

ZUBÍA Monográfico	7	151-166	Logroño	1995
-------------------	---	---------	---------	------

## COLORIMETRÍA EN VINOS\*

A. Ignacio Negueruela Suberviola\*\*

J. Federico Echávarri Granado\*\*

Fernando Ayala Zurbano\*\*

Ana M<sup>a</sup> Lomas Esteban\*\*

### RESUMEN

*Se presentan las líneas de investigación sobre colorimetría en vinos, desarrolladas por el equipo del Laboratorio de Color de La Rioja y los logros conseguidos en los últimos doce años. Estas líneas han sido: Estudio de los errores del método oficial de determinación del color del vino y sustitución por otro método que tuviese errores más pequeños, manteniendo, e incluso mejorando, la sencillez experimental de aquél. Previsión del color de mezclas de vinos en función de las proporciones de los componentes de la mezcla. Aplicación de los parámetros colorimétricos a la discriminación entre vinos de diferentes edades o zonas de procedencia. Evolución del color de la uva durante su maduración. Evolución del color del vino en la fermentación.*

*Palabras clave: colorimetría, vino, método oficial, mezclas de vinos, evolución del color, uva.*

*We present the general lines of the investigation about wine colorimetry developed by the team of "Laboratorio de Color de La Rioja" and also the results achieved in the last twelve years. These lines have been: The study of the errors in the official method of determination of the colour of wines and its substitution by another method leading to smallest errors, but keeping and even improving the experiment simplicity of the first one. The prevision of the colour of mixtures of wines as a function of the proportions of the components in the mixture. The application of colorimetric parameters to the discrimination between wines of different ages or regions of origin. The evolution of the colour of the grape during its maturation. The evolution of the colour of the wine during the process of fermentation.*

*Key words: colorimetry, wine, official method, mixtures of wines, evolution of the colour, grape.*

\* Recibido el 19 de diciembre de 1994. Aprobado el 10 de marzo de 1995.

\*\* Profesores de las Universidades de Zaragoza y La Rioja. Laboratorio de Color de La Rioja; Luis de Ulloa, 20; 26004 Logroño (La Rioja).

## 0. INTRODUCCIÓN

El color es la primera de las características de un vino que percibe el consumidor, y una buena parte de su aceptación depende de esta primera impresión.

Realmente, el color está relacionado con la calidad del vino, ya que su origen está en los polifenoles, que son también responsables en buena medida del gusto del mismo y que influyen decisivamente en su aptitud para el añejamiento. Muchos vinos son clasificados en un tipo u otro en función de su color, y de esta clasificación depende su valor comercial posterior, con la consiguiente repercusión económica que esto puede tener en el productor y el distribuidor.

Por tanto, es necesario establecer un método objetivo y, sobre todo, fiable y preciso para determinar el color del vino y evitar problemas y reclamaciones sobre la calidad en el comercio vinícola.

El equipo del Laboratorio de Color de La Rioja lleva trabajando en la mejora del método oficial de determinación del color del vino desde que comprobó sus errores, al principio de los ochenta, y, a la vez, ha tratado de investigar en la solución de algunos problemas relacionados con el color de los vinos. Este artículo es una exposición de sus líneas de trabajo y de sus logros en el tema de la colorimetría de los vinos, principalmente, de Rioja.

## 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA DETERMINACIÓN DEL COLOR

Los métodos utilizados para determinar el color de los vinos se diferencian en función de su precisión para el cálculo de las coordenadas, precisión que depende del número de medidas realizadas en el espectro visible, bien en transmitancias o en absorbancias. El más preciso de los utilizados es el método de la Commission Internationale de l'Eclairage de 40 longitudes de onda (CIE 1986), mientras que los métodos oficiales están basados en él. Exponemos a continuación los fundamentos de los diferentes métodos de cálculo de parámetros colorimétricos utilizados en nuestros trabajos en los que se ha seguido el procedimiento experimental, en cuanto a cubetas y forma de medida, indicado en el método oficial, que es el mismo de la O.I.V.

### 1.1. Método oficial (O.I.V.)

El método oficial en España (B.O.E. 1981) es el recomendado por la Office Internationale de la Vigne et du Vin (O.I.V. 1978), basado en el método de coordenadas seleccionadas de Hardy, y está deducido de un trabajo para aceite de oliva (Stella 1966).

Este procedimiento indica textualmente:

"El color de los vinos se determina por transparencia como se percibe a la vista, pero por un procedimiento independiente de la apreciación personal, valiéndose de métodos espectrofotométricos triestimulares de ordenadas seleccionadas de Hardy, fundado en el sistema de la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), con relación a la luz producida por un cielo nublado (iluminante C)".

Este método consiste en los siguientes pasos:

1) Medir directamente con el espectrofotómetro las transmitancias del vino para las longitudes de onda de 625, 550, 495 y 445 nm utilizando como referencia agua destilada, y en cubetas con paredes plano paralelas, refiriendo esta medida a un centímetro de espesor de líquido.

Las cubetas deben ser de cuarzo o de vidrio de índice de refracción máximo 1.5, de paredes paralelas y espesor interno  $b$  que se expresa en centímetros y con una aproximación de  $\pm 0.002b$ .

Según la intensidad del color se escogerán las cubetas de tal forma que la absorbancia  $A$  quede comprendida entre 0.3 y 0.7.

2) Calcular los valores triestímulos  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , del color del vino mediante las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} X &= 0.42 \tau_{625} + 0.35 \tau_{550} + 0.21 \tau_{445} \\ Y &= 0.20 \tau_{625} + 0.63 \tau_{550} + 0.17 \tau_{495} \\ Z &= 0.24 \tau_{495} + 0.94 \tau_{445} \end{aligned} \quad (1.1)$$

3) A partir de estos valores se calculan las coordenadas  $(x,y)$  del punto representativo del color del vino en el diagrama cromático de la CIE

$$x = X / (X + Y + Z) \quad y = Y / (X + Y + Z) \quad (1.2)$$

El método es criticado por los enólogos ya que, además de las dificultades expuestas, no encuentran una relación inmediata entre las coordenadas  $x,y$  y los atributos psicológicos del color del vino, Tono, Saturación y Claridad, lo cual les obliga a recurrir a otras medidas como la Pureza y la Longitud de Onda Dominante o bien, y más frecuentemente, a los índices de color Intensidad y Tonalidad, que son por su rapidez de cálculo y comodidad los que utilizan realmente, y que pueden ser útiles además para medir la evolución de la coloración en algún tratamiento concreto o durante la vinificación. Estos índices no tienen ninguna relación con los métodos oficiales de determinación de color de la CIE.

A continuación describimos los índices más utilizados.

La determinación de las características cromáticas de los vinos tintos se realiza tras la medida de la absorbancia a dos longitudes de onda: 520 nm y 420 nm; Sudraud (1958) sugiere que se calcule la densidad de color (definida como la suma de las absorbancias a 520 nm y 420 nm) como índice "intensidad de color", y el índice "tonalidad" (definido como la razón entre las absorbancias a 420 nm y 520 nm) expresando el matiz de color. Este método está reconocido entre los métodos oficiales en España (B.O.E. 1977).

Por otra parte Glories (1984) propone una nueva "intensidad colorante" correspondiente a la suma de las absorbancias a 420 nm, 520 nm y 620 nm, es decir:

$$IC' = A_{420} + A_{520} + A_{620}$$

Otro índice que se corresponde aproximadamente con el color rojo, lo define Glories, por la expresión

$$dA(\%) = [ A_{520} - ( A_{420} + A_{620} ) / 2 ] / A_{520} ] 100$$

Si el vino presenta un color rojo vivo,  $dA(\%)$  es elevado, entre 60 y 80%, mientras que si el vino presenta un color rojo teja,  $dA(\%)$ , es inferior a 40%.

## 1.2. Sistema CIE-xy

El procedimiento oficial de la CIE para la determinación de los valores triestímulos debe realizarse midiendo la transmisión del vino para todo el espectro visible (de 380 a 770 nm), utilizando intervalos de 1, 5 ó 10 nm ( en el caso de vinos es suficiente con el intervalo de 10 nm, lo que supone 40 medidas), y aplicando las siguientes expresiones:

$$X = k \sum_{\lambda} \tau(\lambda) L(\lambda) \bar{x}_{\lambda} \Delta\lambda$$

$$Y = k \sum_{\lambda} \tau(\lambda) L(\lambda) \bar{y}_{\lambda} \Delta\lambda \quad (1.3)$$

$$Z = k \sum_{\lambda} \tau(\lambda) L(\lambda) \bar{z}_{\lambda} \Delta\lambda$$

siendo

$$k = 100 / \sum_{\lambda} L(\lambda) \bar{y}_{\lambda} \Delta\lambda \quad (1.4)$$

un factor de normalización,  $\tau(\lambda)$  la transmisión espectral,  $L(\lambda) \Delta\lambda$  la emisión espectral relativa de la fuente patrón utilizada (iluminante C) y  $\bar{x}_{\lambda}$ ,  $\bar{y}_{\lambda}$ ,  $\bar{z}_{\lambda}$  los coeficientes de distribución tricromáticos del observador de referencia CIE 1931, utilizados ambos en el método oficial de la Office International de la Vigne et du Vin (O.I.V.)

A partir de estos valores se obtienen las coordenadas cromáticas del vino (x,y), utilizando las expresiones:

$$x = X / X+Y+Z \quad y = Y / X+Y+Z \quad (1.5)$$

### 1.3. Sistema CIELAB

Un sistema de determinación del color que tiene una clara relación entre sus coordenadas y las características psicológicas del color es el espacio CIELAB (1976).

En este sistema se definen tres magnitudes psicofísicas que son:

L\* llamada CLARIDAD, que varía de 0 a 100

C\* llamada CROMA, que varía de 0 a 200

H\* llamada TONO, que varía de 0 a 360

El cálculo de estas magnitudes psicofísicas se realiza a partir de los valores triestímulos X, Y, Z de la manera siguiente (CIE 1986):

$$\begin{aligned} L^* &= 116 ( F(2) - 0.1379 ) \\ C^* &= (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \\ H^* &= \text{arc tg} ( b^* / a^* ) \end{aligned} \quad (1.6)$$

donde

$$\begin{aligned} a^* &= 500 ( F(1) - F(2) ) \\ b^* &= 200 ( F(2) - F(3) ) \end{aligned}$$

siendo

$$F(i) = G(i)^{1/3} \quad \text{si } G(i) > 0,008856$$

o

$$F(i) = 7,787 G(i) + 0,1379 \quad \text{si } G(i) \leq 0,008856$$

y

$$G(i) = T(i)_e / T(i)_n \quad \text{para } i = 1, 2, 3$$

habiendo hecho

$$T(1) = X \quad T(2) = Y \quad T(3) = Z$$

correspondiendo el subíndice e a la muestra y el n al blanco de referencia, que en el caso de los vinos es agua destilada.

Si consideramos las coordenadas rectangulares L\*, a\*, b\*, la diferencia de color entre dos colores viene dada por la fórmula:

$$\Delta E^*_{a,b} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1.7)$$

Esta diferencia se mide en unidades CIELAB, y se considera, en términos generales, que el ojo es capaz de discriminar entre dos colores contiguos cuya diferencia de color sea de una unidad. Si los colores están separados, como es el caso de dos vinos observados cada uno en su copa y separados visualmente por el vidrio, el anterior criterio no es válido

y la discriminación de colores es mucho peor, pudiendo elevarse la diferencia de color hasta las cinco unidades o más. Estas tres magnitudes psicofísicas están correlacionadas con los atributos psicológicos del color:

**CLARIDAD**, que se define como la luminosidad del estímulo juzgada con relación a la luminosidad de otro estímulo que aparece como blanco.

**CROMA**, que es el colorido del estímulo juzgado en proporción a la luminosidad de otro estímulo que aparece como blanco.

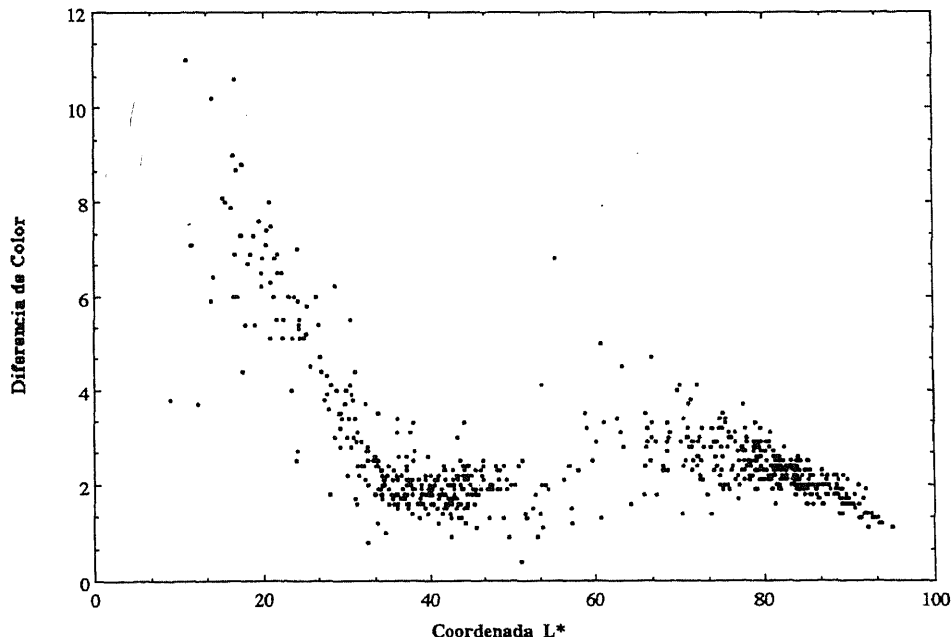
**TONO**, que es el atributo según el cual el estímulo parece ser similar a uno de los colores percibidos: rojo, amarillo, verde y azul, o a ciertas proporciones de dos de ellos.

## 2. PROPUESTA DE UN NUEVO MÉTODO DE DETERMINACIÓN DEL COLOR DEL VINO

### 2.1. Primeros trabajos

En el primer trabajo de control del método O.I.V. (Negueruela et al. 1983), comparándolo con el método CIE, comprobamos que existían errores en la determinación del color de los vinos tintos, tanto mayores cuanto más oscuros eran. Sucesivos trabajos de estudio de errores de color nos permiten presentar éstos, medidos como diferencias de color, frente a la claridad de 691 vinos tintos y rosados en la Figura 1, donde se verifica lo anterior, no sólo para vinos tintos, sino también para vinos rosados, independientemente de que éstos sean más claros que cualquier tinto.

*Figura 1: Diferencias de color, en unidades CIELAB, entre los colores de 691 vinos tintos y rosados obtenidos mediante el método O.I.V. y el método CIE, en función de la coordenada L\* (claridad)*



Los errores encontrados en el método de la O.I.V. nos llevaron a intentar cambiar el método oficial (Negueruela et al. 1989a) buscando correlaciones directas de los valores triestímulos con las transmitancias en las longitudes de onda de 420, 520 y 620 nm, empleadas en los índices de color enológicos, con una metodología análoga a la de la O.I.V. Además, propusimos en ese trabajo cambiar al observador CIE 1964 de 10° de campo visual, más aproximado a la visión del vino en copa tal como se observa en el análisis organoléptico, y al iluminante D65, recomendado por la CIE en sustitución del iluminante C. Sin embargo, aunque los resultados obtenidos para 200 tintos eran, globalmente, mejores que los del método de la O.I.V., también se obtenían diferencias de color elevadas entre nuestro método y el CIE, y otra vez era en los vinos tintos oscuros. Por este motivo, decidimos cambiar por completo la idea básica para calcular el color de los vinos mediante un pequeño número de medidas espectrofotométricas.

Un trabajo realizado sobre relaciones entre coordenadas colorimétricas e índices de color (Pérez et al. 1989b) indicaba fuertes correlaciones entre todos ellos y con las medidas en las longitudes de onda utilizadas en el cálculo de los índices, lo que nos animaba a mantener aquellas tres como las más indicadas en el futuro método a desarrollar, método basado en el llamado Análisis de Vectores Característicos, cuyo fundamento exponemos a continuación.

## 2.2. Análisis de vectores característicos

Como se puede ver, observando el método CIE de determinación del color, se parte del espectro de la luz transmitida por la muestra para calcular los valores triestímulos. Por tanto, se intentó reconstruir el citado espectro con la mayor precisión posible a partir de un número de medidas que no fuese superior a las cuatro del método O.I.V.

De la observación de los espectros de absorbancia, o transmitancia, de los vinos se deduce que pueden considerarse, los mencionados espectros, como una familia de curvas o vectores de  $n$  dimensiones (en este caso 40) con estructura de espacio vectorial. Matemáticamente se puede encontrar un conjunto de  $n$  vectores linealmente independientes que formen una base de dicho espacio vectorial.

El método de los Vectores Característicos permite determinar el número y forma de una serie de curvas básicas, llamadas vectores característicos que, combinadas linealmente, son capaces de representar, ajustándose al máximo, la familia de curvas empíricas de partida. En estas circunstancias, cada curva puede venir dada simplemente por los escalares múltiplos de los vectores característicos.

En la práctica se demuestra que el número de vectores necesarios para explicar la mayor parte de las curvas, es mucho menor que el número de elementos originalmente necesarios para representar la familia de curvas experimentales.

Dicho en otras palabras, se trata de encontrar un conjunto de vectores linealmente independientes que, formando parte de la base del espacio vectorial de la familia de curvas experimentales de partida, sea capaz de reproducir, con suficiente aproximación, el espacio vectorial. Los escalares múltiplos de los vectores característicos serán las componentes de cada familia de curvas respecto de ese conjunto de vectores.

Un tratamiento matemático del método (Simmonds 1963), consiste en lo siguiente:

Los diferentes conjuntos de datos,  $E_\lambda$ , se obtienen para  $r$  valores de la variable  $\lambda$ . Para cada medida experimental, los  $r$  valores de  $E_\lambda$ , constituyen un vector fila de datos de  $r$  columnas. Para  $n$  conjuntos de datos, los vectores pueden ordenarse para formar una matriz de datos de  $n$  filas y  $r$  columnas.







Figura 2: Vector media y los tres primeros vectores característicos

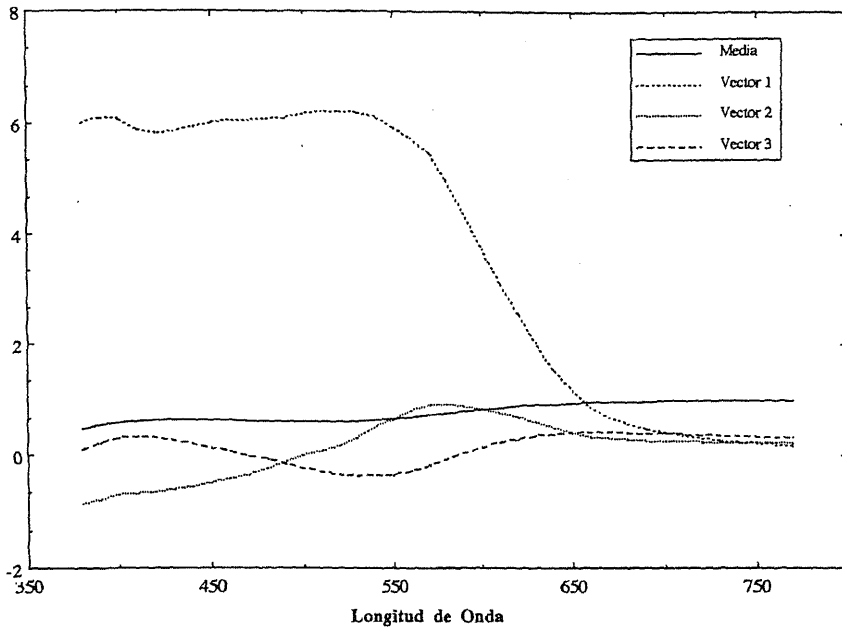
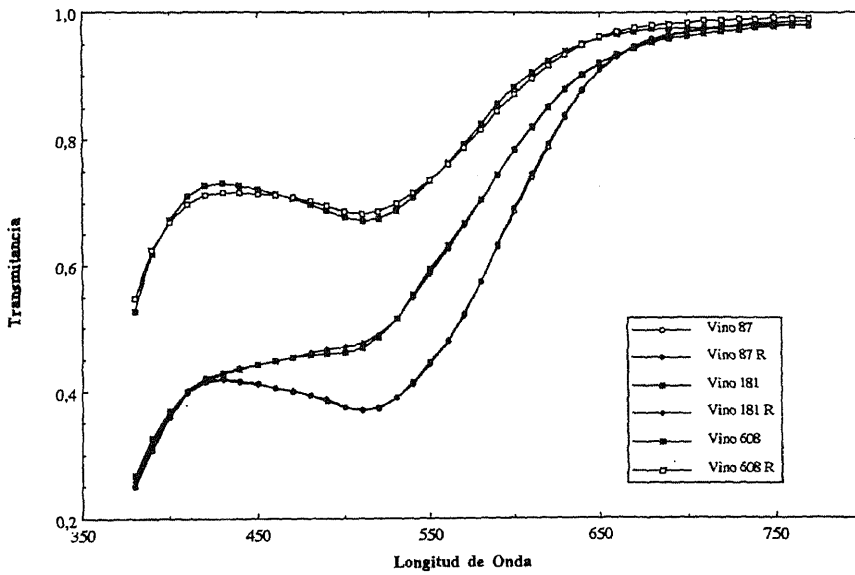


Figura 3: Espectros medidos y reconstruidos (R) de tres vinos tipo: 87: vino tinto joven, 181: vino tinto de edad, y 608: vino rosado



las medidas de transmitancia optimizaban los resultados, y resultaron ser 450, 540 y 620 nm, próximas a las anteriores, pero lo bastante diferentes como para permitir mejorar espectacularmente los resultados (Negueruela et al. 1993 y Ayala 1993). Si se aplican las ecuaciones (2.2) a las transmitancias en dichas longitudes de onda y se llevan los coeficientes  $M_i$  a (2.1), se obtienen las siguientes expresiones para los triestímulos, que, para poder comparar con los resultados de la O.I.V., están referidas al observador CIE 1931 y al iluminante C.

$$X = 14.778\tau_{450} + 32.004\tau_{540} + 55.941\tau_{620} - 4.168$$

$$Y = 3.687\tau_{450} + 67.878\tau_{540} + 39.919\tau_{620} - 3.102$$

$$Z = 110.207\tau_{450} + 8.211\tau_{540} - 1.275\tau_{620} + 0.392$$

El resultado sobre un total de 341 vinos tintos y 350 vinos rosados, cuyas claridades corresponden a las representadas en la Figura 1, fue que el error era inferior a 5 unidades CIELAB en el 99,7% de las muestras.

Proponíamos además en el trabajo, cambiar los índices enológicos de color a las medidas en estas nuevas longitudes de onda (Ayala 1993), pero manteniendo las expresiones establecidas, pues la correlación con los anteriores de Sudraud y Glories es muy elevada ( $r^2 > 0,9$ ), y, de este modo, se simplificaría el proceso de medida en la bodega.

Estos resultados sobre los espectros permiten, además, cambiar fácilmente el iluminante y el observador, obteniendo expresiones similares para cualquier combinación de ellos, como puede ser: iluminante D65 y observador CIE1964, tal como sugiere la propia O.I.V. en sus últimas directrices.

La extensión del método a los vinos blancos y de Jerez fue inmediata (Ayala et al. 1994), obteniéndose las siguientes expresiones para los valores triestímulos:

$$X = 7.262\tau_{450} + 64.400\tau_{530} + 26.738$$

$$Y = -4.042\tau_{450} + 87.734\tau_{530} + 16.006$$

$$Z = 108.403\tau_{450} + 8.693\tau_{530} + 0.201$$

referidas también al iluminante C y al observador CIE1931. Sobre 169 vinos utilizados: blancos, finos, manzanillas y brandies, sólo dos vinos tienen un error de 4 unidades CIELAB y uno de 5, estando el resto por debajo de las 3 unidades CIELAB.

Hemos estudiado también el color del vino en la copa, tal como lo ve el catador, mediante métodos de transreflectancia (Lomas et al. 1991 y 1994), encontrando una gran diferencia entre los resultados así obtenidos y los del método oficial por transmitancia, pues hay una manifiesta participación de la luz reflejada en el vidrio de la copa sobre el color percibido, además de la gran diferencia de espesores de vino entre ambos métodos.

### 3. PREVISIÓN DEL COLOR EN MEZCLAS DE VINOS

#### 3.1. Planteamiento del problema. Diseños simplex

El problema que se aborda en esta línea de trabajo es el de intentar predecir el color de un vino obtenido por mezclas de otros varios (normalmente tres o cuatro). Este problema se presenta en las bodegas al intentar tipificar una marca o clase de vino, para cuya elaboración se debe partir cada año de diferentes tipos de vinos producidos en la cosecha correspondiente y sometidos a las variantes influencias climatológicas de cada temporada, lo cual hace prácticamente imposible repetir el mismo tipo de vino, incluso en el mismo viñedo.

La solución actual a este problema, por parte de los enólogos, consiste en una serie de ensayos empíricos, basados en la experiencia personal, hasta conseguir el vino con el color adecuado, pues el método sugerido por la O.I.V. (O.I.V. 1978) tiene errores notables en vinos tintos (Negueruela et al. 1988c). Nosotros enfocamos el problema como la optimización de un resultado mediante los métodos simplex.

Los diseños simplex para mezclas fueron introducidos por H. Scheffé (Scheffé 1958) con un objetivo bien preciso: buscar un modelo matemático que proporcione una buena representación de uno o más fenómenos continuos en un dominio experimental definido por la restricción siguiente:

$$\sum X_i = 1$$

donde  $X_i$  es la proporción del componente  $i$  de la mezcla.

En el caso general, los modelos matemáticos empíricos, también llamados ecuaciones de superficies de respuesta, son polinomios que corresponden al desarrollo en serie de Taylor de las funciones que, se supone, serían la solución correcta del problema.

En este trabajo, hemos enfocado el problema como un diseño simplex para mezclas de tres o cuatro vinos, desechando de partida soluciones con dos vinos, pues la respuesta en este caso no es lineal ni fácilmente predecible (Negueruela et al. 1988b), buscando que la presencia de otro, u otros, vinos permita encontrar una zona, en el dominio de las mezclas, donde un modelo no complicado pueda predecir el color en función de las proporciones de cada componente.

Una dificultad añadida reside en el hecho de que el color es tridimensional, lo que hace necesarias tres coordenadas para establecer cada color. Esto ha complicado el problema, ya que ha exigido, en cada mezcla, un diseño simplex para cada coordenada y posteriormente la superposición de las tres, para buscar las zonas de respuesta adecuada, con proporciones coincidentes de los componentes.

### 3.2. Resultados

Los primeros trabajos se realizaron con mezclas de tres vinos tintos, bien jóvenes, bien de crianza (Negueruela et al. 1988a), obteniéndose mejores resultados con éstos últimos.

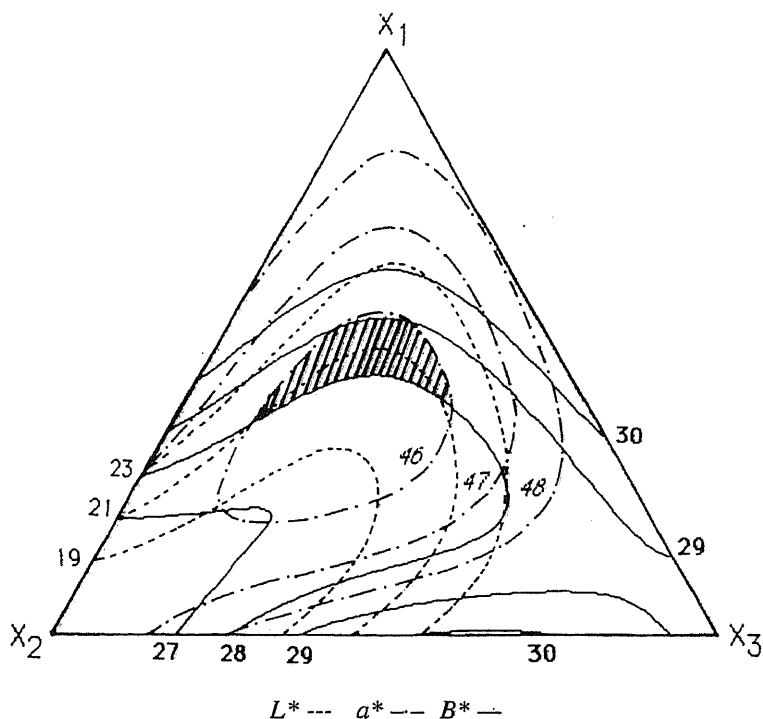
La Figura 4 muestra los diagramas de isorrespuesta para las coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  para una mezcla de tres vinos jóvenes, en la que podemos considerar la zona central como la más indicada para nuestro proyecto, por ser la que presenta menor error en la predicción del color.

Buscando incrementar las posibilidades de mezclas, y teniendo en cuenta que en la legislación comunitaria vinos tintos y rosados se consideran como vinos rojos, añadimos un rosado a los tres tintos anteriores (Negueruela et al. 1990a) y, aunque tanto la parte experimental como los cálculos se complicaron, se obtuvieron resultados satisfactorios.

A continuación, procedimos a aplicar el método a vinos blancos (Negueruela et al. 1990b), a la vez que comparábamos los resultados con los de otros métodos para predecir el color de mezclas, entre ellos el de la O.I.V. Realizamos un trabajo análogo con vinos rosados, obteniendo resultados altamente satisfactorios (Ayala et al. 1991 y 1994b).

Como indicio de la dificultad del tema de mezclas, se puede señalar que: mezclando tres vinos tintos, hemos obtenido vinos más oscuros que cualquiera de ellos, mientras que, al trabajar con vinos blancos, se han obtenido mezclas más claras que el vino más claro.

Figura 4: Curvas de isorrespuesta de color para mezclas de tres vinos tintos jóvenes



Como resultados globales podemos indicar que el método es tanto más preciso cuanto más claros sean los vinos, y que el método de la O.I.V. es más correcto en los vinos blancos que en cualquiera de los otros tipos de vinos, aunque los errores que tiene son mayores que los del método propuesto por nosotros en cualquier tipo de las mezclas realizadas. Se puede añadir a favor del modelo de Scheffé que permite, además de predecir el color de las mezclas a partir de las proporciones de los componentes, resolver el problema inverso, es decir, encontrar las proporciones de componentes que, mezcladas, darán un determinado color.

#### 4. OTROS TRABAJOS

##### 4.1. Discriminación por parámetros colorimétricos

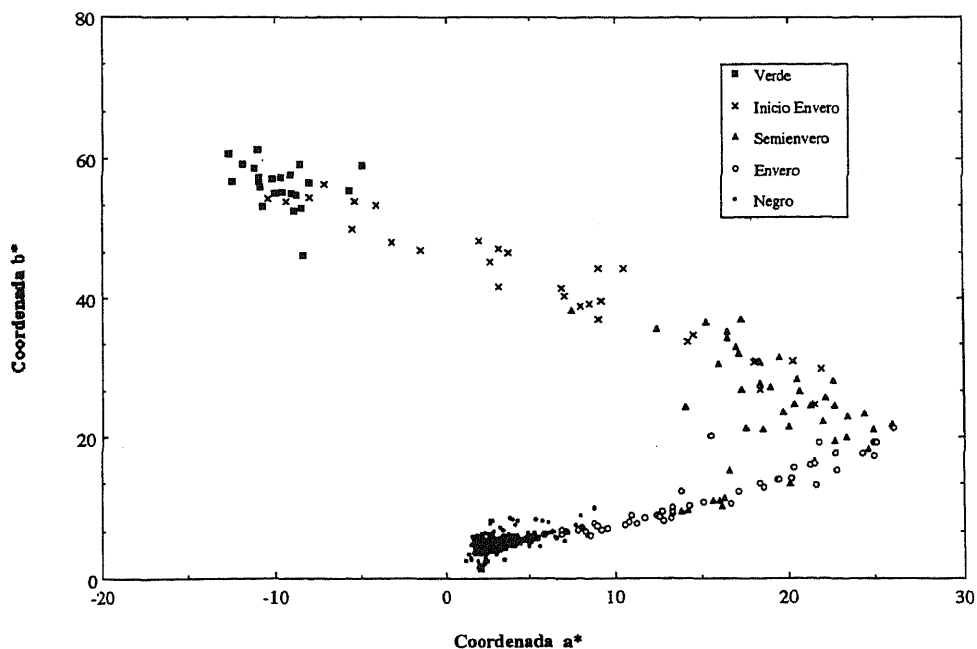
En la idea de que el color de los vinos es una característica de los mismos debida al tipo de uvas utilizadas en su producción, las cuales estarán influenciadas por las condiciones geográfico-climatológicas de la zona en la que se han criado, y que el color evoluciona con la edad de los vinos en función de las reacciones entre los polifenoles responsables de la coloración, quisimos comprobar si el color servía para discriminar entre vinos de diferentes edades o de distintas zonas de producción.

El primer trabajo (Pérez et al. 1989b) estableció claramente que el color del vino tinto de Rioja podía discriminar, con una precisión del 85%, entre 3 grupos: vinos del año, vinos de segundo y tercer año y vinos con más de tres años de crianza. Otro trabajo (Echávarri et al. 1990) permitió discriminar por el color vinos tintos varietales del año de diferentes zonas de La Rioja (Alta y Baja) elaborados con uvas tempranillo, mientras que los elaborados con uva garnacha no permitían tal discriminación. Un tercer trabajo, aplicado a rosados (Echávarri et al. 1994) permitió diferenciarlos por las distintas zonas de producción de Navarra.

#### 4.2. Evolución del color de la uva en la maduración

Dado que el color del vino procede de los polifenoles que toma de la uva durante la vinificación hemos querido estudiar cómo va apareciendo la materia colorante en la uva durante el periodo de maduración de la misma, a través de su color externo medido por reflexión, en una primera fase (Iñarrea et al. 1992a) y, posteriormente midiendo además el color del hollejo por transmitancia (Albaizar et al. 1994). Se ha podido comprobar en las medidas de reflexión, que el color evoluciona desde el verde a un púrpura oscuro, casi negro que no varía a partir de un cierto momento de la maduración, Figura 5. Sin embargo, las medidas por transmisión en el hollejo indican que la materia colorante sigue aumentando, pues va disminuyendo la luz transmitida, hasta llegar a la sobremaduración. También se ha encontrado una dependencia de la coordenada cromática CIELAB,  $C^*$ , con el grado Brix del zumo de las bayas utilizadas en las medidas, disminuyendo aquella cuando éste aumenta.

Figura 5: Evolución del color de la uva en la maduración en el diagrama  $a^*b^*$



#### 4.2. Evolución del color del vino en la vinificación

También se han realizado estudios sobre la evolución del color durante la primera fermentación de vinos tintos (Iñarrea et al. 1992b, Negueruela et al. 1991a) a la vez que se han estudiado otros parámetros de análisis enológico, llegando a las conclusiones de que: a) los índices de Sudraud, aunque menos precisos que las coordenadas de color, son perfectamente válidos para realizar un seguimiento práctico de la evolución del color durante la vinificación; b) no se encuentran proporcionalidades directas entre la cantidad de pigmentos y el color, debido a las influencias sobre éste de otros factores físico-químicos; c) el sistema CIELAB es mejor que el CIEYxy para estudiar la evolución del color.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

- Albaizar T., Echávarri J.F., Negueruela A.I., Juárez M.C., (1994). Estudio de las variaciones del color en uva durante el proceso de maduración. *III Congreso Nacional de Color*. Granada, 12 y 13 de septiembre.
- Ayala F., Echávarri J.F., Negueruela A.I., Lomas, A. M., (1991). Estudio y comparación de métodos para predecir el color de mezclas de tres vinos rosados o blancos. *2º Congreso Nacional de Color*. Valencia, 2-4 octubre.
- Ayala F., Echávarri J.F., Juárez M.C., Negueruela A.I., (1992). Propuesta de un nuevo método de medida del color de vinos tintos y rosados. *I Reunión Iberoamericana de Óptica*. Barcelona 21-23 de Septiembre.
- Ayala F., Echávarri J.F., Juárez M.C., Negueruela A.I., (1993). Propuesta de un nuevo método de medida del color de vinos tintos y rosados. *Ópt. Pur. Apl.* (26-2), 533-541.
- Ayala F., (1993). *Contribución al estudio colorimétrico del vino. Propuesta de un nuevo método de medida del color de vinos tintos y rosados, basado en estudios espectroscópicos*. U.N.E.D. Madrid.
- Ayala F., Echávarri J.F., Negueruela A.I., Saucedo, A., Álvarez, J. A., (1994a). Propuesta de un nuevo método de medida del color de vinos blancos y vinos de Jerez. *III Congreso Nacional de Color*. Granada, 12 y 13 de septiembre.
- Ayala F., Echávarri J.F., Negueruela A.I., (1994b). Comparison of colour calculation methods of mixtures of three rosé wines. *Bulletin de l'O.I.V.* (Aceptado para su publicación)
- BOE (1977) Métodos de Análisis de Productos Derivados de la Uva 3(a). Color de los Vinos (aplicable a tintos y rosados). BOE 22, 7,1977.
- BOE (1981) Métodos de Análisis de Productos Derivados de la Uva 3(a). Color de los Vinos. BOE 14, 10, 1981.
- C.I.E. (1986) Colorimetry (Second Edition). Publication C.I.E. num. 15.2. Viena.
- Echávarri J.F., Negueruela A.I., Estepa, M.A., Iñarrea, M., (1990). Aplicación de parámetros colorimétricos a la discriminación entre vinos tintos de diferentes zonas de La Rioja. *II Reunión Nacional de Óptica*. Santiago de Compostela, 5-7 Septiembre.
- Echávarri J.F., Negueruela A.I., Albaizar T., (1994). Aplicación del análisis discriminante a la diferenciación de vinos rosados de Navarra, según las zonas de producción, en función de variables colorimétricas. *Vitivinicultura* . (5-3 y.4), 60-62.

- Glories Y., (1984). La couleur des vins rouges, 2<sup>e</sup> partie. *Conn. Vigne Vin.* (18-4), 253-271.
- Iñarrea M., Negueruela A.I., Pérez E., (1992). Estudio de la evolución del color de uva de la variedad Tempranillo durante su maduración. *I Reunión Iberoamericana de Óptica.* Barcelona 21-23 de septiembre.
- Iñarrea M., Negueruela A.I., Pérez E., (1993). Estudio de la evolución del color de uva de la variedad Tempranillo durante su maduración. *Ópt. Pur. Apl.* . (26-2), 542-548.
- Iñarrea M., Negueruela A.I., Echávarri J.F., (1992). Estudios de la evolución del color de vinos tintos varietales de uva Garnacha en La Rioja durante el proceso de fermentación. *Ópt. Pur. Apl.* (25-2), 93-107.
- Juárez M.C., Echávarri J.F., Negueruela A.I., (1990). Reconstrucción del espectro de transmitancias de vinos rosados mediante vectores propios y aplicaciones colorimétricas. *II Reunión Nacional de Óptica.* Santiago de Compostela, 5-7 septiembre.
- Juárez M.C., (1991). *Obtención del espectro de absorbancias transmitancias de vinos de Rioja a partir del método de los vectores característicos y su aplicación al cálculo de las coordenadas de color.* Universidad de Zaragoza.
- Juárez M.C., Echávarri J.F., Negueruela A.I., Ayala F., (1991). Determinación del color de vinos tintos de Rioja mediante la medida de transmitancia en tres longitudes de onda. *2º Congreso Nacional de Color.* Valencia, 2-4 octubre.
- Lomas A. M., Echávarri J.F., Negueruela A.I., Juárez M.C., (1991). Determinación del color de vinos tintos de Rioja por trans-reflectancia. *2º Congreso Nacional de Color.* Valencia, 2-4 octubre.
- Lomas A. M., Negueruela A.I., Echávarri J.F., (1994). Determinación del color del vino tinto de Rioja por trans-reflectancia. *Ópt. Pur. Apl.* (27-1), 70-77.
- Negueruela A.I., Echávarri J.F., (1983). Colorimetría en vinos de Rioja. *Óptica Pura y Aplicada.* (16), 97- 106.
- Negueruela A.I., Echávarri J.F., Los Arcos, M.L., López, M.P., (1988). Cálculo del color de mezclas de tres vinos tintos por aplicación del diseño de Scheffé. *Óptica Pura y Aplicada* (21-1), 45-51.
- Negueruela A.I., Echávarri J.F., Ruiz, M.J., (1988). Colorimetría en mezclas de vinos. *Óptica Pura y Aplicada* (21-3),33-41.
- Negueruela A.I., Echávarri J.F., (1988). Método oficial para determinar el color en las mezclas de vinos: discusión sobre su validez. *Óptica Pura y Aplicada* (21-3), 43-48.
- Negueruela A.I., Echávarri J.F., (1989). Nuevo método de determinación del color de vinos tintos de Rioja. Una propuesta de mejora del método oficial. *Óptica Pura y Aplicada* (22-2), 95-101.
- Negueruela A.I., Echávarri J.F., (1989). Colorimetry of wines. *Reunión de la A.I.C. Color'89.* Buenos Aires. Argentina, 13-17 de marzo.
- Negueruela A.I., Echávarri J.F., Los Arcos, M.L., López, M.P., (1990). Study of color of quaternary mixtures of Wines by means of the Scheffé design. *Am. Journal of Enology and Viticulture* (3), 232-240.
- Negueruela A.I., Echávarri J.F., Ayala F., (1990). Comparación de métodos para calcular el color de mezclas de tres vinos blancos. *Semana Vitivinícola* (2293-94), 3111-3123.

- Negueruela A.I., Echávarri J.F., Pérez E., (1991). Evolución del color y de las variables químicas con él relacionadas durante la vinificación. *XIII Jornadas de Viticultura y Enología de Tierra de Barros*. Almendralejo, 6-10 mayo.
- Negueruela A.I., Juárez M.C., Echávarri J.F., Ayala F., (1991). Reconstrucción de los espectros de absorbancias de vinos tintos de Rioja utilizando un método de vectores característicos y su aplicación a la determinación del color de los mismos. *2º Congreso Nacional de Color*. Valencia, 2-4 octubre.
- Negueruela A.I., Echávarri J.F., Ayala F., (1993). Colorimetry in red and rosé wines. *E.O.S.A.M. 1993*. Zaragoza, 6-9 de Julio.
- Negueruela A.I., Echávarri J.F., Ayala F., (1994). Influencia del espesor de la cubeta de medida en el color del vino tinto. *Opt. Pur. Apl.* (27-2), 133-140.
- O.I.V. (1978). Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins. Caractéristiques Chromatiques. 16-30. Paris.
- Pérez M.M., Negueruela A.I., Echávarri J.F., Salvador M., (1989). Discriminación según la edad de los vinos tintos de Rioja mediante parámetros colorimétricos. *I Congreso Nacional de Color*. Logroño, 19-21 Junio.
- Pérez M.M., Negueruela A.I., Echávarri J.F., Salvador M. (1989). Relaciones entre los parámetros de medida del color de los vinos tintos de Rioja. *I Congreso Nacional de Color*. Logroño, 19-21 Junio.
- Scheffé, H., (1958). Experiments with mixtures. *J. Roy. Statist. Soc.* (B20), 344-360.
- Simmonds J.L., (1963). Application of characteristic vector analysis to photographic and optical response data. *J. Opt. Soc. Am.* (53), 968.
- Stella C., (1966). "Olearia", *Riv. mat. grasse.* (5-6), 7.
- Sudraud P., (1958). Interpretation des courbes d'absorption des vins rouges. *Ann. Technol. Agric.* (7), 203-208.