

VITAMINA C (ácidos ascórbicos y dehidroascórbico), AZUCARES Y PROTEINAS en zumo natural de uvas de variedades autóctonas de LA RIOJA

Pedro CEA DIEZ
Jesús PALACIOS REMONDO

0. INTRODUCCION

En la línea de la «identificación» de las variedades de frutas autóctonas de la RIOJA hemos iniciado el camino por la UVA, concretándonos en este trabajo la determinación del contenido en Vitamina C (ácidos ASCORBICO Y DEHIDROASCORBICO), al mismo tiempo que los niveles de azúcares reductores y proteínas.

En la literatura a nuestro alcance, hemos encontrado algunos datos en UVA, pero ninguna noticia sobre el valor de los distintos parámetros relativos al zumo de UVA.

En otro trabajo realizado en nuestro laboratorio se ha estudiado el contenido en ácido ascórbico en mostos embotellados en la RIOJA y su entorno, pero esos son datos que no sirven como término de comparación para el caso del «zumo natural» porque prácticamente hemos visto que todos los mostos embotellados llevan «Acidos Ascórbico» añadido.

Consideramos que tiene suficiente importancia la comunicación de los resultados de nuestro estudio, especialmente, porque son los primeros relativos a los tres parámetros: ACIDO ASCORBICO, ACIDO DEHICRO-ASCORBICO Y VITAMINA C en Zumo de Uva «fresco», «natural» y realizado sobre variedades autóctonas de la RIOJA.

Queremos dejar constancia de nuestra gratitud al INSTITUTO DE ESTUDIOS RIOJANOS, que con la Beca-Ayuda concedida ha cubierto una parte de los gastos originados en la realización del trabajo, pero de manera especial porque ha constituido el estímulo y la ilusión para llevarlo a cabo y permitirnos colaborar en el campo de las investigaciones en la identificación de LA RIOJA.

I. ANTECEDENTES

I.1. — ACIDO ASCORBICO: DEFINICION.

... «El ácido ascórbico o vitamina C es una estructura eno-diol en los carbonos 2 y 3. Es un compuesto muy inestable y se oxida fácilmente a

ácido dehidroascórbico. La falta de la dieta de ácido ascórbico en la especie humana ocasiona la enfermedad carencial denominada «escorbuto». «LEHNINGER». (26).

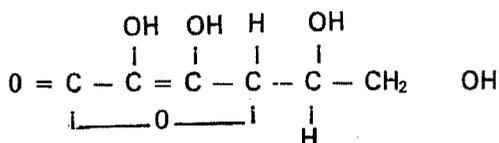
1.2. — (SINONIMIA).

Primitivamente el ácido ascórbico o vitamina C se le conoció también con el nombre de ácido hexurónico. LEHNINGER, A.L. (26), y así mismo con el de «ácido cevitamínico». GRANDE, F. (20).

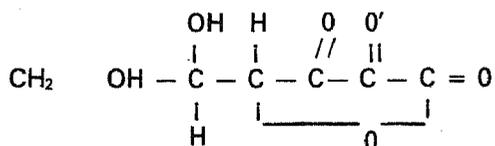
1.3. — FORMAS DE PRESENTACION Y SU RELACION CON LA ACTIVIDAD VITAMINICA C.

La vitamina C puede presentarse en distintas formas:

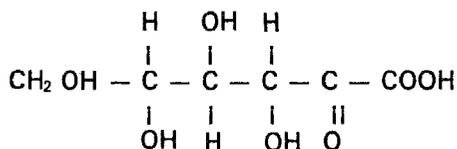
a) Acido L-ascórbico que es el de más clara actividad antiescorbútica. El aspecto es el de cristales blancos, con sabor ácido, propiedades fuertemente reductoras, sensible a la luz y a ciertos metales pesados y soluble en agua.



b) **Acido dehidroascórbico** y también con actividad antiescorbútica. Por reducción se transforma en ácido ascórbico. Se presenta en forma de cristales blancos, solubles en agua.



c) De ácido 2-ceto-Lgulónico. Es un precursor del ácido ascórbico. No tiene actividad antiescorbútica. Se presenta en forma de cristales blancos.



1.4.— LOCALIZACION.

El descubrimiento del ácido ascórbico se debe a SZENT-GYORGYI (7), en 1928, quien lo extrajo de las cápsulas suprarrenales. Cuatro años más tarde TILLMANS, J. y col. (46), observaron la relación entre el contenido de las plantas en esta sustancia reductora y su actividad antiescorbútica.

El ácido ascórbico es sintetizado por las plantas superiores y todos los animales, con excepción de los primates (hombre), cobaya, un ave tropical (*Pycnototus cafer*), y un roedor de la India (*Pteropus medius*).

Al parecer los microorganismos no forman ácido ascórbico pero tampoco lo necesitan para su crecimiento. Por tanto el ácido ascórbico se encuentra en la naturaleza en las frutas y verduras frescas, y en algunas glándulas animales (suprarrenales, hipófisis y cuerpo luteo).

1.5.— CONTENIDO EN VITAMINA C DE LAS FRUTAS.

El contenido en las frutas es distinto según los autores; su variación la vemos en el cuadro adjunto. Cuadros núm. 1 y 2.

1.6.— FUNCIONES FISIOLÓGICAS.

Los ácidos ascórbicos y dehidroascórbico forman un sistema redox en el que el ácido semidehidroascórbico actúa como intermediario muy reactivo; éste se forma al ceder un solo electrón el ácido ascórbico o al adicionarlo al ácido dehidroascórbico. Algunos procesos metabólicos cuya perturbación produce los síntomas del escorbuto son reacciones en las que el ácido ascórbico es oxidado. SCHNEIDER (14).

TABLA N° 1

Contenido en VITAMINA C de distintas frutas.
Expresado en mg/100 g. de sustancia comestible.

Albaricoque fresco	7
Cereza fresca	10
Ciruela fresca	6
Fresa fresca	60
Limón fresco (jugo)	50
Limón fresco	45
Mandarina fresca (<i>Citrus nobilis</i>)	31
Manzana fresca (<i>Malus pumila</i>)	5
Melocotón fresco	7
Melón fresco	33
Sandía	7
Naranja	50
Pera fresca	4

FUENTE: «Tablas Científicas» GEIGY.- 1975.

Las alteraciones en la formación de tejido conectivo cuando existe hipovitaminosis C son debidas a que la prolina no se hidroliza bajo la acción del ácido ascórbico a hidroxiprolina que es un componente mayoritario del colágeno. La formación y el mantenimiento del colágeno requieren un nivel normal de ácido ascórbico que acelera la síntesis del colágeno.

Como agente reductor el ácido ascórbico interviene en el metabolismo de la tirosina, aunque en este caso no se trata de una reacción de hidroxilación. Probablemente protege al enzima ácido Para-Hidroxifenil-Pirúvico-Hidrolasa de la inhibición por su sustrato. DUY ZANONNI, L.A. (14).

El ácido ascórbico actúa también como donador de electrones en la transformación del ácido fólico en ácido tetrahidrofólico. A esta relación entre los ácidos ascórbico y tetrahidrofólico puede deberse la aparición de la anemia macrocítica en el escorbuto. SCHNEIDER, Y STAUDINGER. (14).

En cambio la anemia hipocromica que acompaña al escorbuto se explica por la acción del ácido ascórbico sobre el metabolismo del hierro, ya que la vitamina C es necesaria para incorporar el hierro a la ferritina. MAZUR, A. (14).

El ácido ascórbico ejerce en el organismo animal una acción protectora contra la deficiencia de otras vitaminas (tiamina, riboflavina, ácido pantoténico, biotina, ácido fólico, vit. E., vit. A). Sin embargo no están claras aún las relaciones entre la vitamina C y las demás vitaminas. TERROINE, T. (14).

TABLA N° 2

Contenido en VITAMINA C de Frutas según varios autores.

FRUTAS	STEEP, MAR- W. (1942)	F.A.O. GARET, S. CH. (1954)	F. (1955)	CABA-LLERO, F. (1959)	GRAN-DE, F. (1944)	CHANEY
Cerezas Negras	----	----	----	----	15	----
Grosellas	----	----	----	----	100	----
Limón	----	----	50	50,93	50-100	49
Naranja	----	----	50	65,37	50-100	49
Toronja	----	----	----	----	50-100	59
Fresas	----	----	60	63,52	50	----
Mandarinas	----	----	----	----	25	----
Arandanos Rojos	----	----	----	----	15	----
Albaricoques	----	----	6	11,54	12	7
Melocotón	----	----	----	----	8	----
Melón	----	----	----	----	8	----
Piña	----	----	----	----	8	----
Ciruela	8	5	5	4,51	4	5
Manzanas	----	----	5	1,75	2-15	4
Peras	5	3	4	4,00	1-3	----

1.7. — BIOSINTESIS.

La biosíntesis del ácido ascórbico se realiza a partir del ácido UDP-D-Glucorónico que procede de la glucosa, por la vía de los Nucleosido-Difosfo-Hexasas formadas por la acción de las fosforilasas. Una de las más importantes es la conversión de los restos D-glucosílicos en D-galactosílicos, que tienen efecto en la epimerización enzimática de la UDP-Glucosa para formar el Uridin-Difosfato de Galactosa. El encima que cataliza esta reacción es el «Uridin-Difosfato-Glucosa-Epimerasa, requiriendo NAD de modo absoluto.

La Galactosa-1 Fosfato resultante puede convertirse en UDP-Galactosa por una de las dos reacciones posibles:

a) La primera es la catalizada por Fosfato Uridil-Transferasa.

b) El segundo encima capaz de utilizar la Galactosa 1-Fosfato es el Uridin-Difosfato-Galactosa-Pirofosforilasa.

La UDF-Glucosa puede experimentar su oxidación a ácido UD-D Glucorónico.

1.8. — METODOS DE VALORACION.

Son variadas las clasificaciones de los distintos métodos empleados para la determinación de la vitamina C. CABALLERO Y GARCIA OLMEDO, 1959 (7), VILLANUEVA, C. y col. 1963 (48); VILLAR-PALASI, V. 1970 (47); ABADIA, y col. 1975 (1), etc.

En un intento de simplificación podríamos agruparlos por los siguientes conceptos:

— **Biológicos:** a) Fisiológicos; b) Bioquímicos y c) Enzimáticos. Los métodos fisiológicos y bioquímicos son poco utilizados debido, a veces a su coste y otras a su lentitud. MARCHESINI, et al. 1974 (1) han resuelto en forma casi definitiva el problema de las interferencias.

— **Oxidométricos:** Están basados en la medida de la capacidad reductora del ácido ascórbico frente a agentes reductores adecuados. El inconveniente de estos métodos es su escasa especificidad. ANN. MEET. A.O.A.C. 1965. PETRITSCHKE-LYNEN, (7). ABADIA, A. y col. (1).

Una de las valoraciones más sencillas es la iodométrica.

Dentro de este grupo una de las técnicas más empleadas es la de TILLMANS, J (46), se basa en la reducción del 2-6 Dicloro-Fenol-Indofenol.

Existen modificaciones a este método. FUJITA (1), IWATKE (1), MARTINI-BONSTGNORE, W. (31) cuyo fundamento es la decoloración que experimenta una solución de azul de metileno, cuando se ilumina en presencia de vitamina C.

Otros métodos dentro del grupo son los basados en la transformación del ácido ascórbico en otros compuestos. Por ejemplo tenemos el caso de la transformación en «osazonas» que son las que posteriormente se valoran. Una de las técnicas que desarrollan el método y que es amplia-

mente utilizada es la de ROE, J.H. et al. (38), basada en la transformación del ácido ascórbico hasta furfurool. Por diversas razones resulta una técnica interesante para distintos productos.

— **Físicos:** Dentro de los métodos físicos podemos incluir, en primer lugar los «polarográficos», basados en la determinación del potencial de oxidación del ácido ascórbico en soluciones ácidas. Son métodos que parecen ofrecer una mayor especificidad. LENTO et al. (1), SCHUBERT, et al (1); WHITF, et al. (1), RATFKF. et al. (1) y ABADIA, A. et al. (1).

— **Cromatográficos:** Estos métodos no son precisamente los más satisfactorios para zumos de frutas naturales, debido a las interferencias de materias colorantes presentes en aquéllos.

En 1969 JUNGE, (1) pone a punto una técnica en la línea de la propuesta por THALER y GIEGER en el año 1967. RIBERAU GAYON, J. 1977 (37).

Son interesantes a este respecto los trabajos de ABADIA, A., PINAGA, F. y PRIMO, E. (1).

— **Fluorométricos:** Se basan en la medida de la fluorescencia a 430 nm. tras la oxidación del ácido ascórbico y su reacción posterior con la ortofenilendiamina.

Incluimos también dentro de los métodos físicos los **fotométricos**. La espectrofotometría «directa» se basa en que el ácido ascórbico presenta un máximo de absorción a 260 nm., propiedad que permite su valoración PORRETA, A. (36) utiliza este procedimiento para la determinación de la vitamina C en zumo de limón y naranja.

Un método que puede considerarse físico por cuanto se sirve de la espectrofotometría (no directa) y basado en la transformación del ácido ascórbico en otro compuesto es el de MOHR, H. (32) que utiliza como reactivo la 2-Nitroanilina, y cuyo máximo de absorción se lee a 540 nm. Para la determinación de la vitamina C total se precisa la conversión del ácido ascórbico en dehidro-ascórbico. Es relativamente específico y aceptable. STROHECKER, R. (44).

Otro método importante es el de MULLER, F. W. y KRETZDORN, H. 1955. AMERINER, M. A. y OUGH, C. S. (1 bis) basado en la formación de un complejo azul con el ácido Fosfowolfrámico en medio ácido. Se caracteriza por no tener interferencias de azúcares, iones ferrosos ni dióxido de azufre.

Finalmente un método interesante y que al igual que el anteriormente citado ofrece el doble aspecto de ser un método espectrofotométrico y el de la transformación del ácido ascórbico en otro compuesto es el de SCHMALL, H. et al. (42). Estos autores utilizan como reactivo la 4-Metoxi-2-Nitro Anilina, y el producto resultante tiene un máximo de absorción a 570 nm. El método es altamente específico y sobre todo no da lugar a problemas de interferencias.

Debido a su relativa facilidad de realización, así como de su marcado carácter específico que acabamos de citar nos parece un método de elección en zumos.

II. OBJETO DEL TRABAJO

Cada día son más utilizados los zumos de fruta en la alimentación humana. Ello se debe al variado contenido en los distintos componentes de interés dietético tales como azúcares, ácidos orgánicos, proteínas, taninos, pigmentos, enzimas, sustancias pécticas, sustancias nitrogenadas no proteicas, minerales, vitaminas, etc. etc.... Pero quizás ninguno ofrezca más atractivo, tanto para el científico como para el consumidor, que el contenido en vitaminas. Es por esta razón por la que el equipo del que formo parte hace tiempo decidimos que constituyera un campo constante de estudio en nuestro laboratorio.

TABLA N° 3

Contenido en VITAMINA C en UVA según diversos autores.
mg/100 gr. de sustancia fresca.

GRANDE, F.	(1944)	(20)	5
GEIGY	(1975)	(14)	4
PEYNAUD, E.	(1972)	(37)	5
RIBERAU-GAYON, J.	(1977)	(37)	5
GENOVOIS		(33)	3-6

Desarrollamos nuestra actividad en la RIOJA y nuestro acercamiento al tema de las vitaminas ha sido a través de sus frutas, entre la que destacamos por su enorme importancia la UVA. Tabla n° 8 y 9.

La producción de uva destinada a la elaboración de mosto de consumo directo en 1976 es del orden de 1000 Tm. según el último Anuario de la Producción Agrícola y referido a la provincia de Logroño.

En el trabajo anterior (MAÑA, S.) abordamos el estudio del contenido en Vitamina C en los mostos embotellados en la Rioja y su entorno.

No existen datos referentes al contenido en Vitamina C en «zumos de Uva», solamente conocemos de manera genérica su cuantificación en fruta fresca. Tabla n° 3.

Por razones que avalan el interés de la Vitamina C y que figuran bajo el epígrafe sobre «Funciones de la misma», iniciamos nuestra andadura por esta vitamina.

Pretendemos estudiar esta vitamina en zumos naturales de UVA procedente de vides autóctonas de la RIOJA.

En consecuencia nos ha parecido procedente escoger seis de las variedades más típicas del conjunto de nuestros viñedos, dos de uva blanca: VIURA y MALVASIA, y cuatro de uva tinta: GARNACHA, GRACIANO, TEMPRANILLO, MAZUELO.

Nos proponemos hacer un muestreo en varias comarcas de la Rioja tal como se puede ver en la Fig. n° 1.

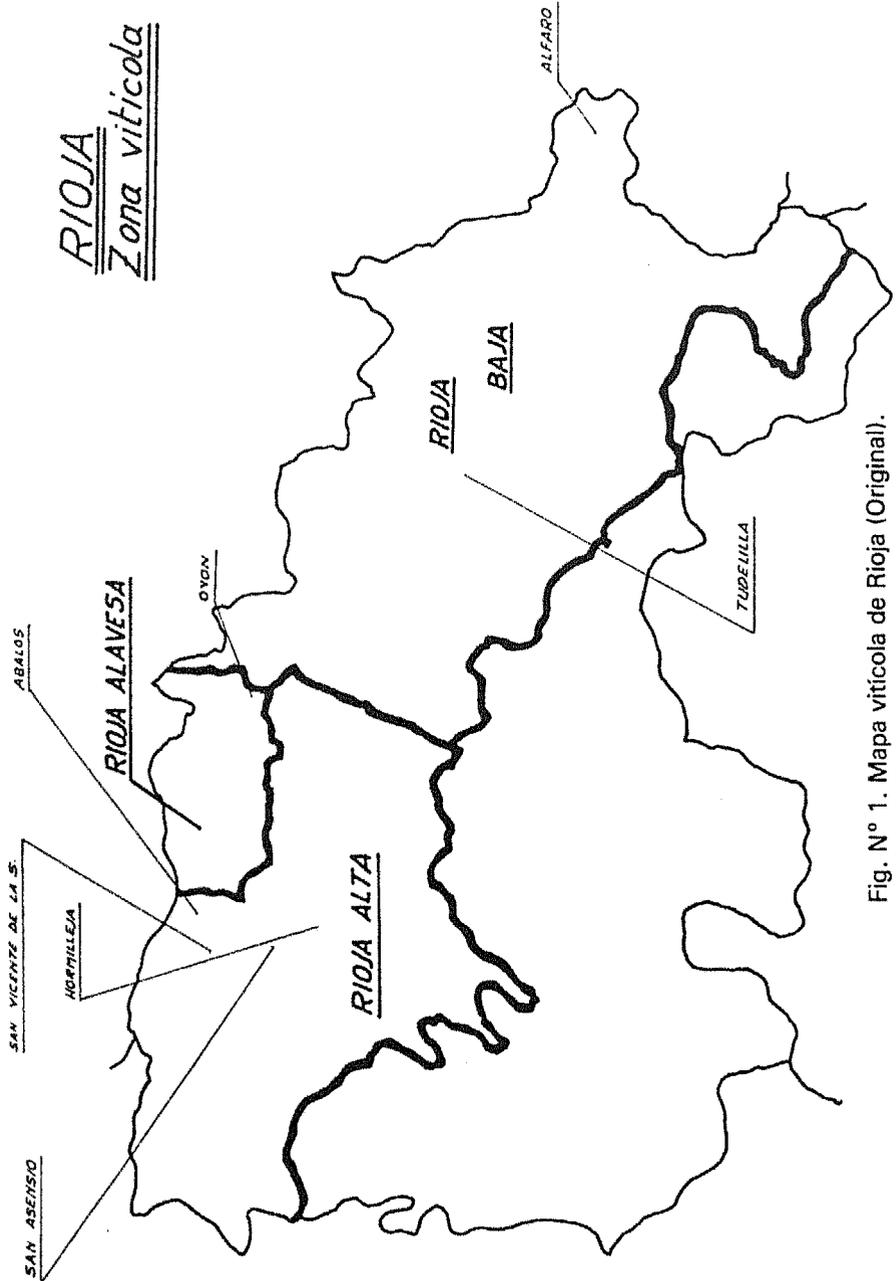


Fig. N° 1. Mapa vitícola de Rioja (Original).

Cuando se estudia la bibliografía observamos que no se hace diferencia entre los componentes que definen e integran la Vitamina C. Por este motivo y por considerar que es de suma importancia, queremos analizar el contenido no solo en ácido ASCORBICO, (en función del cual se suele expresar la Vitamina C), sino también del ácido DEHIDROASCORBICO, obteniendo con la suma de los dos el contenido total de Vitamina C.

Al mismo tiempo y como complemento de nuestro estudio haremos un screening del contenido en **proteína** y **azúcares** de los zumos de estas variedades, que pueden conducirnos al establecimiento de algunas relaciones de interés.

III. MATERIAL Y METODOS

III.1. — MATERIAL.

III.1.1. MATERIAL BIOLÓGICO.

El material de trabajo corresponde a la vendimia realizada en la primera quincena del mes de octubre.

Uvas: Las variedades que hemos utilizado han sido recolectadas en los siguientes términos municipales, cuyas características geográficas se recogen en el mapa Fig. nº 1, y cuadro núm. 4.

a) Variedades blancas:

Malvasía: Abalos (R.A.) San Vicente de la Sonsierra (R.A.) Tudelilla (R.B.).

Viura: Abalos (R.A.) Hormilleja (R.A.) Oyón (R.AL.) Tudelilla (R.B.) San Asensio (R.A.) San Vicente de la Sonsierra (R.A.).

b) Variedades tintas:

Mazuelo: Tudelilla (R.B.) San Vicente de la Sonsierra (R.A.).

Graciano: Abalos (R.A.) San Vicente de la Sonsierra (R.A.).

Garnacha: Abalos (R.A.) Alfaro (R.B.) Hormilleja (R.A.) Oyón (R.AL.) San Asensio (R.A.) Tudelilla (R.B.) San Vicente de la Sonsierra (R.A.).

Tempranillo: Alfaro (R.B.) Hormilleja (R.A.) Oyón (R.AL.) Tudelilla (R.B.) San Asensio (R.A.) San Vicente de la Sonsierra (R.A.).

Siglas utilizadas:

R.A. = Rioja Alta.

R.B. = Rioja Baja

R.AL. = Rioja Alavesa.

TABLA N° 4

Algunos datos climatológicos de los términos de la RIOJA donde fueron recogidas las muestras de uva para este trabajo.

LOCALIDAD	PLUVIOMETRIA Media Anual 1/m ²	TEMPERATURA Media Anual °C	SOL Horas Anuales	ALTITUD Metros
Abalos	504	12,6	1952,5	582
Alfaro	374	13,8	2158,5	300
Hormilleja	531	12,8	1952,5	496
Oyón	487	12,6	2144,4	440
San Asensio	531	12,8	1952,5	535
San Vicente	504	12,6	1952,5	529

III.1.2. — MATERIAL INSTRUMENTAL.

El equipo instrumental de que hemos dispuesto en nuestro laboratorio ha sido el siguiente:

- Espectrofotómetro SP —G— 500 UV PYE UNICAM.
- Centrifuga HETTICH-UNIVERSAL —2—.
- Aparato de destilación Micro-Kjeldhal «DRA».
- Frigorífico «AEG» 4 estrellas. Controlando la temperatura con termómetro de máxima y mínima especial.
- Material de Vidrio.

III.2. — METODOS.

III.2.1. PREPARACION DE LOS ZUMOS.

Una vez en el laboratorio se desgranar las uvas y se exprimen manualmente sobre gasa doble estéril sobre un vaso de precipitados, con el que acto seguido se llenan tubos de ensayo con 20 ml. de zumo que se llevan al frigorífico, tapados previamente con nescofiln.

Se congela a -25° C. y se mantienen hasta el momento de realizar los análisis correspondientes.

Cuando se van a realizar los análisis se descongelan, cuidando de no destapar los tubos. Acto seguido se centrifugan (los tubos continúan tapados) a 2000 rpm. durante 10 minutos. El contenido que sirve para iniciar la técnica se filtra con ayuda de una gasa para retener la pulpa.

III.2.2. DETERMINACION DEL ACIDO ASCORBICO.

Para la determinación del ácido ascórbico utilizamos el método de SCHMALL, M. PIFER, C.H.W. y WOLLISH E.C. (42) en 1953.

Una vez preparada la muestra se ponen en un matraz aforado 1 ml. de reactivo amino; 1 ml. de nitrito; 33 ml. de etanol; 25 ml. de problema; 13 ml. de Na OH al 10%, y añadimos agua hasta 100 ml. Esto que acabamos de describir es para zumos blancos.

Para zumos tintos el procedimiento es el mismo; la única diferencia es que además hay que hacer un blanco problema, que se prepara de la misma forma, y con las mismas cantidades, pero sin añadir reactivo amino, pero añadiendo 5 ml. de ácido oxálico al 0,5%.

Preparación de los patrones:

Se hace a partir de una solución standar de ácido ascórbico:

Solución «A»: conteniendo 1 mg. de ácido ascórbico.

Solución «B»: conteniendo 1,5 mg. de ácido ascórbico.

Ambas soluciones se tratan exactamente igual que la solución problema.

Lectura: El fotómetro puesto a una longitud de onda de 570 nm. se pone a cero de absorbancia con el reactivo blanco, en todos aquellos casos en que no sea necesario emplear un blanco problema. En caso de muestras coloreadas el instrumento se pone a cero de absorbancia con agua y la suma de las lecturas del blanco problema y del reactivo blanco se restan de la lectura de la solución-problema; en tanto que la lectura del reactivo blanco solamente se resta de la lectura de la solución patrón.

III.2.3. CUANTIFICACION DEL ACIDO DEHIDRO-ASCORBICO.

La Vitamina C en el zumo de fruta, tal cómo se indicaba en párrafos anteriores, se encuentra en dos formas: Como ácido ascórbico y como ácido dehidroascórbico; ambas formas tienen función vitamínica y constituyen la vitamina C total del zumo. Por tanto para la cuantificación de la Vitamina C total hay que determinar el ácido ascórbico y el ácido dehidroascórbico. Este último lo reducimos a ácido ascórbico con SH_2 según el método de AITCHUESS. BERMEJO, F. (4).

Para ello una vez descongelado el zumo se perfora la membrana de Neskofilm que cierra el tubo con el extremo de salida de SH_2 del AITCHUESS haciendo burbujear unos segundos el SH_2 en la masa del zumo, valorando después todo el ácido ascórbico con 4-metoxi 2-nitroanilina.

III.2.4. DETERMINACION DE AZUCARES.

Para la determinación de azúcares se ha seguido el método volumétrico de LANE y EYNON. PEARSON, D. (34), puesto que resulta rápido y preciso como otros métodos, al mismo tiempo que se trata de una técnica oficial para zumos.

Consiste en determinar el volumen de disolución de azúcar que se necesita para reducir de 10 a 25 ml. de disolución de FEHLING, en presencia de azul de metileno como indicador.

Es muy importante centrifugar siempre el zumo sin destapar los tubos, durante unos minutos, y de esta forma se consigue clarificarlos lo que facilita la apreciación del virage final.

III.2.5. DETERMINACION DE PROTEINAS.

Las proteínas se han determinado por el método de KJELDHAL según técnica de A.O.A.C. (3).

Hemos utilizado un aparato de destilación mikrokjeldhal. (DRA).

Debido al bajo contenido proteico del zumo de uva nos hemos visto obligados a partir de una cantidad suficiente de zumo que es del orden de unos 1,5 mg. que una vez atacado lo hemos llevado a 25 ml. tomando para la destilación alícuotas de 8 ml.

La valoración del N se haría difícil si se utilizaran cantidades inferiores.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION

Antes de entrar en la discusión de los resultados es conveniente hacer algunas anotaciones previas.

En nuestro estudio nos hemos limitado al «zumo de uva» y como consecuencia, el valor de los parámetros tenidos en cuenta se refiere exclusivamente al «zumo» y no a la fruta entera.

La precisión anterior es de sumo interés a efectos de comparación de nuestros resultados con los datos que aparecen en la bibliografía sobre el tema. Así figura en la Tabla N° 3 el contenido en vitamina «C» dado por distintos autores y que prácticamente en todos los casos dan valores superiores a los obtenidos por nosotros a partir exclusivamente del zumo.

Es muy posible que el contenido se refiera a todo el material de la baya incluso la piel y que por este motivo los valores sean superiores.

Cabe pensar también en la influencia del método y como consecuencia de interferencias debido a la presencia de sustancias reductoras distintas del ascórbico, pero que inciden en los resultados cuando se utilizan sobre todo métodos no específicos.

Epoca de recogida de las muestras: Toda la fruta que ha servido para la realización de los análisis cuyos resultados se recogen en este trabajo se recibieron en la primera quincena de Octubre de 1978.

Momento de realización del análisis: Las pruebas analíticas han sido efectuadas en unos casos en el momento inmediato a la recepción de la fruta y tras la obtención de los zumos correspondientes.

En otros casos, en cambio, las determinaciones fueron efectuadas al cabo de una o más semanas, manteniendo los zumos a -25° C, en tubos herméticamente cerrados y sin espacio de cabeza, para evitar las oxidaciones, tal y como se describe en el apartado correspondiente.

A la vista del escaso valor de la desviación standard de la media parece deducirse que las pérdidas han podido ser mínimas.

Variedad de uva: El material con el que se ha trabajado ha sido suministrado directamente por cosecheros de las tres regiones de la Rioja y se admite que todos conocían suficientemente cada variedad.

Sin embargo es problemática la absoluta identidad varietal de las muestras. Quizá alguna de las diferencias observadas dentro del grupo se deba a esta causa, aunque por otro lado sea innegable la influencia de los factores ecológicos o edáficos.

El método: La utilización del método de SCHEMALL, PIFER y WOLLISH (42) propuesto por los autores en 1953 para su aplicación a zumos procedentes de cítricos ha resultado válida para zumos de uva, tanto en el caso de variedades «blancas» como en el de «tintas».

Ha sido necesario cuidar la preparación de las muestras para tratar de conseguir la máxima transparencia del líquido al analizar, con el objeto de reducir al mínimo las interferencias producidas tras la adición del **NaOH** al 10% en el momento de la lectura. Esto ha obligado en varias ocasiones a repetir los análisis. Al mismo tiempo se ha tratado de extremar el cuidado para evitar las oxidaciones, en especial por contacto con el aire, de las muestras de zumo; con estas salvedades el método resulta válido. Si se tiene en cuenta por otra parte la relativa facilidad de su realización y, de manera especial, el carácter específico de la **2,4 dimetoxi-nitroanilina**, que da lugar al cromógeno, puede considerarse un método aconsejable. Conviene recoger las primeras lecturas que aparecen en la pantalla en el caso de que el aparato no disponga de registro gráfico.

No se comprende que a pesar de las ventajas que el método ofrece apenas aparece citado en la literatura. STROHECKER y HENNING en su edición de 1967 no lo recogen, lo mismo sucede en los trabajos españoles sobre vitamina «C» ó Acido Ascórbico (7, 40, 48).

En cambio es un método utilizado por la firma tan solvente como la ROCHE (42).

Lamentablemente no es válido para su aplicación a zumos de frutas o verduras en los que sea difícil lograr una cierta transparencia.

Los valores correspondientes a los resultados de los análisis relativos al contenido en Ascórbico han sido obtenidos por cálculo, y no por curva patrón, a partir de las lecturas de los máximos a la longitud de onda de 570 nm. y tal como indica el método. Esto implica la utilización de un blanco en el caso de zumos de variedades tintas, no siendo necesario en el caso de variedades blancas.

TABLA N° 5
Recuperación de Acido Ascórbico.

Prueba	%
1	99,8
2	99,9
3	99,8
4	99,7
5	99,9
6	99,5

Para la determinación del ácido ascórbico utilizamos el método de SCHMALL, M. PIFER, C.H.W. y WOLLISH, E.C. (42).

IV. RESULTADOS.

IV.1.1. PROTEINAS.

Los valores correspondientes a los resultados de las muestras analizadas oscilan entre una media de 0,13% de proteína en el caso del **Graciano** al 0,33% en la variedad **Mazuelo** en el caso de variedades tintas. Tabla N° 6 y Apéndice.

En las variedades blancas los valores oscilan desde 0,18% para la **Malvasía** y 0,31% para la **Viura**. Tabla N° 5 y Apéndice.

La cantidad resulta tan escasa que apenas tiene interés.

IV.1.2. AZUCARES

Está en estudio la relación entre el contenido en azúcares y en ácido ascórbico, -a lo largo de la maduración del fruto en las distintas variedades.

TABLA N° 6

Contenido en azúcares y proteínas de algunas variedades TINTAS, y relaciones AZUCARES/ASCORBICO, AZUCARES/DEHIDROASCORBICO, y AZUCARES/VIT. C.

VARIETADES	Azúcares g/100 ml.	Proteínas %	Relación Azúcares/ Ascórbico	Relación Azúcares/ Dehidro- Ascórbico	Relación Azúcares/ Vit. C. Total
TINTAS					
Garnacha	22,67 + 0,01		0,91	1,37	0,54
Graciano	15,42 + 0,01	0,13	0,90	1,19	0,51
Mazuelo	19,47 + 0,77	0,33	0,93	1,12	0,51
Tempranillo	21,37 + 0,01	0,18	1,05	2,07	0,71

Por esta razón los valores que aparecen constituyen solamente un dato de referencia sobre el tema. En principio resulta interesante desde el punto de vista del destino que se pretende dar a la fruta conocer el parámetro «índice de maduración» obtenido por la relación entre el contenido en azúcar y el correspondiente al ácido ascórbico.

El contenido en azúcares en variedades blancas, y partiendo del hecho de que las muestras hayan sido recogidas en el óptimo momento de madurez, dan para la **Malvasía** un valor medio de 20, 96 ± 0,01 g/100 ml. y en el caso de la **Viura** 18, 73 ± 0,38 g/100 ml.

En variedades tintas vemos que el valor medio máximo lo presenta la **Garnacha** con un contenido de 22, 67 ± 0,01 g/100 ml. frente a 15, 42 ± 0,01 g/100 ml. para la variedad **Graciano**.

TABLA N° 7

Contenido en azúcares y proteínas de algunas variedades blancas, y relaciones AZUCARES/ASCORBICO, AZUCARES/DEHIDROASCORBICO, Y AZUCARES/VIT. C.

VARIEDADES	Azúcares	Proteínas	Relación	Relación	Relación
	g/100 ml.	%	Azúcares/ Ascórbico	Azúcares/ Dehidro- Ascórbico	Azúcares/ Vit. C. Total
BLANCAS:					
Malvasía	20,69+0,01	0,18	1,01	1,29	0,57
Viura	18,73+0,38	0,31	0,91	1,63	0,58

IV.1.3. ACIDO ASCORBICO, DEHIDROASCORBICO Y VITAMINA C TOTAL; RELACION ASCORBICO/DEHIDROASCORBICO.

IV.1.3.1. Variedades blancas (Viura, Malvasía).

En la tabla n° 8 figura el valor de los parámetros encontrados para estas variedades en las muestras procedentes de los distintos términos y localidades.

En la «Malvasía» se observa un valor máximo de contenido en Vitamina C total de 37, 42 ± 1,56 mg/L en la uva procedente de San Vicente, frente a un valor mínimo de 34, 53 ± 0,73 mg/L en la de Abalos.

Así mismo en la citada tabla n° 8 se recogen los resultados obtenidos para la variedad «Viura» en fruta procedente de las seis localidades estudiadas. Aparece un máximo de contenido en Vitamina C total en la fruta procedente de Oyón 36, 78 ± 1,24 mg/L, frente a un mínimo en la de Hormilleja de 27, 48 ± 0,16 mg/L.

Por otra parte en la tabla n° 12 se registra el valor medio de los re-

sultados de los tres parámetros: (A. Ascórbico, A. Dehidroascórbico, y Vitamina C total) de las dos variedades.

Los valores relativos A. Ascórbico/A. Dehidroascórbico se dan en la tabla nº 10 para ambas variedades blancas. La diferencia entre los resultados obtenidos para la «Malvasía» es mínimo. En cambio para la «Viura» el valor relativo máximo corresponde a la uva procedente de Tudelilla (3,44) que triplica a la procedente de San Vicente (1,18).

TABLA N° 8

VARIETADES BLANCAS.— Contenido en Ac. Ascórbico, Ac. Dehidroascórbico y Vit. «C» Total.

VARIETADES LOCALIDAD		Acido Ascórbico mg/L	Acido Dehidroascór- bico mg/L	Vit. «C» Total mg/L
Malvasía	Abalos	19,31 + 0,46	15,21 + 0,31	34,53 + 0,73
«	San Vicente	19,95 + 0,15	17,47 + 0,72	37,42 + 1,56
«	Tudelilla	21,25 + 0,01	14,31 + 0,09	35,56 + 0,09
Viura	Abalos	18,97 + 0,15	14,38 + 0,37	33,35 + 0,51
«	Hormilleja	19,68 + 0,92	7,80 + 0,48	27,48 + 0,16
«	Oyón	23,96 + 0,08	13,15 + 0,78	36,78 + 1,24
«	San Asensio	19,87 + 1,17	14,26 + 0,95	34,13 + 0,24
«	San Vicente	19,78 + 0,50	16,77 + 0,92	36,55 + 1,62
«	Tudelilla	21,23 + 0,01	6,40 + 0,01	27,63 + 0,01

Dado el escaso número de localidades y muestras analizadas, no cabe un análisis estadístico, porque los resultados serían irrelevantes, como consecuencia serán necesarios ulteriores estudios para obtener perfiles más concienzudos.

Conviene recordar las observaciones hechas en la primera parte de esta discusión en relación con los aspectos varietales, ecológicos, momento de recogida, etc.

Sin embargo conviene tener en cuenta la diferencia en cuanto al contenido en Vitamina C total entre las dos variedades cuyos valores medios figuran en la tercera columna de datos de la tabla nº 12, en la que figura un promedio de 35,91 mg/L en la variedad «Malvasía» frente a 32,59 mg/L para la variedad «Viura».

IV.1.3.2. **Varietades Tintas** (Garnacha, Graciano, Mazuelo, Tempranillo, A. Ascórbico/A. Dehidroascórbico).

En la tabla nº 9 se han recogido de manera analítica por variedades, los datos de los valores del contenido en A. Ascórbico, A. Dehidroascórbico, y Vitamina C total.

Así mismo en la tabla nº 11 figura la relación entre A. Ascórbico/ A. Dehidroascórbico.

Finalmente los datos de la tabla nº 12 corresponden al promedio de los valores obtenidos para los distintos parámetros y por variedades.

TABLA Nº 9

VARIEDADES TINTAS.— Contenido en Ac. Ascórbico, Ac. Dehidroascórbico, y Vit. «C» total.

VARIEDADES LOCALIDAD		Acido Ascórbico mg/L	Acido Dehidroascórbico mg/L	Vit. «C» Total mg/L
Garnacha	Abalos	21,01 + 0,45	11,00 + 0,15	32,01 + 0,37
«	Alfaro	21,24 + 1,44	13,37 + 0,76	34,62 + 0,91
«	Hormilleja	21,66 + 0,35	9,47 + 0,08	31,44 + 0,44
«	Oyón	21,37 + 1,18	11,25 + 0,98	32,78 + 0,14
«	San Asensio	23,66 + 0,11	11,23 + 0,06	34,88 + 0,19
«	San Vicente	19,35 + 0,38	11,86 + 0,46	31,20 + 0,53
«	Tudelilla	24,90 + 0,42	16,53 + 1,02	41,44 + 2,48
Graciano	Abalos	18,93 + 0,68	12,18 + 0,37	31,11 + 0,28
«	San Vicente	17,19 + 0,18	13,03 + 1,06	30,23 + 1,46
Mazuelo	San Vicente	19,02 + 0,55	10,39 + 0,42	29,41 + 0,10
«	Tudelilla	21,00 + 0,08	17,41 + 0,01	38,41 + 0,32
Tempranillo	Alfaro	17,62 + 0,44	9,76 + 0,32	27,39 + 0,99
«	Hormilleja	22,87 + 0,56	8,36 + 0,25	31,23 + 0,31
«	Oyón	23,13 + 0,72	8,86 + 0,56	31,98 + 0,56
«	San Asensio	18,80 + 1,76	9,10 + 1,65	28,00 + 0,13
«	San Vicente	24,99 + 0,16	7,19 + 0,54	32,18 + 0,54
«	Tudelilla	17,37 + 0,01	11,56 + 0,01	28,93 + 0,01

a) **Garnacha**: El valor máximo de Vitamina C corresponde al fruto cosechado en Tudelilla (41,44 mg/L) con un valor que se destaca del resto de la relación en la que el mínimo lo presentan las frutas de Hormilleja (31,14 mg/L) y San Vicente (31,20 mg/L).

Los valores relativos Asc./Dehidroasc. figuran en la tabla nº 11 pudiéndose observar que en las zonas procedentes de Abalos, Hormilleja y San Asensio dan un valor superior a 2 y que no llegan a alcanzar el resto de las muestras.

El promedio de los valores de los distintos parámetros figura en la tabla nº 12 con un valor de 33,41 mg/L de Vitamina C total, que como se puede observar es parecido al valor promedio de la variedad **Mazuelo**, y superior a la correspondiente a la variedad **Graciano** (30,67 mg/L) y variedad **Tempranillo** (29,98 mg/L).

TABLA N° 10

Medidas de contenido en Ac. Ascórbico, Ac. Dehidroascórbico, y relación entre ambas, en VARIEDADES BLANCAS.

		Acido Ascórbico	Acido Dehidroascór- bico.	Relación A/B
variedades	LOCALIDAD	A	B	
BLANCAS				
Malvasía	Abalos	19,34	15,25	1,27
«	San Vicente	19,86	17,72	1,12
«	Tudelilla	21,25	14,31	1,48
Viura	Abalos	18,99	14,36	1,32
«	Hormilleja	19,78	7,54	2,62
«	Oyón	23,99	12,84	1,86
«	San Asensio	19,88	14,26	1,39
«	San Vicente	19,82	16,73	1,18
«	Tudelilla	21,23	6,17	3,44

b) **Graciano**: El fruto que tiene mayor contenido en Vitamina C corresponde al cosechado en Abalos ($31,11 \pm 0,28$ mg/L), no diferenciándose sensiblemente del recogido en San Vicente ($30,23 \pm 1,46$ mg/L) tabla n° 2.

Los valores relativos Ascórbico/Dehidroascórbico que figuran en la tabla N° 11 dan un valor semejante al obtenido en otras variedades tintas.

El promedio de los valores de los distintos parámetros figura en la tabla N° 12 con un valor de $30,67 \pm 0,87$ mg/L de Vitamina C total que como se puede observar es inferior a las variedades **Garnacha** y **Mazuelo** y superior a la **Tempranilla**.

c) **Mazuelo**: De las dos localidades en las que se ha conseguido fruto de esta variedad, la que contiene mayor cantidad de Vitamina C total corresponde al cosechado en Tudelilla ($38,41 \pm 0,32$ mg/L) según figura N° 8 que se destaca bastante de la recogida en San Vicente ($29,41 \pm 0,10$ mg/L), según tabla N° 9.

La relación Ascórbico/Dehidroascórbico, aunque se diferencia algo de una localidad a otra, tabla N° 11 sus valores están dentro de las escalas obtenidas en las restantes variedades.

En relación con el promedio del contenido en vitamina C total, y que se recoge en la tabla N° 12 se observa que presenta el **Mazuelo** el valor más elevado de todas las variedades tintas ($33,91 \pm 0,21$ mg/L).

d) **Tempranillo**: El fruto que contiene mayor cantidad de vitamina C total es el recogido en San Vicente ($32,18 \pm 0,54$ mg/L), tabla N° 2, diferenciándose del que presenta mayor contenido que es el cosechado en Alfaro ($27,39 \pm 0,99$ mg/L), tabla N° 9.

El valor relativo a Ascórbico/Dehidroascórbico, figura en la tabla N° 11, en el fruto procedente de San Vicente es superior a 3, mientras que en los de Hormilleja, Oyón, y San Asensio oscilan entre 2 y 3, siendo en los de Alfaro y Tudelilla inferior a 2.

El promedio de los valores del parámetro vitamina C total que se recoge en la tabla N° 12 presenta un valor de $29,98 \pm 0,42$ mg/L, que cómo puede observarse es parecido al del **Graciano**, e inferior a los correspondientes a **Garnacha** y **Mazuelo**.

TABLA N° 11

Medidas de contenido en Ac. Ascórbico, Ac. Dehidroascórbico, y relación entre ambas, en VARIEDADES TINTAS.

VARIEDADES LOCALIDAD		Acido Ascórbico	Acido Dehidroascórbico.	Relación A/B
		A	B	
TINTAS				
Garnacha	Abalos	20,97	10,38	2,02
«	Alfaro	21,71	12,92	1,68
«	Hormilleja	21,64	9,88	2,19
«	Oyón	21,05	11,70	1,80
«	San Asensio	23,64	11,26	2,09
«	San Vicente	19,46	11,67	1,66
«	Tudelilla	24,90	16,53	1,50
Graciano	Abalos	19,09	12,01	1,58
«	San Vicente	17,19	13,05	1,31
Mazuelo	San Vicente	19,01	10,40	1,82
«	Tudelilla	21,00	17,41	1,20
Tempranillo	Alfaro	17,57	9,65	1,82
«	Hormilleja	22,81	8,52	2,68
«	Oyón	23,14	9,02	2,56
«	San Asensio	18,90	9,14	2,06
«	San Vicente	24,94	7,25	3,44
«	Tudelilla	17,37	11,56	1,50

V. CONCLUSIONES

A continuación, como primeras conclusiones, y admitiendo que se requiere un muestre más denso de la región, se dan los valores medios de los parámetros estudiados: Azúcares reductores, Proteínas, Vitamina C total (Acido ascórbico, Acido dehidroascórbico) por variedades y localidad de origen.

Dentro de las variedades blancas, la MALVASIA da un promedio en

Vitamina C total (Acido ascórbico \pm Acido dehidroascórbico) de $35,83 \pm 1,56$ mg/L, oscilando los valores entre $34,53 \pm 0,73$ mg/L de Abalos y el $37,42 \pm 1,56$ de San Vicente de la Sonsierra. El contenido en Azúcares reductores es de $20,69 \pm 0,01$ g/100 ml. de zumo. El contenido en Proteína es de 0,18%.

La variedad de VIURA da un promedio de Vitamina C total de $32,65 \pm 1,62$ mg/L; oscilando los valores entre los $27,48 \pm 0,16$ mg/L de Hormilleja y $36,78 \pm 1,24$ mg/L de Oyón. El contenido en Azúcares es de $18,37 \pm 0,38$ g/100 ml. de zumo, y en Proteínas de 0,31%.

TABLA N° 12

Medias por variedades del contenido en Ac. Ascórbico y Ac. Dehidroascórbico, y Vit. «C» total.

VARIEDADES	Acido Ascórbico	Acido Dehidroascórbico	Vit. «C» total
BLANCAS			
Malvasia	$20,15 \pm 0,20$	$15,76 \pm 0,37$	$35,91 \pm 0,79$
Viura	$20,61 \pm 0,47$	$11,98 \pm 0,58$	$32,59 \pm 0,63$
TINTAS			
Garnacha	$21,36 \pm 0,62$	$12,05 \pm 0,50$	$33,41 \pm 0,66$
Graciano	$18,14 \pm 0,43$	$12,53 \pm 0,71$	$30,67 \pm 0,87$
Mazuelo	$20,01 \pm 0,31$	$13,90 \pm 0,21$	$33,91 \pm 0,21$
Tempranillo	$20,79 \pm 0,61$	$9,19 \pm 0,55$	$29,98 \pm 0,42$

Entre las variedades tintas riojanas, está la GARNACHA que da un promedio de $34,05 \pm 2,48$ mg/L en Vitamina C total, oscilando sus valores entre el de San Vicente de la Sonsierra con $31,20 \pm 0,53$ mg/L y el de Tudelilla con $41,44 \pm 2,48$ mg/L. El contenido en Azúcares reductores es de $22,67 \pm 0,01$ g/100 ml. de zumo.

La variedad GRACIANO da un promedio en Vitamina C total de $30,67 \pm 1,46$ mg/L. Los análisis se han efectuado solo en dos localidades (Abalos y San Vicente de la Sonsierra). El contenido en azúcares reductores es de $15,42 \pm 0,01$ g/100 ml. de zumo; el contenido en proteína es del 0,13%.

En la variedad MAZUELO el análisis se ha realizado en solo dos localidades (San Vicente de la Sonsierra y Tudelilla) dando un contenido en Vitamina C total de $30,67 \pm 1,46$ mg/L; el correspondiente en Azúcares reductores es $19,47 \pm 0,77$ g/100 ml. de zumo, y de Proteínas es de 0,33%.

Finalmente la variedad TEMPRANILLO contiene $29,95 \pm 0,99$ mg/L de Vitamina C total, oscilando entre el $27,39 \pm 0,99$ mg/L de Alfaro, $32,18 \pm 0,54$ mg/L de San Vicente de la Sonsierra. El contenido en Azúcares reductores es de $21,37 \pm 0,01$ g/100 ml. de zumo, y el contenido en Proteína es del 0,18%.

VI. BIBLIOGRAFIA

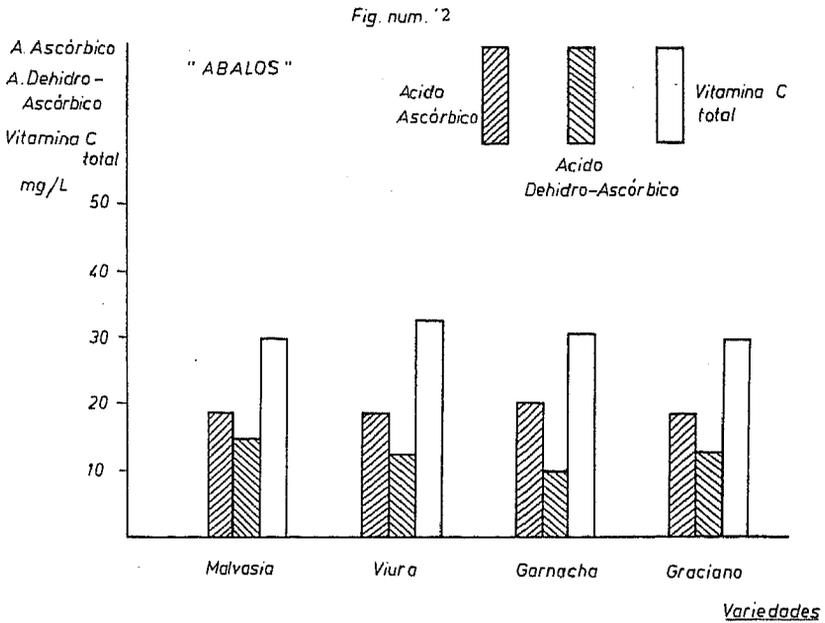
- 1.— ABADIA, A. M., PIÑAGA, F. y PRIMO, E. 1975.
A.T.A. 15 (1); 69-76.
- 1 bis.— AMERINER, M.A. y OUGH, C.S.
Análisis vinos y mostos.
Ed. Acribia esp. Zaragoza 1976.
- 2.— Anuario Estadístico Agrario. Madrid 1976.
Ed. Ministerio de Agricultura. Madrid 1978.
- 3.— A.O.A.C.
Methods of Analysis of the A.O.A.C.
Ed. Assoc. of Official Analytical Chemist, Ed. 12 Whashington 1975.
- 4.— BERMEJO MARTINEZ, F.
Química Analítica.
Ed. Imp. Sem. Conciliar. 5 ed. Santiago de Compostela 1974.
- 5.— BESSEY and KING. 1933.
J. Biol. Chem. 103:687. Rfra. n° 7.
- 6.— BOLINGER, H.R. and KOENIG, A.
Thin Layer Chromatography.
Ed. Springer Verlag. 2 Ed. Berlin 1969.
- 7.— CABALLERO, F. y GARCIA OLMEDO, R. 1959.
Anal. Brom. XI 315-332.
- 8.— CERUTI, G. 1957.
Chim. e Ind. 39(1):14-16.
- 9.— GADLIST, C. 1950.
Biochem. J. 49:635. Refra. núm. 7.
- 10.— CONN, EE. and STUMPF, P.K.
Outlines of Biochemistry.
Ed. Jhon Wiley et Sons. Inc. New York. 4 ed. 1976.
- 11.— DE RITTER, E.
Vitamins in Foods Analytical Methods.
Proc. 58 th. An. Metet. of A.O.A.C. 1973.
- 12.— DEUTCH, M.J. and WEEKS, C.E. 1965.
J. Ass. Offic. Anal. Chem. 50:798.
- 13.— DIEMAIR, W., JANECKEN and RAGAB. 1956.
Anal. Chem. 152:36-44. Refra. n° 7.
- 14.— DOCUMENTA, GEIGY
Tablas Científicas.
Ed. Sadagcolor. 7 Ed. Barcelona 1975.
- 15.— ENMERIE and VAN ECKELEN. 1934.
Biochem. Journ. 28:268. Rfra. n° 48.

- 16.— EZELL, B.D. and WILCOX, M.S. 1959.
Agric. Food Chem. 7507. Refra. n° 48.
- 17.— GARCIA BARCELO, J.
Metodología de análisis de Vinos y Derivados.
Ed. Serrahima y Urpi S.A. Barcelona 1976.
- 18.— GAROGLIO, P.G.
Enciclopedia Vitivinícola Mondiale.
Ed. Scientifide, U.I.U. T. 3, 6, 7. Milano. 1973.
- 19.— GENOVOIS.
II. Jorn. Tecn. Vino y la Vid. Logroño 1972. Rfra. 34.
- 20.— GRANDE, F.
Las Vitaminas.
Ed. Ibys. Lab. Ibys. 1942.
- 21.— KAMANGAR, T., FAWZI, A.B. and MAGHSOUDI, R.H. 1977.
J. of A.O.A.C. 1977:528-530.
- 22.— KIRK and TRESSLER. 1939.
Ind. Eng. Chem. Anal. 11:322. Rfra. n° 7.
- 23.— LANGON y MARENCI. 1936.
Chem. Abst. 30; 3007. Refra. n° 7.
- 24.— KNETHER, C.A. 1944.
J. Biol. Chem. 152-511. Rfra. n° 7.
- 25.— LARREA, A.
Vides de la Rioja.
Ed. Min. de Agricultura. 2 Ed. Madrid 1972.
- 26.— LEHNINGER, A.L.
Bioquímica.
Ed. Omega. Barcelona 1972.
- 27.— LESS, R.
Manual de Análisis de Alimentos.
Ed. Acribia. Zaragoza 1969.
- 28.— LIEBMANN, H. and AYRES, A.D. 1945.
Analyst 70:411.
- 29.— LOUREIRO, M.S.A. 1936.
Bull. Soc. Chim. France. 18:757. Refra. n° 7.
- 30.— MARQUEZ y VILAS. 1963.
Acofar, 8:65. Refra. n° 48.
- 31.— MARTINI, BOSIGNORI, WINTON. 1958.
Análisis de Alimentos. p. 452. Refra. n° 48.
- 32.— MOHR, H. y MITTEIL. 1956.
Lebensm. Unters. und Hygien. 47:20. Refra n° 7.

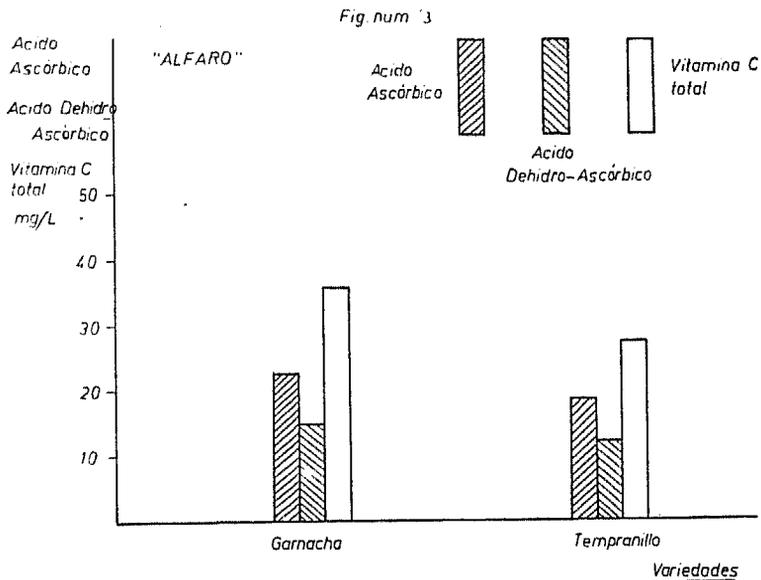
- 33.— MORALEDA NARANJO, P.
II. Jor. Tecn. del Vino y de la Vid. Logroño. 1974.
- 34.— PEARSON, D.
Técnicas de Análisis de Alimentos.
Ed. Acribia. Zaragoza 1976.
- 35.— PENACHIOTTI, I.M. 1954.
Anal. Brom. VI, 3:359.
- 36.— PORRETA, A. 1956.
Ind. Conserve. 31:1-15.
- 37.— RIBERAU GAYON, J. y PEYNAUD, E.
Análisis de Vinos.
Ed. Aguilar. Madrid, 1962.
- 38.— ROE J.H. and HALL. 1939.
J. Biol. Chem. 128:329. Refra. n° 48.
- 39.— ROE, J.H. and KNETHER, C.A. 1947.
J. Biol. Chem. 170. Refra. n° 48.
- 40.— ROYO IRANZO, J. 1972.
A.T.A. 12(4):1486.
- 41.— SCHMALL M., PIFER, C.W. and WOLLISH, E.G. 1953.
Anal. Chem. 25(10):1.486.
- 42.— SCHMALL, M., PIFER, C.W. and WOLLISH, E.G., DUSCHINSKY, R.
and GAINER. 1954.
Anal. Chem. 26(9):154.
- 43.— STEEP, W. KUHNAN J. y SCHROEDER, H.
Las Vitaminas y su utilización Clínica.
Ed. Bayer. Madrid 1942. Refra. n° 48.
- 44.— STROHECKER, R. and HENNING, H.M.
Vitamin Assay. Tested Methods.
- 45.— STROMECKER, R. and HENNING, H.M.
Métodos comprobados de Análisis de Vitaminas. Madrid 1967.
Ed. Esp. Paz Montalvo. Madrid 1967.
- 46.— TILLMANS, J. 1928.
Biochem. Joun. 22:779. Refra. 48.
- 47.— VILLAR PALASI, V. y SANTOS RUIZ, A.
Tratado de Bioquímica.
Ed. Augusta. 3 Ed. Barcelona 1972.
- 48.— VILLANUEVA, C., CARBALLIDO, A., y VILLANUA, L. 1963.
Anal. Brom. XVI:377-414.
- 49.— VUILLIMIER, J.P., NUBILE, S.
Assay of Vitamin C in Compound Feed.
Proc. 12th Worlds Poult. Congr. p. 238-1962.

VII. ANEXOS

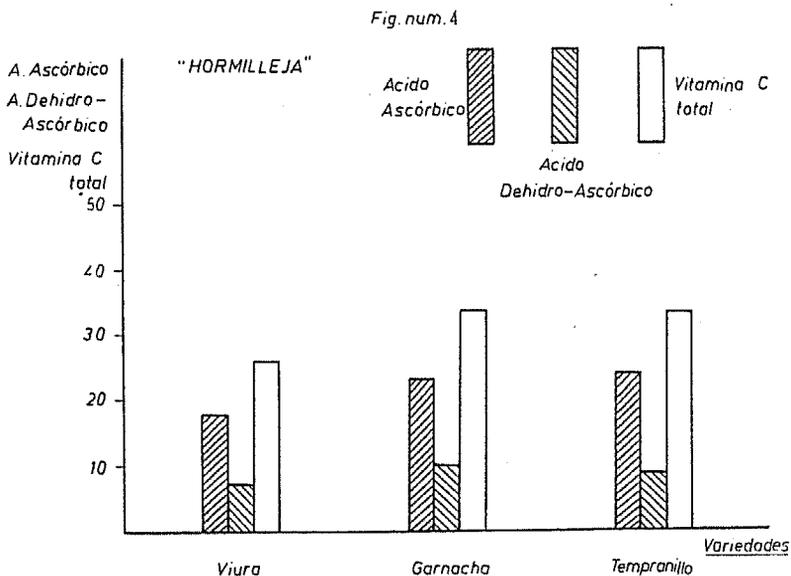
VII.1. ANEXO I. HISTOGRAMAS POR LOCALIDADES.



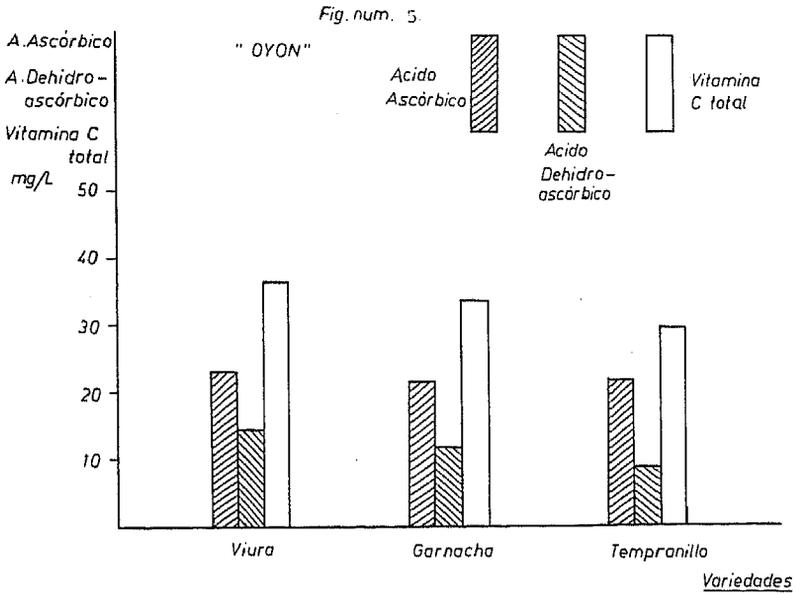
Histograma del contenido en Acido Ascórbico, Acido Dehidroascórbico, en uvas procedentes de Abalos.



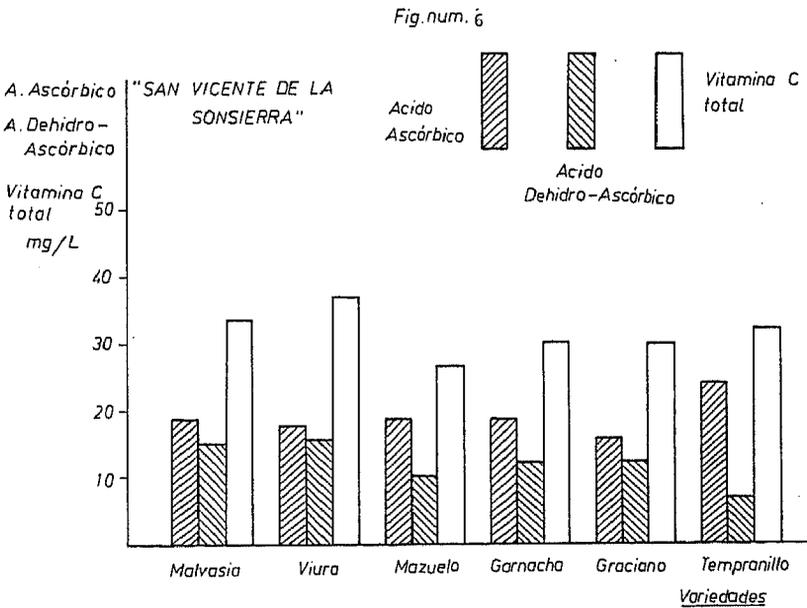
Histograma del contenido en Acido Ascórbico, Acido Dehidroascórbico, en uvas procedentes de Alfaro.



Histograma del contenido en Acido Ascórbico, Acido Dehidroascórbico, en uvas procedentes de Hormilleja.

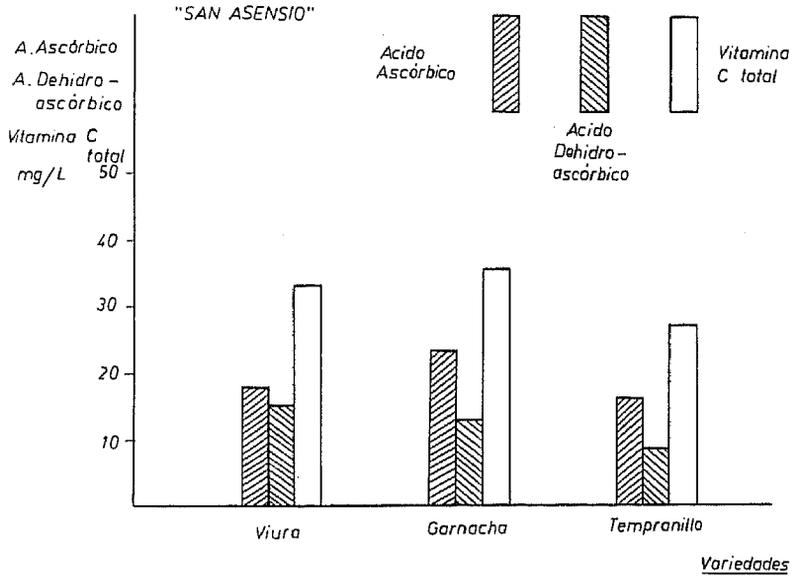


Histograma del contenido en Acido Ascórbico, Acido Dehidroascórbico, en uvas procedentes de Oyón.



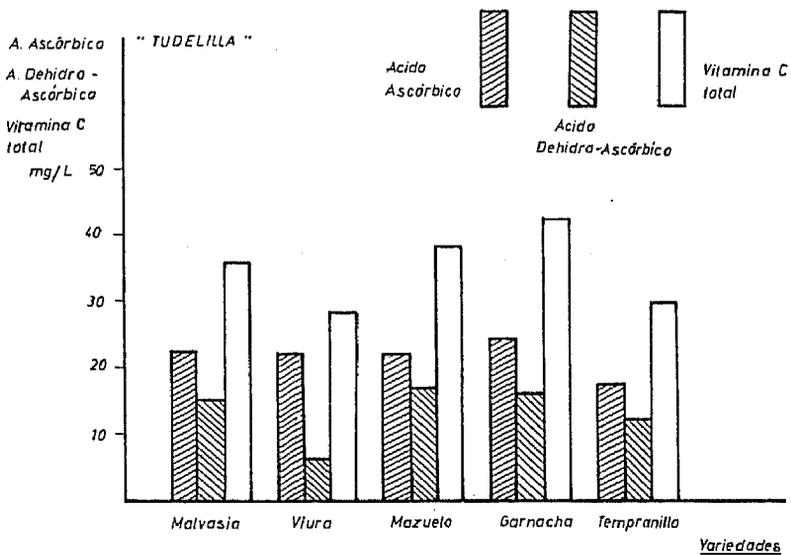
Histograma del contenido en Acido Ascórbico, Acido Dehidroascórbico, en uvas procedentes de San Vicente de la Sonsierra.

Fig. num. 7



Histograma del contenido en Acido Ascórbico, Acido Dehidroascórbico, en uvas procedentes de San Asensio.

Fig. núm 8



Histograma del contenido en Acido Ascórbico, Acido Dehidroascórbico, en uvas procedentes de Tudelilla.

ANEXO II: TABLAS RESULTADOS ANALITICOS POR LOCALIDADES.

LOCALIDAD: ABALOS

VARIETADES BLANCAS:
«MALVASIA»

Vitamina «C» Total	35,59 mg/L
	33,83
	34,29
Media.....	34,53 ± 0,73
Acido Ascórbico	18,96 mg/L.
	19,11
	19,85
Media.....	19,31 ± 0,46
Acido Dehidroascórbico	15,52 mg/L.
	14,87
	15,24
Media.....	15,21 ± 0,31

LOCALIDAD: ABALOS

VARIETADES BLANCAS:
«VIURA»

Vitamina «C» Total	32,90 mg/L.
	34,23
	32,92
Media.....	33,35 ± 0,51
Acido Ascórbico	18,96 mg/L.
	19,09
	18,86
Media.....	18,97 ± 0,15
Acido Dehidroascórbico	13,94 mg/L.
	15,14
	14,06
Media.....	14,38 ± 0,37

LOCALIDAD: SAN VICENTE DE LA SONSIERRA

**VARIETADES BLANCAS:
«MALVASIA»**

Azúcar.....	21,16 g/100 ml.
	21,16
	21,17
Media.....	21,16 ± 0,01

LOCALIDAD: TUDELILLA

Azúcar.....	20,23 g/100 ml.
	20,23
	20,24
Media.....	20,23 ± 0,01

**VARIETADES BLANCAS:
«VIURA»**

LOCALIDAD: OYON

Proteína.....	0,30%
	0,37
	0,31
Media.....	0,32 ± 0,01

LOCALIDAD: SAN VICENTE DE LA SONSIERRA

Proteína.....	0,31%
	0,27
	0,27
Media.....	0,28 ± 0,01

«MALVASIA»

LOCALIDAD: SAN VICENTE DE LA SONSIERRA

Proteína.....	0,18%
	0,18
	0,19
Media.....	0,18 ± 0,01

VARIETADES BLANCAS:

«VIURA»

LOCALIDAD: OYON

Azúcar.....	21,80 g/100 ml.
	20,43
	21,49
Media.....	21,24 ± 0,57

LOCALIDAD: SAN VICENTE DE LA SONSIERRA

Azúcar.....	20,63 g/100 ml.
	20,62
	20,64
Media.....	20,63 ± 0,01

LOCALIDAD: TUDELILLA

Azúcar.....	16,80 g/100 ml.
	16,82
	16,90
Media.....	16,84 ± 0,01

LOCALIDAD: TUDELILLA

**VARIEDADES BLANCAS:
«MALVASIA»**

Vitamina «C» Total	34,32 mg/L.
	36,80
	35,56
Media	35,56 ± 0,09
Acido Ascórbico	21,25 mg/L.
	21,25
	21,24
Media	21,25 ± 0,01
Acido Dehidroascórbico	13,07 mg/L.
	15,55
	14,32
Media	14,31 ± 0,09

LOCALIDAD: TUDELILLA

**VARIEDADES BLANCAS:
«VIURA»**

Vitamina «C» Total	27,63 mg/L.
	27,63
	27,64
Media	27,63 ± 0,01
Acido Ascórbico	21,18 mg/L.
	21,46
	21,05
Media	21,23 ± 0,01
Acido Dehidroascórbico	6,45 mg/L.
	6,17
	6,59
Media	6,40 ± 0,01

LOCALIDAD: HORMILLEJA

**VARIEDADES BLANCAS:
«VIURA»**

Vitamina «C» Total	27,38 mg/L.
	27,21
	27,50

Media.....	27,48 ± 0,16
Acido Ascórbico	19,05 mg/L.
	19,94
	20,10
Media.....	19,68 ± 0,92
Acido Dehidroascórbico	8,27 mg/L.
	8,21
	7,32
Media.....	7,80 ± 0,48

LOCALIDAD: OYON

**VARIEDADES BLANCAS:
«VIURA»**

Vitamina «C» Total	37,01 mg/L.
	36,79
	36,55
Media.....	36,78 ± 1,24
Acido Ascórbico	23,88 mg/L.
	23,92
	24,10
Media.....	23,96 ± 0,08
Acido Dehidroascórbico	14,13 mg/L.
	12,87
	12,45
Media.....	13,15 ± 0,78

LOCALIDAD: SAN ASENSIO

**VARIEDADES BLANCAS:
«VIURA»**

Vitamina «C» Total	34,29 mg/L.
	33,83
	34,29
Media.....	34,13 ± 0,24
Acido Ascórbico	21,56 mg/L.
	19,42
	18,65
Media.....	19,87 ± 1,17
Acido Dehidroascórbico	12,73 mg/L.
	14,41
	15,64
Media.....	14,26 ± 0,95

LOCALIDAD: SAN VICENTE DE LA SONSIERRA

**VARIETADES BLANCAS:
«MALVASIA»**

Vitamina «C» Total	39,53 mg/L.
	35,19
	37,54
Media.....	37,42 ± 1,56
Acido Ascórbico	20,17 mg/L.
	19,93
	19,75
Media.....	19,95 ± 0,15
Acido Dehidroascórbico	19,36 mg/L.
	15,25
	17,79
Media.....	17,47 ± 0,72

LOCALIDAD: SAN VICENTE DE LA SONSIERRA

**VARIETADES BLANCAS:
«VIURA»**

Vitamina «C» Total	38,48 mg/L.
	34,76
	36,41
Media.....	36,55 ± 1,62
Acido Ascórbico	19,23 mg/L.
	20,22
	19,89
Media.....	19,78 ± 0,50
Acido Dehidroascórbico	19,25 mg/L.
	14,54
	16,52
Media.....	16,77 ± 0,92

LOCALIDAD: ABALOS

**VARIETADES TINTAS:
«GARNACHA»**

Vitamina «C» Total	31,63 mg/L.
	31,21
	31,88
Media.....	32,01 ± 0,37

Acido Ascórbico	21,09 mg/L.
	21,56
	20,39
Media.....	21,01 ± 0,45
Acido Dehidroascórbico	10,32 mg/L.
	11,43
	11,27
Media.....	11,00 ± 0,15

LOCALIDAD: ABALOS

**VARIETADES TINTAS:
«GRACIANO»**

Vitamina «C» Total	30,85 mg/L.
	30,49
	32,01
Media.....	31,11 ± 0,28
Acido Ascórbico	18,36 mg/L.
	19,94
	18,51
Media.....	18,93 ± 0,68
Acido Dehidroascórbico	12,49 mg/L.
	10,55
	13,50
Media.....	12,18 ± 0,37

LOCALIDAD: ALFARO

**VARIETADES TINTAS:
«GARNACHA»**

Vitamina «c» Total.....	34,62 mg/L.
	35,78
	34,23
Media.....	34,62 ± 0,91
Acido Ascórbico	23,78 mg/L.
	19,79
	20,14
Media.....	21,24 ± 1,44
Acido Dehidroascórbico	10,05 mg/L.
	15,99
	14,09
Media.....	13,37 ± 0,76

LOCALIDAD: ALFARO

**VARIEDADES TINTAS:
«TEMPRANILLO»**

Vitamina «C» Total	28,62 mg/L.
	26,59
	26,95
Media.....	27,39 ± 0,99
Acido Ascórbico	17,10 mg/L.
	18,31
	17,45
Media.....	17,62 ± 0,44
Acido Dehidroascórbico.....	10,31 mg/L.
	9,50
	9,49
Media.....	9,76 ± 0,32

LOCALIDAD: HORMILLEJA

**VARIEDADES TINTAS:
«GARNACHA»**

Vitamina «C» Total	31,96 mg/L.
	30,94
	31,42
Media.....	31,44 ± 0,44
Acido Ascórbico	22,14 mg/L.
	21,35
	21,50
Media.....	21,66 ± 0,35
Acido Dehidroascórbico	9,82 mg/L.
	9,69
	9,92
Media.....	9,47 ± 0,08

LOCALIDAD: HORMILLEJA

**VARIEDADES TINTAS:
«TEMPRANILLO»**

Vitamina «C» Total	31,65 mg/L.
	30,89
	31,15
Media.....	31,23 ± 0,31

Acido Ascórbico	23,57 mg/L.
	22,12
	22,92
Media.....	22,87 ± 0,56
Acido Dehidroascórbico	8,08 mg/L.
	8,77
	8,23
Media.....	8,36 ± 0,25

LOCALIDAD: OYON

VARIETADES TINTAS:
«GARNACHA»

Vitamina «C» Total	32,98 mg/L.
	32,50
	32,84
Media.....	32,78 ± 0,14
Acido Ascórbico	22,20 mg/L.
	19,20
	22,01
Media.....	21,37 ± 1,18
Acido Dehidroascórbico	10,78 mg/L.
	12,60
	10,38
Media.....	11,25 ± 0,98

LOCALIDAD: OYON

VARIETADES TINTAS:
«TEMPRANILLO»

Vitamina «c» Total	32,44 mg/L.
	31,32
	32,22
Media.....	31,98 ± 0,56
Acido Ascórbico	23,88 mg/L.
	22,21
	23,30
Media.....	23,13 ± 0,72
Acido Dehidroascórbico	8,56 mg/L.
	9,11
	8,92
Media.....	8,86 ± 0,56

LOCALIDAD: SAN ASENSIO

**VARIETADES TINTAS:
«GARNACHA»**

Vitamina «C» Total	35,12 mg/L.
	34,85
	34,69
Media.....	34,88 ± 0,19
Acido Ascórbico	23,79 mg/L.
	23,51
	23,67
Media.....	23,66 ± 0,11
Acido Dehidroascórbico.....	11,33 mg/L.
	11,34
	11,02
Media.....	11,23 ± 0,06

LOCALIDAD: SAN VICENTE DE LA SONSIERRA

**VARIETADES TINTAS:
«GARNACHA»**

Vitamina «C» Total	32,10 mg/L.
	30,53
	30,99
Media.....	31,20 ± 0,53
Acido Ascórbico	19,79 mg/L.
	18,87
	19,37
Media.....	19,35 ± 0,38
Acido Dehidroascórbico.....	12,31 mg/L.
	11,66
	11,62
Media.....	11,86 ± 0,46

LOCALIDAD: SAN ASENSIO

**VARIETADES TINTAS:
«TEMPRANILLO»**

Vitamina «C» Total	28,14 mg/L.
	27,85
	28,01
Media.....	28,00 ± 0,13

Acido Ascórbico	21,64 mg/L.
	17,11
	17,94
Media	18,88 ± 1,76
Acido Dehidroascórbico	6,50 mg/L.
	10,74
	10,07
Media	9,10 ± 1,65

LOCALIDAD: SAN VICENTE DE LA SONSIERRA

**VARIETADES TINTAS:
«GRACIANO»**

Vitamina «C» Total	31,41 mg/L.
	28,34
	30,94
Media	30,23 ± 1,46
Acido Ascórbico	17,47 mg/L.
	17,01
	17,10
Media	17,19 ± 0,18
Acido Dehidroascórbico	13,94 mg/L.
	11,33
	13,84
Media	13,03 ± 1,06

LOCALIDAD: SAN VICENTE DE LA SONSIERRA

**VARIETADES TINTAS:
«MAZUELO»**

Vitamina «C» Total	29,55 mg/L.
	29,27
	29,41
Media	29,41 ± 0,10
Acido Ascórbico	19,70 mg/L.
	18,49
	18,86
Media	19,02 ± 0,55
Acido Dehidroascórbico	9,85 mg/L.
	10,78
	10,55
Media	10,39 ± 0,42

LOCALIDAD: SAN VICENTE DE LA SONSIERRA

VARIETADES TINTAS:
«TEMPRANILLO»

Vitamina «C» Total	32,80 mg/L.
	31,41
	32,34
Media	32,18 ± 0,54
Acido Ascórbico	25,18 mg/L.
	24,81
	25,00
Media	24,99 ± 0,16
Acido Dehidroascórbico	7,62 mg/L.
	6,60
	7,34
Media	7,19 ± 0,34

LOCALIDAD: TUDELILLA

VARIETADES TINTAS:
«GARNACHA»

Vitamina «C» Total	38,92 mg/L.
	43,90
	41,37
Media	41,44 ± 2,03
Acido Ascórbico	24,18 mg/L.
	25,60
	24,87
Media	24,90 ± 0,42
Acido Dehidroascórbico	14,74 mg/L.
	18,30
	16,50
Media	16,53 ± 1,02

LOCALIDAD: TUDELILLA

VARIETADES TINTAS:
«MAZUELO»

Vitamina «C» Total	38,25 mg/L.
	38,66
	38,36
Media	38,41 ± 0,32

Acido Ascórbico	20,12 mg/L.
	21,93
	20,95
Media.....	21,00 ± 0,08
Acido Dehidroascórbico	18,13 mg/L.
	16,73
	17,41
Media.....	17,41 ± 0,01

LOCALIDAD: TUDELILLA

**VARIETADES TINTAS:
«TEMPRANILLO»**

Vitamina «C» Total	29,30 mg/L.
	28,62
	28,99
Media.....	28,93 ± 0,01
Acido Ascórbico	17,33 mg/L.
	17,38
	17,42
Media.....	17,37 ± 0,01
Acido Dehidroascórbico	11,97 mg/L.
	11,24
	11,56
Media.....	11,56 ± 0,01

**VARIETADES TINTAS:
«GRACIANO»**

LOCALIDAD: SAN VICENTE DE LA SONSIERRA

Proteína.....	0,13%
	0,11
	0,12
Media.....	0,12 ± 0,01

«MAZUELO»

LOCALIDAD: SAN VICENTE DE LA SONSIERRA

Proteína.....	0,34%
	0,31
	0,32
Media.....	0,33 ± 0,01

«TEMPRANILLO»
LOCALIDAD: OYON

Proteína.....	0,18%
	0,16
	0,17
Media.....	0,17 ± 0,01

VARIETADES TINTAS:
«TEMPRANILLO»

LOCALIDAD: OYON

Azúcar.....	21,23 g/100 ml.
	20,63
	20,93
Media.....	20,93 ± 0,22

LOCALIDAD: TUDELILLA

Azúcar.....	21,82 g/100 ml.
	21,54
	22,10
Media.....	21,82 ± 0,01

«GRACIANO»
LOCALIDAD: SAN VICENTE DE LA SONSIERRA

Azúcar.....	15,72 g/100 ml.
	15,15
	15,32
Media.....	15,42 ± 0,01

VARIETADES TINTAS:
«MAZUELO»

LOCALIDAD: SAN VICENTE DE LA SONSIERRA

Azúcar.....	16,66 g/100 ml.
	17,01
	16,51
Media.....	16,73 ± 0,01

LOCALIDAD: TUDELILLA

Azúcar.....	22,20 g/100 ml.
	22,25
	22,18
Media.....	22,21 ± 0,01

**«GARNACHA»
LOCALIDAD: TUDELILLA**

Azúcar.....	22,67 g/100 ml.
	22,65
	22,68
Media.....	22,67 ± 0,01