with classification models based on defect characterisation. *Holz Als Roh-Und Werkst.* 58 (1-2), 39-45.

JONES, P.D.; SCHIMLECK, L.R.; PETER, G.F.; DANIELS, R.F.; CLARK III, A.; 2005. Nondestructive estimation of *Pinus taeda* L. wood properties for samples from a wide range of sites in Georgia. *Can. J. For. Res.* 35 (1), 85-92.

KOWALSKI, B.; 1984. *Chemometrics. Mathematics and Statistics in Chemistry.* D. Reidel Publishing Company. Dordrecht. Holland

LOPES, M.H.; BARROS, A.S.; NETO, C.P.; RUTLEDGE, D.; DELGADILLO, I.; GIL, A.M.; 2001. Variability of cork from Portuguese *Quercus suber* studied by solid-state C-13-NMR and FTIR spectroscopies. *Biopolymers* 62 (5), 268-277.

MASSART, D.L.V., BUYDENS, B.G.M.; DE JONG, L.M.C.; LEWI, P.J.; SMEYERS-VERDEKE, J.; 1997. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics. Vol. 2.* Elsevier Science Pub. Amsterdam The Netherlands.

MONTERO, G.; CAÑELLAS, I.; 2003. *El Alcornoque: Manual de Reforestacion y Cultivo.* INIA. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid. Spain.

MURRAY, I.; WILLIAMS, P.C.; 1987. Chemical principles of near infrared technology, 17-34. In *Near infrared technology in the agricultural and food industries.* American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minnesota, USA.

PEREIRA, H.; 2007. *Cork: Biology, Production and Uses.* Elsevier. Oxford (UK).

PRADES, C.; GARCIA-OLMO, J.; ROMERO-PRIETO, T.; GARCÍA DE CECA, J.L.; LOPEZ-LUQUE, R.; 2010. Methodology for cork plank characterization (*Quercus suber* L.) by near-infrared spectroscopy and image analysis. *Meas. Sci. Technol.* 21 (6) 065602 (11pp).

SÁNCHEZ-GONZALEZ, M.; CALAMA, R.; CANELLAS I.; MONTERO, G.; 2007. Variables influencing cork thickness in Spanish cork oak forests: A modelling approach. *Ann. For. Sci.* 64(3), 301-312.



SCHIMLECK, L.R.; RAYMOND, C.A.; BEADLE, C.L.; DOWNES, G.M.; KUBE, P.D.; FRENCH, J.; 2000a. Applications of NIR spectroscopy to forest research. *Appita J.* 53 (6), 458-464.

SCHIMLECK, L.R.; MICHELL, A.J.; RAYMOND, C.A.; 2000b. Effect of site on the within-tree variation of wood properties of eucalypts as determined by NIR spectroscopy and multivariate analysis. *Appita J.* 53 (4), 318-322.

SHENK, J.S.; WESTERHAUS, MO.; 2001. Application of NIR spectroscopy to urczak, E.W (eds): Marcel Dekker Inc. New York. USA.

SHENK, J.S.; WESTERHAUS, MO.; 1995. Routine Operation, Calibration, Development and Network System management Manual. Silver Spring, MD. USA.

TEIXEIRA, R.T.; PEREIRA, H.; 2010. Suberized cell walls of cork from cork oak differ from other species. *Microsc. Microanal.* 16(5), 569–575.

TSUCHIKAWA, S.; 2007. A review of recent near infrared research for wood and paper. *Appl. Spectrosc.* 42 (1), 43-71.

TSUCHIKAWA, S.; INOUE, K.; NOMA, J.; HAYASHI, K.; 2003. Application of near-infrared spectroscopy to wood discrimination. *J. Wood Sci.* 49 (1), 29-35.

VANDENGINSTE, B.G.M., D.L. BUYDENS, M.C. DE JONG, S. LEWI, P.J. SMEYERS-VERBEKE, J.; 1998. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part B. Amsterdam (The Netherlands).

WILLIAMS, P.; NORRIS, K.; 2001. Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries. American Association of Cereal Chemists. St. Paul, Minnesota (USA).

WINGATE, K. G.; MCFARLANE, P.N.; 2005. Chain of custody and eco-labelling of forest products: A review of the requirements of the major forest certification schemes. *International Forestry Review* 7(4), 342–347.