

Fig. 4.— Valor triestímulo Y frente a valor triestímulo X en ambas bodegas.

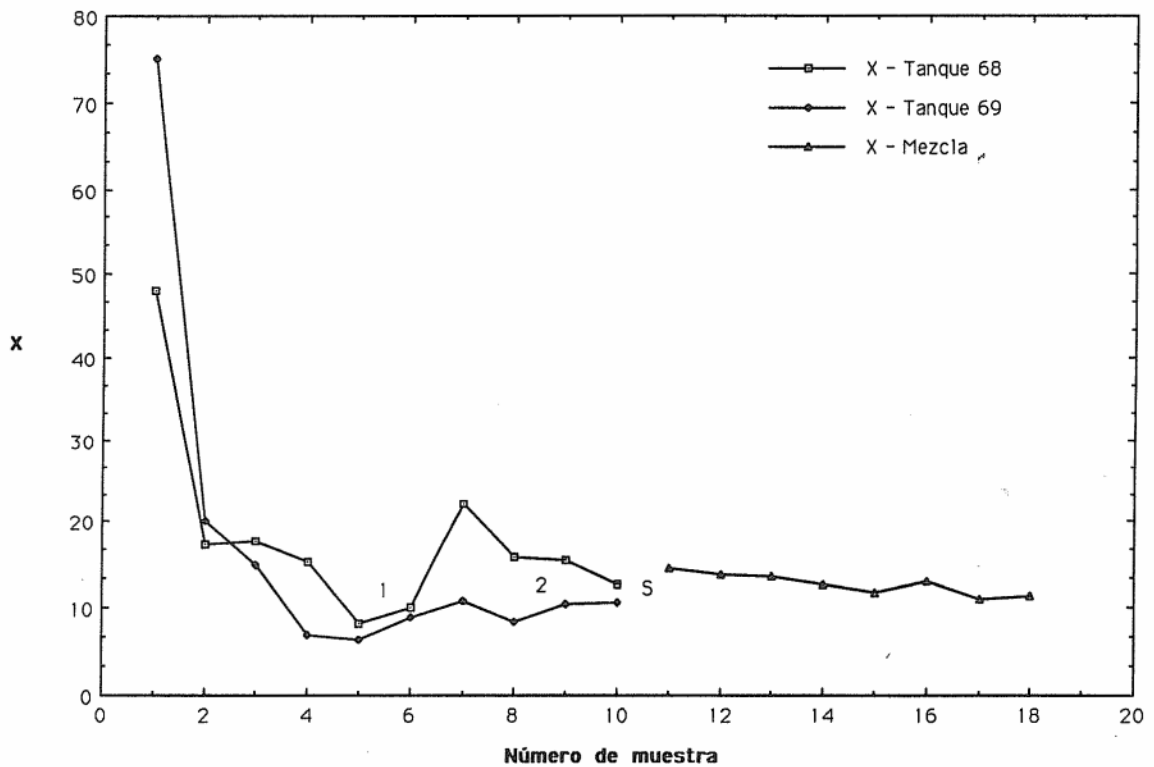


Fig. 5.a.— Valor triestímulo X frente a número de muestra (Aldeanueva).

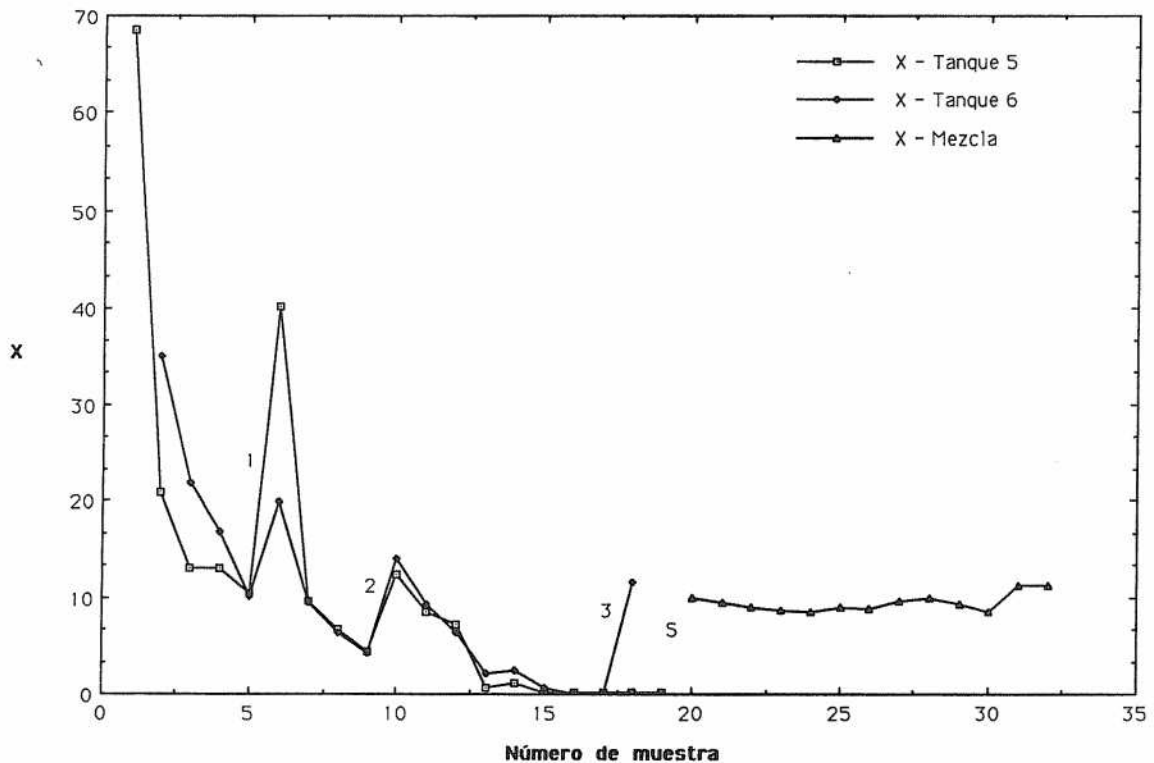


Fig. 5.b.— Valor triestímulo X frente a número de muestra (Arenzana).

Los resultados indican que a lo largo de la fermentación maloláctica el color del vino se vuelve más estable, ya que los triestímulos se mantienen prácticamente constantes en ambos vinos durante más de tres meses. En esta fermentación los dos vinos muestran valores triestímulos muy semejantes.

#### Coordenadas CIE—xy

El hecho más interesante con respecto a las coordenadas cromáticas CIE—xy es que en ambos vinos la evolución de la coordenada x es muy similar a la evolución del inverso del valor triestímulo X, como se puede ver comparando las figuras 5.a y 5.b con las figuras 6.a y 6.b. Esto es una consecuencia de la fuerte correlación de segundo grado entre el triestímulo X y

cada uno de los triestímulos Y y Z. Debido a tal correlación, los triestímulos Y y Z se pueden escribir como

$$Y = aX^2 + bX, \quad Z = cX^2 + eX,$$

con lo cual la coordenada x quedaría de esta forma:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} = \frac{X}{X + aX^2 + bX + cX^2 + eX} = \frac{1}{(1 + b + e) + (a + c)X} = \frac{1}{f + gX}$$

Por lo tanto, en este caso concreto, la expresión de la coordenada cromática x se reduce a una relación aproximadamente proporcional al inverso del valor triestímulo X.

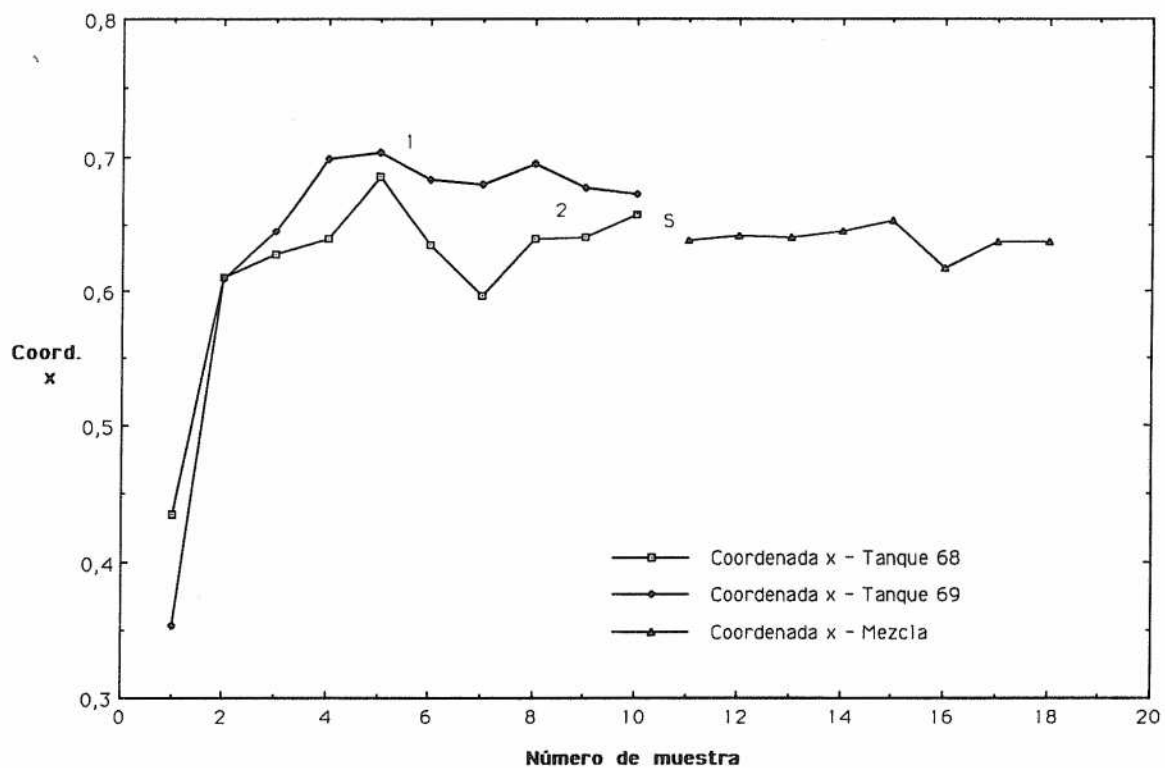


Fig. 6.a.— Coordenada cromática x frente a número de muestra (Aldeanueva).

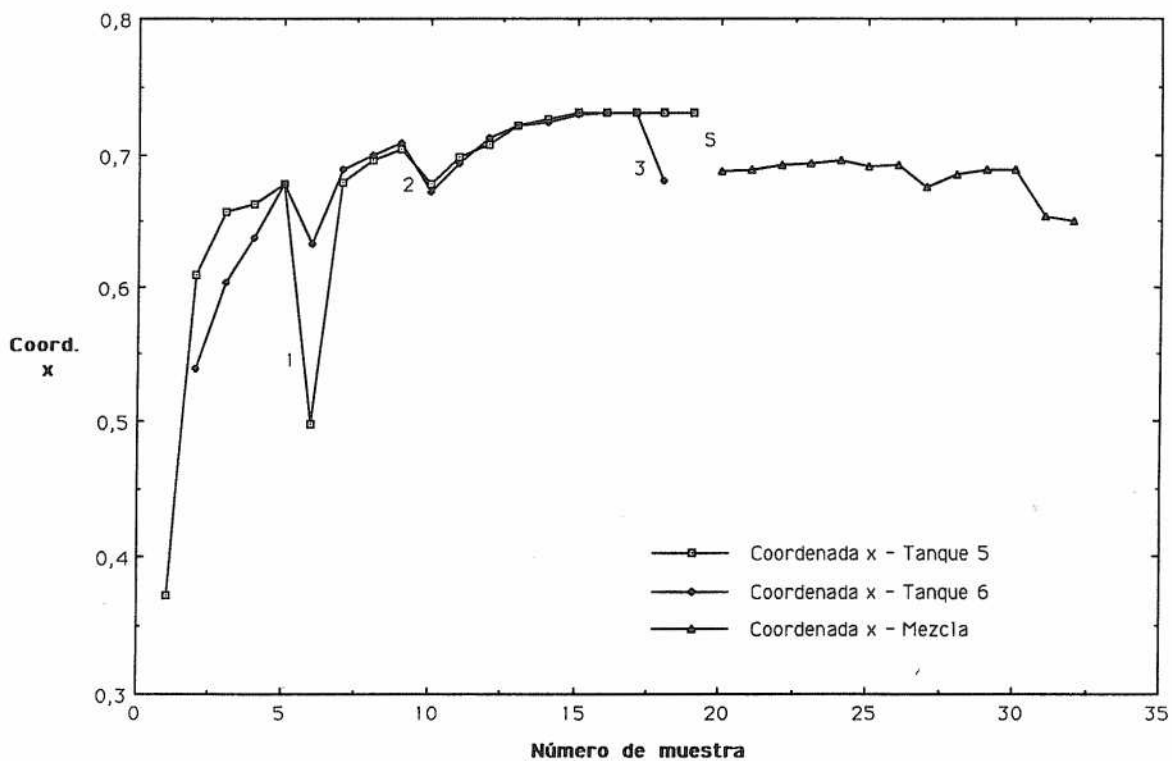


Fig. 6.b.— Coordenada cromática x frente a número de muestra (Arenzana).

### Coordenadas CIE-LAB ( $L^*$ , $C^*$ y $H^*$ )

Con respecto a la coordenada  $L^*$ , ésta evoluciona de manera parecida a la evolución del triestímulo Y en ambos vinos como muestran las figuras 7.a y 7.b. Sin embargo, los valores de la coordenada  $L^*$  son mayores que los del triestímulo Y durante toda la fermentación. Esta similitud entre las evoluciones de  $L^*$  e Y es lógica ya que  $L^*$  es una función de Y. Por tanto, todos los comentarios anteriores sobre los valores triestímulos se pueden aplicar a esta coordenada. Aunque, en las dos bodegas, la coordenada  $L^*$  parece acusar más fuertemente los remontados que el valor triestímulo Y.

En relación con la coordenada  $C^*$ , ésta se mantiene bastante estable durante toda la fermentación en el vino de Aldeanueva, como puede verse en la figura 8.a. Esto indica que el croma de este vino varía muy poco a lo largo de todo el proceso de fermentación.

La figura 8.b muestra que en el vino de Arenzana la coordenada  $C^*$  tiene un continuo descenso desde la segunda muestra durante la fermentación alcohólica. Se detectan breves aumentos inmediatamente después de cada remontado. Al final de esta fermentación en esta bodega, el croma toma valores muy próximos a cero, ya que cuanto menor es la claridad menos cromaticidad tiene ese color, estando caracterizado el color negro por cromaticidad nula. Es de destacar que esta característica no se aprecia en el sistema CIE-xy. Durante la segunda fermentación la coordenada  $C^*$  se mantiene prácticamente constante.

La coordenada  $H^*$  parece ser el parámetro más sensible a las variaciones del color a lo largo de toda la fermentación (figuras 9.a y 9.b).

### 5. CONCLUSIONES

Se ha establecido un método para la clarificación de muestras muy turbias de mosto en fermentación, con el fin de conseguir buenas medidas de sus absorbancias. Este método ha sido aplicado con éxito al estudio de la evolución del color de mostos en fermentación de dos vinos tintos.

En este estudio de la evolución del color, es de destacar que la fuerte correlación encontrada entre las absorbancias a 420nm y 520nm en ambos vinos indica que tanto la disolución de taninos coloreados como la disolución de antocianos ocurren simultáneamente.

Durante todo el proceso de fermentación, se observan fuertes correlaciones polinomiales de segundo grado entre las parejas de valores triestímulos X-Y, Y-Z y X-Z en todos los tanques de ambos vinos, y una consecuencia de estas fuertes correlaciones es que la evolución de la coordenada cromática x es aproximadamente proporcional al inverso del valor triestímulo X.

El sistema CIE-LAB es más eficiente que el sistema CIE-xy en la detección de oscurecimientos del color, ya que el sistema CIE-xy no es capaz de detectar disminuciones de la cromaticidad, como puede verse en el caso del vino de Arenzana.

Los remontados aclaran el mosto de la parte superior del tanque, puesto que provocan una difusión forzada de los pigmentos. Esto se aprecia como un descenso de las absorbancias y un aumento de los valores triestímulos. El segundo de los remontados tiene un efecto mucho menos importante que el primero en los dos vinos. La coordenada  $L^*$  del sistema CIE-LAB parece ser más sensible que el triestímulo Y a los cambios en el color del mosto producidos por los remontados.

En cada bodega, los mostos de ambos tanques tienden a adquirir colores muy similares al final de la primera fermentación, como puede observarse en la evolución de todos los parámetros estudiados.

De la comparación de los resultados entre las coordenadas colorimétricas y las absorbancias a 420nm y 520nm y sus parámetros asociados (intensidad y tonalidad), se puede concluir que, aunque la información dada por las coordenadas sea más precisa, desde un punto de vista práctico en la bodega, pueden ser las absorbancias, la intensidad y tonalidad más interesantes para los enólogos debido a la mayor sencillez de la medida y el menor coste de los aparatos necesarios para este fin.

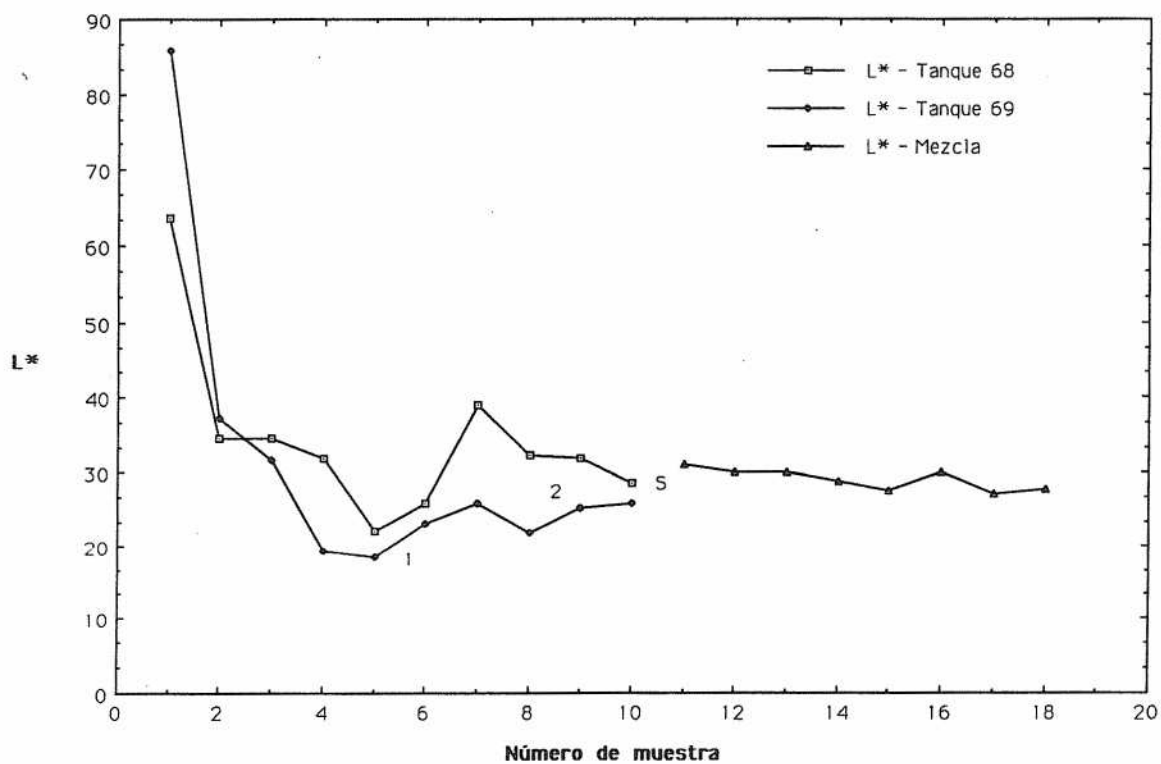


Fig. 7.a.— Coordenada L\* frente a número de muestra (Aldeanueva).

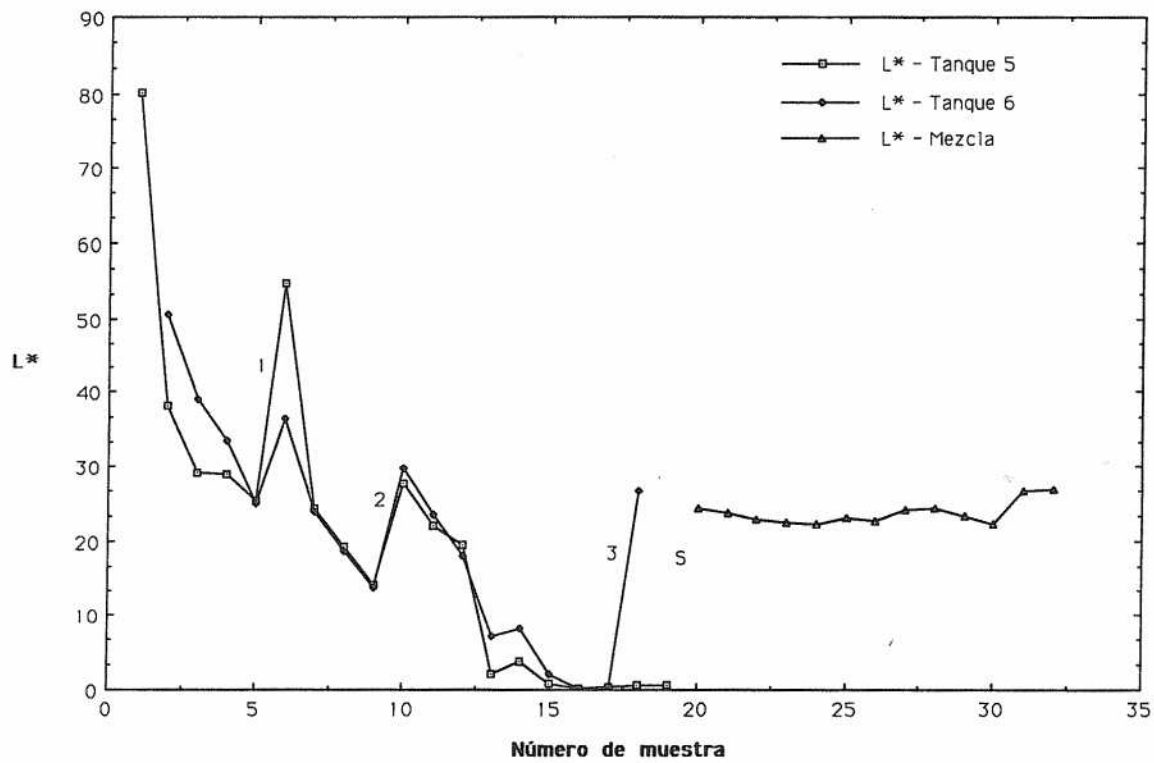


Fig. 7.b.— Coordenada L\* frente a número de muestra (Arenzana).

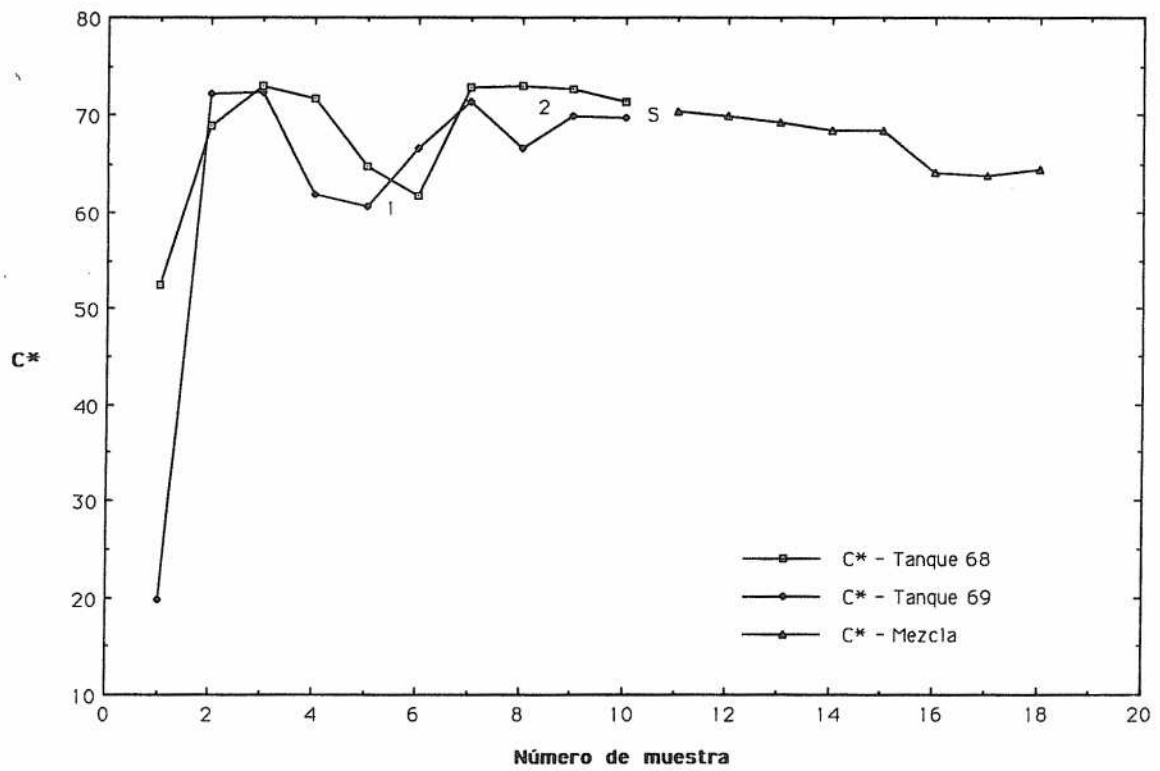


Fig. 8.a.— Coordenada C\* frente a número de muestra (Aldeanueva).

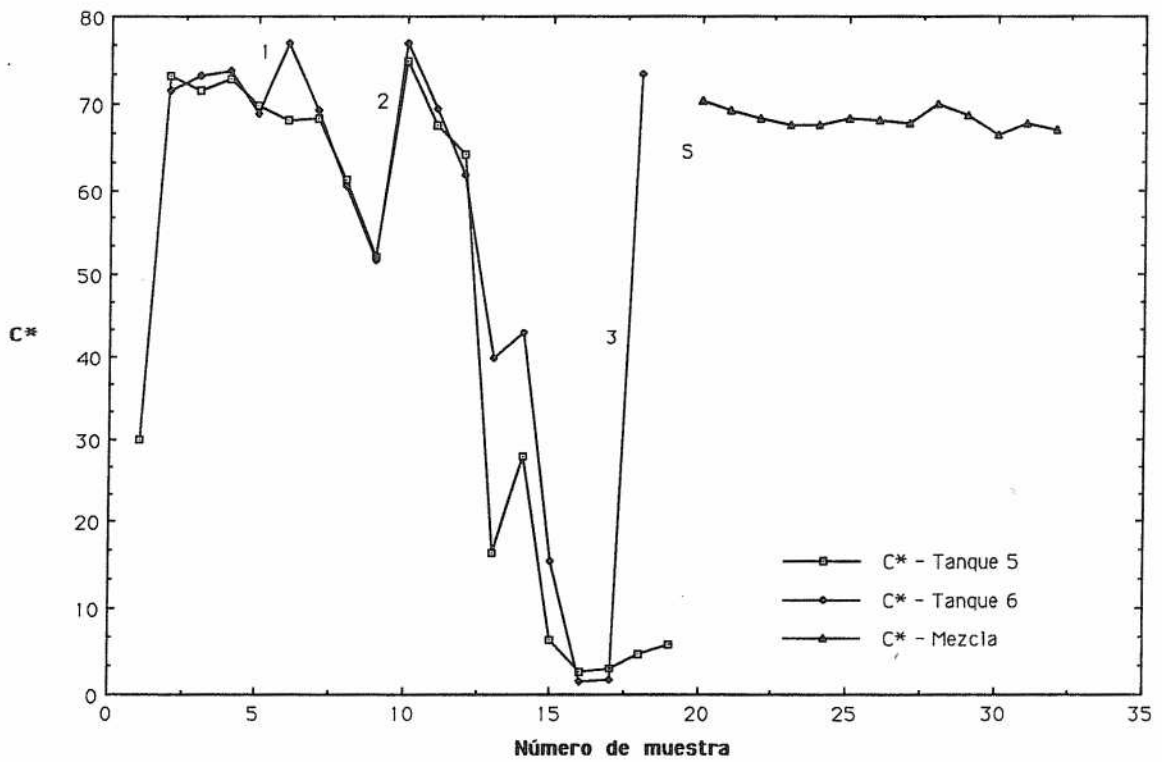


Fig. 8.b.— Coordenada C\* frente a número de muestra (Arenzana).

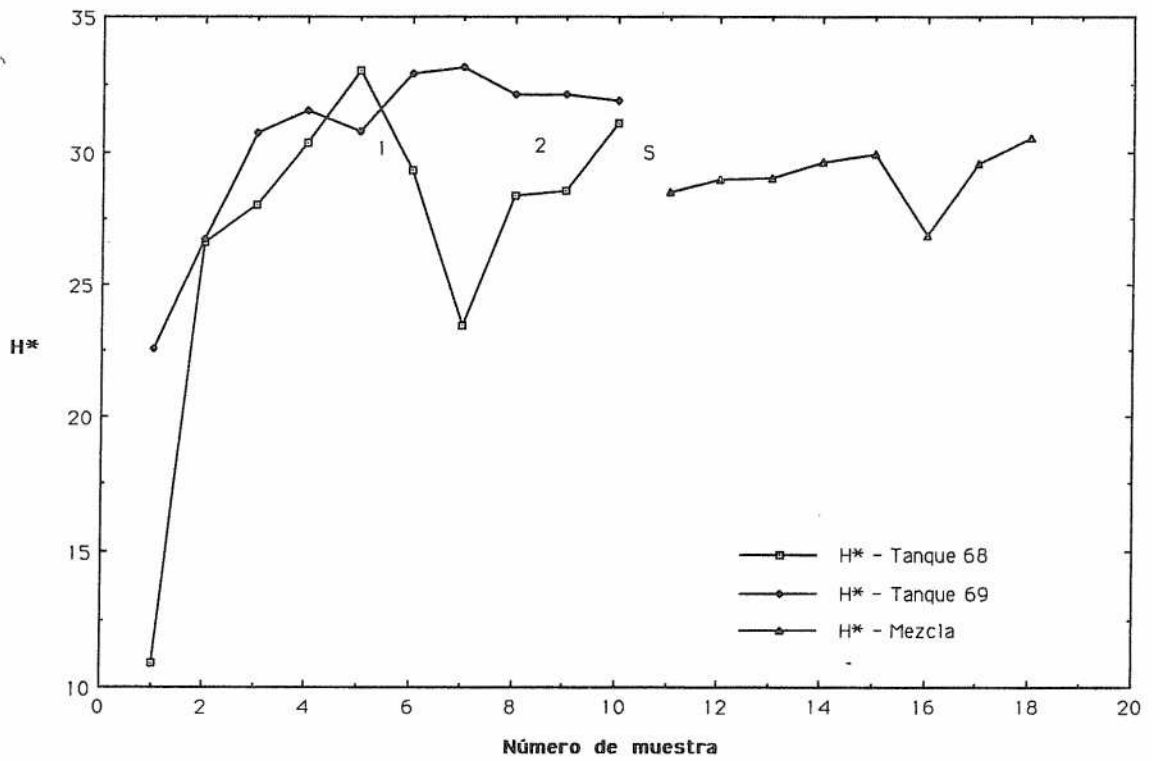


Fig. 9.a.— Coordenada H\* frente a número de muestra (Aldeanueva).

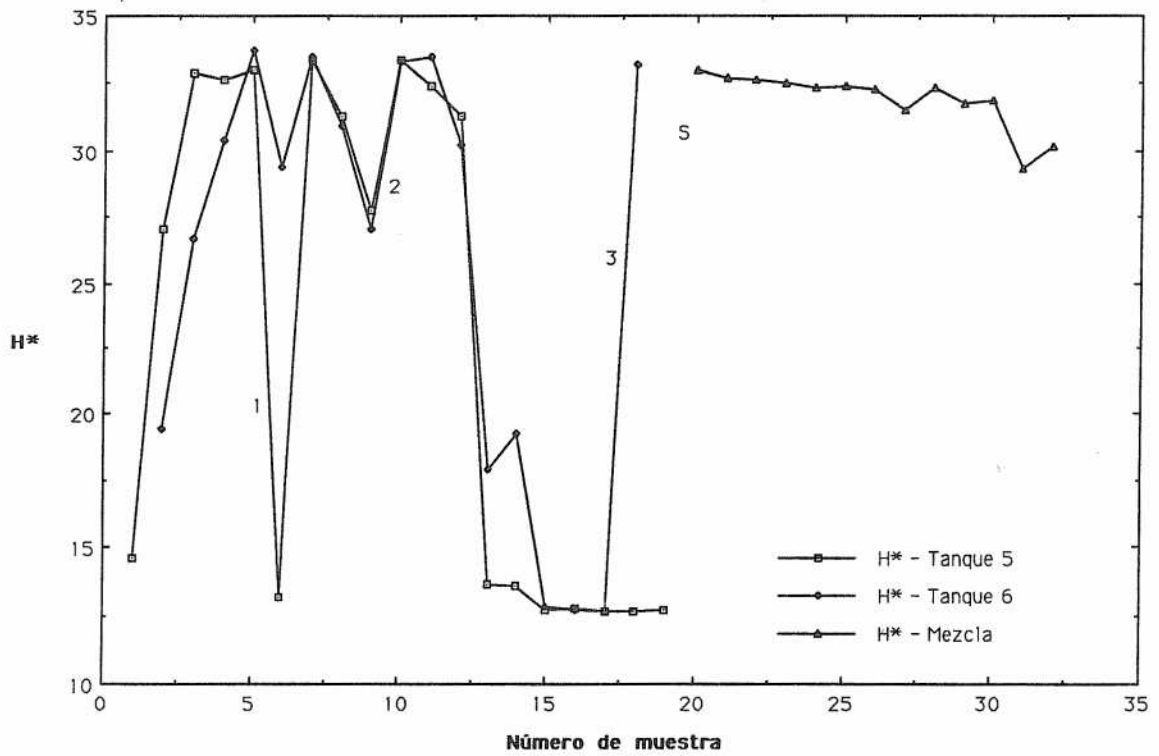


Fig. 9.b.— Coordenada H\* frente a número de muestra (Arenzana).

## AGRADECIMIENTOS

Queremos expresar nuestro agradecimiento a las Bodegas Cooperativas de Aldeanueva y Arenzana, así como al equipo de enólogos de Bodegas Berberana, por su ayuda y colaboración en la adquisición de muestras.

## BIBLIOGRAFIA

1. J. BAKKER, P. BRIDLE y C.F. TIMBERLAKE: *Vitis*, **25**, 67 (1986).
2. Y. GLORIES: *Conn. Vigne Vin*, **18**, **3**, 195 (1984).
3. A.C. LITTLE: *J. Food Sci.*, **42**, **6**, 1570 (1977).
4. J.P. VAN BUREN, G. HRAZDINA y W.B. ROBINSON: *J. Food Sci.*, **39**, 325 (1974).
5. P. SUDRAUD: *Ann. Technol. Agric.*, **7**, 203 (1958).
6. M.A. JOSLYN y A.C. LITTLE: *Amer. J. Enol. Vitic.*, **18**, 138 (1967).
7. Office International de la Vigne et du Vin (Ed.) Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins. Caractéristiques chromatiques. 16-30 Paris (1978).
8. C.I.E. Colorimetry (Second Edition). Publication C.I.E. num. 15.2 (1986).
9. J. BAKKER y C.F. TIMBERLAKE: *J. Sci. Food Agricult.*, **36**, 1325 (1985).
10. A.I. NEGUERUELA, J.F. ECHAVARRI, M.L. LOS ARCOS y M.P. LOPEZ DE CASTRO: *Amer. J. Enol. Vitic.*, **41**, **3**, 232 (1990).
11. E. PEYNAUD: "Enología Práctica" (Ediciones Mundi-Prensa, 3ª Edición, Madrid, 1989).
12. P. ETIEVANT y otros: *J. Sci. Food Agricult.*, **42**, 39 (1988).
13. M. PEREZ, A.I. NEGUERUELA, J.F. ECHAVARRI y M. SALVADOR: "Relaciones entre los parámetros de medida del color de los vinos tintos de Rioja". Actas I. Congreso Nacional de Color (1989). Negueruela y Echavarrí Ed. Logroño (La Rioja). Spain.

★ ★ ★





STUDY OF THE COLOR EVOLUTION OF RED WINES FROM  
GARNACHA GRAPES VARIETY IN LA RIOJA  
DURING THE FERMENTATION PROCESS

ESTUDIO DE LA EVOLUCION DEL COLOR DE VINOS TINTOS  
VARIETALES DE UVA GARNACHA EN LA RIOJA  
DURANTE EL PROCESO DE FERMENTACION

M. IÑARREA, A.I. NEGUERUELA\* y J.F. ECHAVARRI\*\*

*Escuela Universitaria de Formación de Profesorado de E.G.B.  
Logroño (España).*

*\* Facultad de Veterinaria. Universidad de Zaragoza.  
Zaragoza (España).*

*\*\* Escuela Universitaria Politécnica de Logroño.  
Lab. de Color de La Rioja. Luis de Ulloa, 20. Logroño (España).*

ABSTRACT

Color evolution of two red wines of La Rioja (Spain) during fermentations (alcoholic and malolactic) is studied by using the colorimetric parameters:  $A_{420}$  and  $A_{520}$ ; Sudraud's indexes, color density and tint; CIE tristimulus values and color coordinates of the CIE<sub>xy</sub> and the CIELAB systems. A method for clearing the samples of fermenting must was set up previously. Strong correlations were found between several of the colorimetric parameters. CIELAB system is more efficient than CIE<sub>xy</sub> system in detection of the color darkening. From practical viewpoint, the information provided by  $A_{420}$  and  $A_{520}$  can be useful enough to track the changes in color during fermentation process.

RESUMEN

Se estudia la evolución del color de dos vinos tintos de Rioja durante sus fermentaciones (alcohólica y maloláctica) usando los siguientes parámetros colorimétricos:  $A_{420}$  y  $A_{520}$ ; los índices de Sudraud, intensidad y tonalidad; los valores triestímulos CIE y las coordenadas de color de los sistemas CIE<sub>xy</sub> y CIELAB. Previamente se establece un método para la clarificación de las muestras de mosto en fermentación. Se han encontrado fuertes correlaciones entre varios de los parámetros colorimétricos. El sistema CIELAB resulta ser más eficiente que el sistema CIE<sub>xy</sub> en la detección de oscurecimientos en el color. Desde un punto de vista práctico, la información ofrecida por  $A_{420}$  y  $A_{520}$  puede ser suficiente para seguir la evolución del color durante la fermentación.

1. INTRODUCCION

El color tiene una importancia considerable en la evaluación de los vinos, y está relacionado con la materia colorante, antocianos y taninos coloreados, disuelta en el vino. La absorbancia a 520nm de longitud de onda se usa como un índice de la disolución de antocianos (1,2,3,4) mientras que la absorbancia a 420nm se emplea como un índice de la disolución de taninos coloreados y de la amarillez de un vino (2).

Los índices de Sudraud (5): intensidad (I) (definida como la suma de las absorbancias a 520nm y 420nm) y tonalidad (T) (definida como la razón entre las absorbancias a 420nm y 520nm) son usados en el tradicional análisis del color de los vinos tintos.

Sin embargo, varios artículos demuestran (1,2,3,6) que la colorimetría de triestímulos daría información más precisa sobre el color de los vinos. El método de referencia para el color de los vinos (7) incluye el cálculo de los valores triestímulos y las coordenadas cromáticas

de acuerdo con las especificaciones del espacio de color CIEYxy (8). Además, siguiendo la sugerencia aparecida en trabajos publicados en los 80 (1,9,10), hemos elegido el espacio de color CIELAB (8) porque sus coordenadas están relacionadas con la percepción visual: L\* es una medida de la claridad, y, en coordenadas cromáticas cartesianas, a\* es una medida de rojez (o -a\* de verde) y b\* de amarillez (o -b\* de azul), o, en coordenadas cromáticas polares, C\* (croma) es una medida de la saturación, y H\*, en grados, es una medida del tono (0°: rojo, 90°: amarillo, 180°: verde, 270°: azul); el giro de H\* en sentido horario indica pardeamiento del vino.

Sin embargo, no hemos encontrado en la literatura ningún estudio anterior sobre la evolución del color de los vinos tintos, ni de La Rioja ni de ninguna otra área de producción vinícola, durante su proceso de fermentación usando los espacios de color CIEYxy o/y CIELAB.

Después de establecer un método de clarificación de las muestras de mosto en fermentación, para obtener medidas espectrofotométricas correctas de sus absorbancias, en este trabajo se estudia la evolución del color de dos vinos de Rioja durante sus fermentaciones, alcohólica y maloláctica, y el efecto sobre el color de los remontados de mosto, usando los parámetros colorimétricos antes mencionados.

## 2. MATERIALES Y METODOS

Los dos vinos estudiados, uno de la zona de Aldeanueva (Rioja Baja) y el otro de la zona de Arenzana (Rioja Alta), eran varietales de uva Garnacha.

Se eligieron las bodegas de las cooperativas agrícolas de Arenzana y Aldeanueva por dos razones:

- Sus características geográficas y climatológicas son diferentes.
- Ambas bodegas estaban controladas por el mismo equipo de enólogos, que aplicaba los mismos criterios al proceso de fermentación del vino en las dos bodegas.

El mosto de la bodega de Aldeanueva se repartió en dos tanques de 30.000 litros para su fermentación alcohólica, denominados 68 y 69. El proceso de fermentación duró seis días. Tras separar el zumo de los hollejos, mediante el sangrado de ambos depósitos, los mostos se mezclaron en un único tanque en el cual se realizó la fermentación maloláctica.

De manera similar, el mosto de Arenzana estuvo repartido en dos tanques, denominados 5 y 6, durante su fermentación alcohólica que duró nueve días, lo que ya

indica una diferencia importante entre ambas fermentaciones. Después del sangrado de ambos tanques el mosto se mezcló en un único depósito en el cual tuvo lugar la fermentación maloláctica.

Durante la primera fermentación, se tomaron muestras de cada tanque en ambas bodegas cada 12 horas. A lo largo de la fermentación maloláctica las muestras se fueron espaciando progresivamente en el tiempo, conforme se estabilizaba el color. El orden y distribución del muestreo a lo largo del tiempo de fermentación en cada bodega se muestran en las tablas I y II.

Las muestras se tomaron con una botella de 3/4 de litro que se introducía en el volumen del mosto a través de un orificio practicado en el espeso sombrero de hollejos y otras materias sólidas que flotan sobre el mosto durante la primera fermentación.

En Aldeanueva este muestreo se realizó a una cierta profundidad del tanque, por debajo del sombrero en el volumen del mosto. En cambio, en la bodega de Arenzana el muestreo se realizó muy próximo al sombrero, por lo que el mosto recogido era muy similar al que empapaba el sombrero, y por lo tanto las muestras tenían más materia colorante.

Para conseguir una buena medida de absorbancias es extremadamente importante que no haya ninguna turbidez de la muestra. Por lo tanto, antes de obtener el espectro de absorbancias, era esencial clarificarlas, ya que el mosto estaba en fermentación y las muestras estaban inicialmente muy turbias, conteniendo materia y pequeñas burbujas de CO<sub>2</sub> en suspensión.

El método establecido para la preparación de las muestras de mosto consta de los siguientes pasos:

- Filtrado de las muestras para quitar las partículas de mayor tamaño.
- Introducción de las muestras en un baño de ultrasonidos con el fin de que se desprendan las pequeñas burbujas en suspensión.
- Centrifugado mediante una centrífuga SELECTA MEDIFRIGER con velocidades de unas 4500 r.p.m. (unos 3400 g), refrigerando las muestras a unos 10°C para retardar la acción de las levaduras.
- Cuando los pasos anteriores no son suficientes para hacer transparentes las muestras de mosto, microfiltrado a presión con una jeringa, utilizando filtros de 0.45 µm MILLIPORE 1—HAWGO 1300.

Para obtener el espectro de absorbancias, éstas se medían a intervalos de 10nm, a lo largo del rango visible de longitudes de onda, desde 380nm hasta 770nm, mediante un espectrofotómetro UV—VIS 8451—A

DIODE, ARRAY SPECTROPHOTOMETER de HEWLETT-PACKARD, usando cubetas de cuarzo de 0.5cm ó 0.2cm de espesor óptico. Para la realización de los cálculos colorimétricos todas las medidas se referían a un espesor óptico de 1cm, de acuerdo con el método de la Office International de la Vigne et du Vin O.I.V. (7).

TABLA I

*Muestreo y tiempo de fermentación en la bodega de Aldeanueva.*

<u>Número de muestra</u>	<u>Tiempo de fermentación (días)</u>
1	0.0
2	0.5
3	1.5
4	2.0
5	2.5
6	3.0
7	3.5
8	4.0
9	4.5
10	5.0
11	6.0
12	10.0
13	13.0
14	17.0
15	20.0
16	43.0
17	78.0
18	113.0

TABLA II

*Muestreo y tiempo de fermentación en la bodega de Arenzana.*

<u>Número de muestra</u>	<u>Tiempo de fermentación (días)</u>
1	0.0
2	0.5
3	1.0
4	1.5
5	2.0
6	2.5
7	3.0
8	3.5
9	4.0
10	4.5
11	5.0
12	5.5
13	6.0
14	6.5
15	7.0
16	7.5
17	8.0
18	8.5
19	9.0
20	9.5
21	10.0
22	10.5
23	11.0
24	11.5
25	12.0
26	13.0
27	14.0
28	24.0
29	35.0
30	49.0
31	62.0
32	119.0

### 3. RESULTADOS

Es un hecho bien conocido que el color del mosto en fermentación no es uniforme en todo el depósito, sino que varía con la altura del tanque (11). En la zona superior, cerca del sombrero flotante, el color es más oscuro que en la zona inferior ya que hay más materia colorante. Como el remontado produce una difusión forzada de la materia colorante, las zonas más oscuras se aclaran después del remontado, y viceversa.

Queremos señalar que si se representaran los parámetros colorimétricos frente al tiempo de

fermentación (en días), muchos puntos en la gráfica aparecerían muy próximos entre sí durante los primeros días del proceso de fermentación y en consecuencia, la evolución de los parámetros durante la fermentación alcohólica no podrían observarse claramente. Para evitar este problema, en las gráficas siguientes cada parámetro colorimétrico se representa frente al número de muestra y no frente al tiempo de fermentación en días, siguiendo la correspondencia indicada en las tablas I y II.

### Absorbancias a 420nm y 520nm

En las figuras 1.a y 1.b se muestra la evolución de ambas absorbancias en los vinos. Se puede observar que ambas absorbancias aumentan rápidamente en ambos vinos durante los dos primeros días de fermentación. Este rápido aumento coincide con la gradual disolución de los pigmentos del vino. Los valores de  $A_{520}$  son mayores que los de  $A_{420}$ , como era de esperar.

En estas gráficas, y en la mayoría de las siguientes, el momento de los distintos remontados está indicado con números y el momento del sangrado de los primeros tanques está indicado con una letra S.

El primer remontado provoca un considerable descenso de las dos absorbancias en ambos vinos, mientras que el efecto del segundo remontado es mucho menor que el del primero.

Como muestran las figuras, durante la fermentación alcohólica de ambos mostos, sus absorbancias evolucionan de manera muy parecida, aumentando o disminuyendo simultáneamente. Al estudiar la correlación entre ambas absorbancias en cada vino, se obtiene una fuerte correlación lineal entre ambas absorbancias, con coeficientes de 0.96 y 0.98 respectivamente para cada uno de los dos tanques de la bodega de Aldeanueva. Estos resultados son similares a los obtenidos por otros autores (12,13). Este resultado puede indicar que la disolución de antocianos y taninos coloreados en la fase líquida tiene lugar simultáneamente, aceptando con la Ley de Beer, que la absorbancia es proporcional a la concentración de materia colorante. Por otra parte, en el vino de Arenzana se obtiene una correlación polinomial de segundo grado para  $A_{520}$  frente  $A_{420}$ , con coeficientes de 0.99 y 0.98 para cada uno de los dos tanques.

En la fermentación maloláctica, las absorbancias evolucionan de una forma más suave, sin fluctuaciones, como consecuencia de la mayor estabilidad de esta clase de fermentación. En ambos vinos,  $A_{520}$  disminuye lentamente y de manera continua. Sin embargo,  $A_{420}$  se mantiene prácticamente constante en el vino de Arenzana, mientras que aumenta suavemente en el vino de Aldeanueva. Este hecho puede explicar el aumento de la componente amarilla del color en relación a la componente roja.

### Intensidad y Tonalidad

En los dos vinos la evolución de la intensidad durante la primera fermentación es idéntica a la evolución de las absorbancias a 420nm y 520nm, como muestran las

figuras 2.a y 2.b. Esto se debe obviamente a las correlaciones encontradas entre ambas absorbancias en los dos vinos, que también explican el hecho de que durante la fermentación maloláctica la intensidad disminuye suavemente en ambos vinos.

Se pueden hacer las siguientes observaciones con respecto a la evolución de la tonalidad, que muestran las figuras 3.a y 3.b. Uno de los valores más altos corresponde a la primera muestra en la cual el vino apenas está coloreado. Desde este valor, la tonalidad disminuye hasta un mínimo entre la tercera y la sexta muestras, a partir del cual la tonalidad comienza un continuo, aunque fluctuante, crecimiento que se prolonga a lo largo de la segunda fermentación.

### Valores triestímulos

A lo largo de todo el proceso de fermentación la variación de los tres triestímulos es muy semejante en cada tanque. Los tres valores triestímulos X, Y y Z aumentan, disminuyen o se estabilizan simultáneamente. Este hecho destaca especialmente durante la fermentación alcohólica, cuando pueden observarse más fluctuaciones en relación con el color.

Aún más, si se representan en una misma gráfica el valor triestímulo Y frente al valor triestímulo X de todos los tanques de ambas bodegas durante todo el proceso de fermentación, se puede apreciar una fuerte correlación entre ambos valores triestímulos. Es una correlación polinomial de segundo grado con un coeficiente de correlación de 0.999. Este resultado indica que, aunque los valores triestímulos X-Y de las dos bodegas varían mucho y de forma distinta en cada tanque, se distribuyen a lo largo de una misma curva durante todo el proceso de fermentación, como muestra la figura 4.

También se observan correlaciones de segundo grado con similares características entre las otras parejas de valores triestímulos Z-X y Z-Y con coeficientes de correlación de 0.999 y 0.989 respectivamente. Por este motivo, cuando se representa la evolución de los triestímulos, sólo se presentan las gráficas de la evolución del triestímulo X en cada vino (figuras 5.a y 5.b) por ser donde mejor se observan las fluctuaciones.

Como muestran las figuras 5.a y 5.b, durante la fermentación alcohólica, los valores decrecen, aunque con fluctuaciones, en ambas bodegas. El descenso más fuerte tiene lugar durante las primeras 12 horas. Este descenso indica un oscurecimiento del color durante la fermentación alcohólica debido a la gradual difusión de la materia colorante desde el sombrero flotante a la fase líquida del mosto.

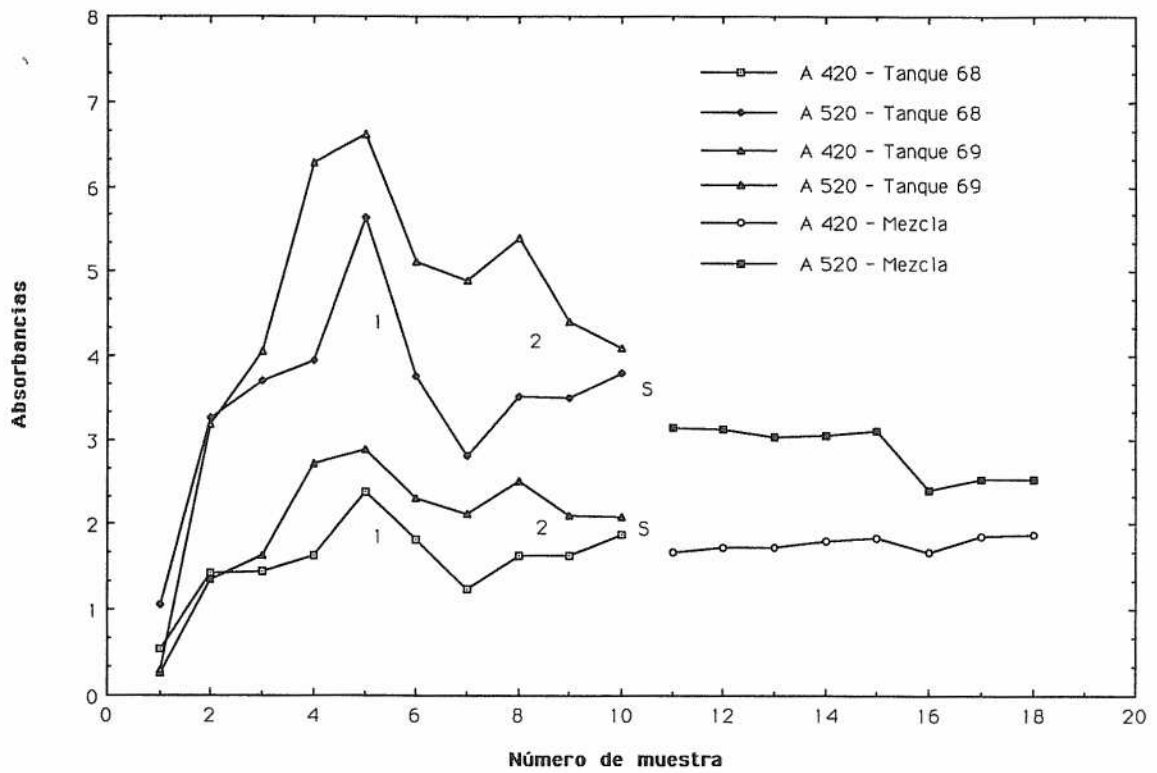


Fig. 1.a.— Absorbancias a 420 nm y 520 nm frente a número de muestra (Aldeanueva).

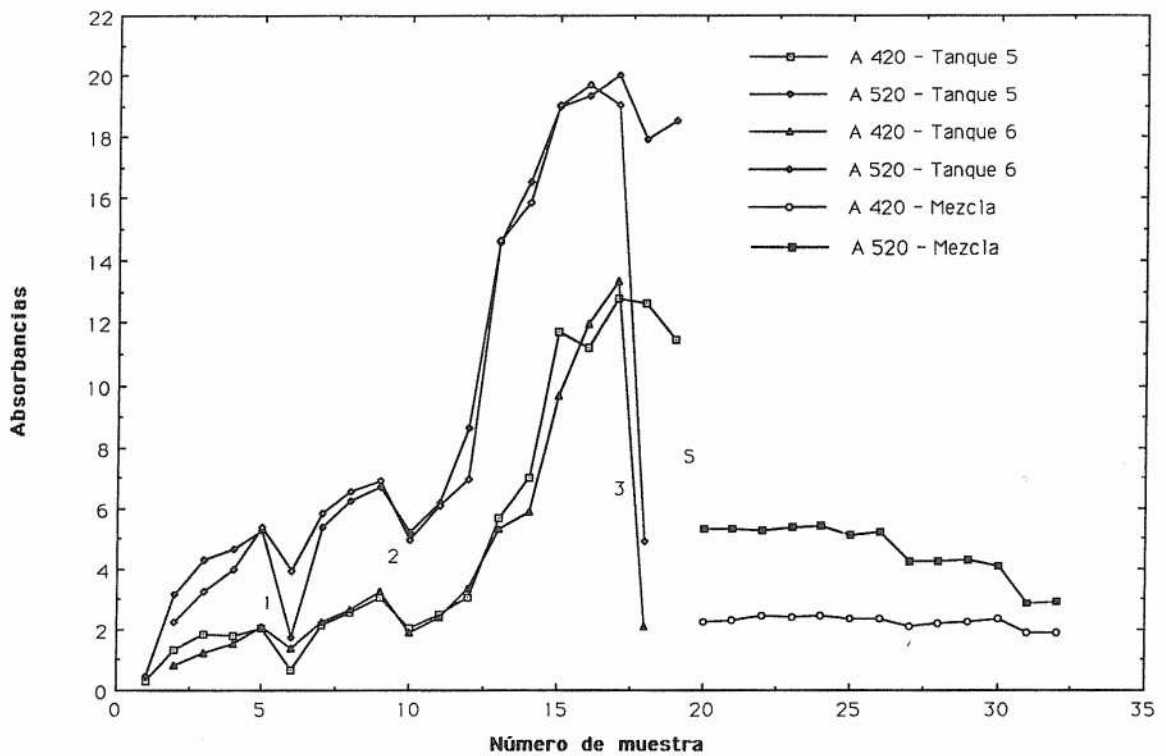


Fig. 1.b.— Absorbancias a 420 nm y 520 nm frente a número de muestra (Arenzana).

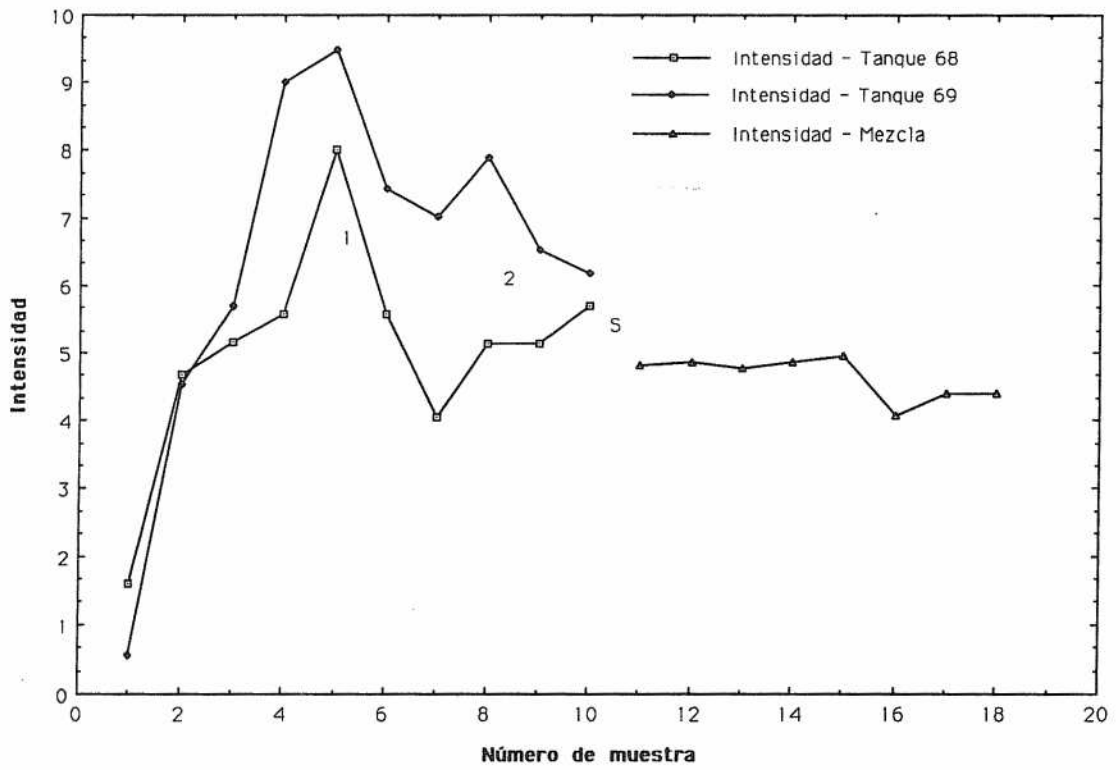


Fig. 2.a.— Intensidad frente a número de muestra (Aldeanueva).

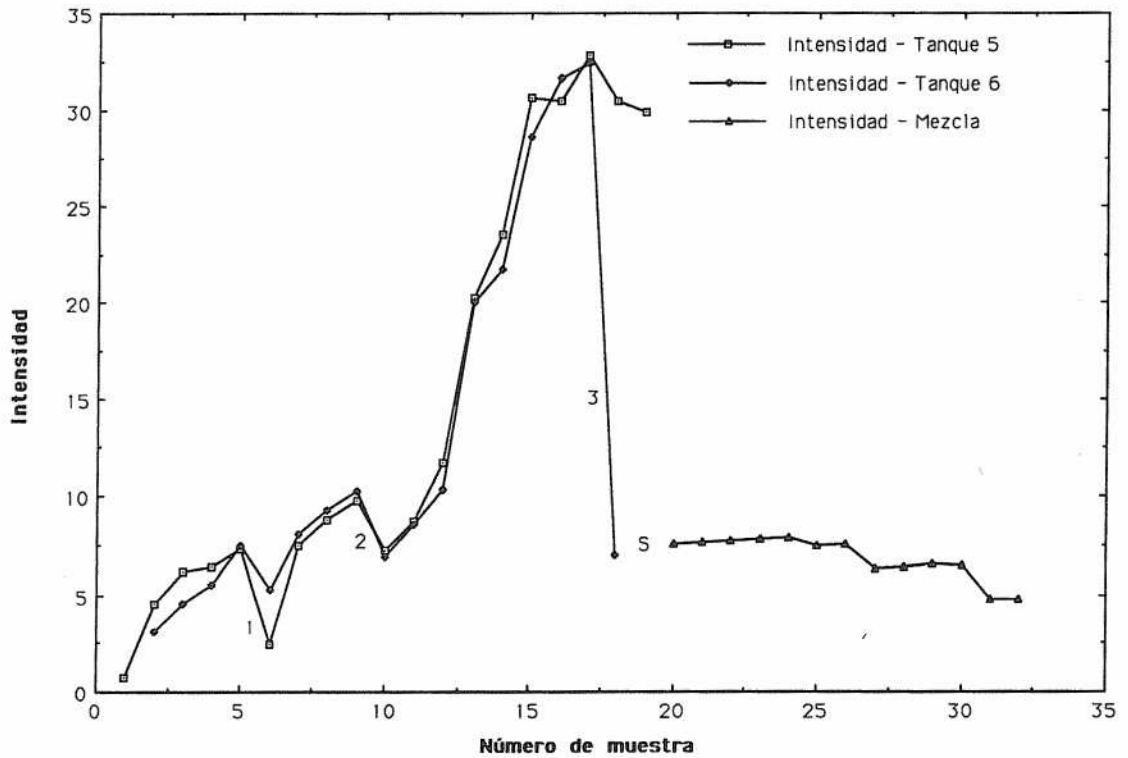


Fig. 2.b.— Intensidad frente a número de muestra (Arenzana).

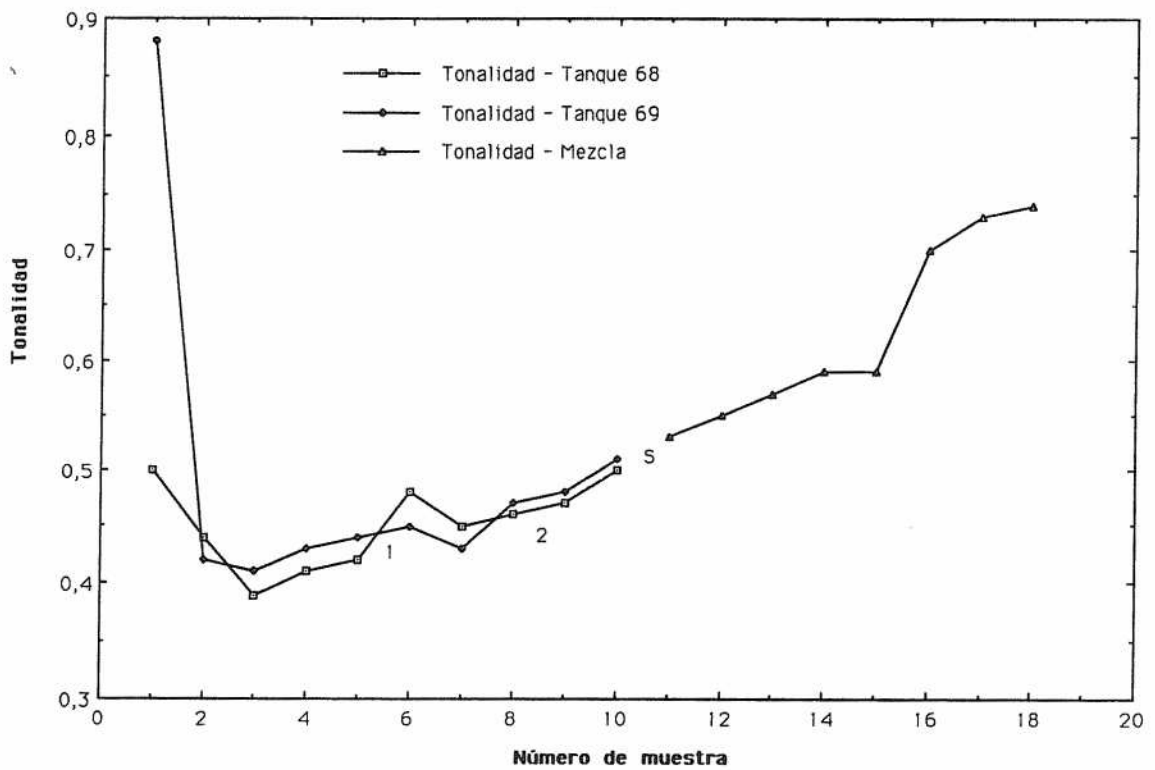


Fig. 3.a.— Tonalidad frente a número de muestra (Aldeanueva).

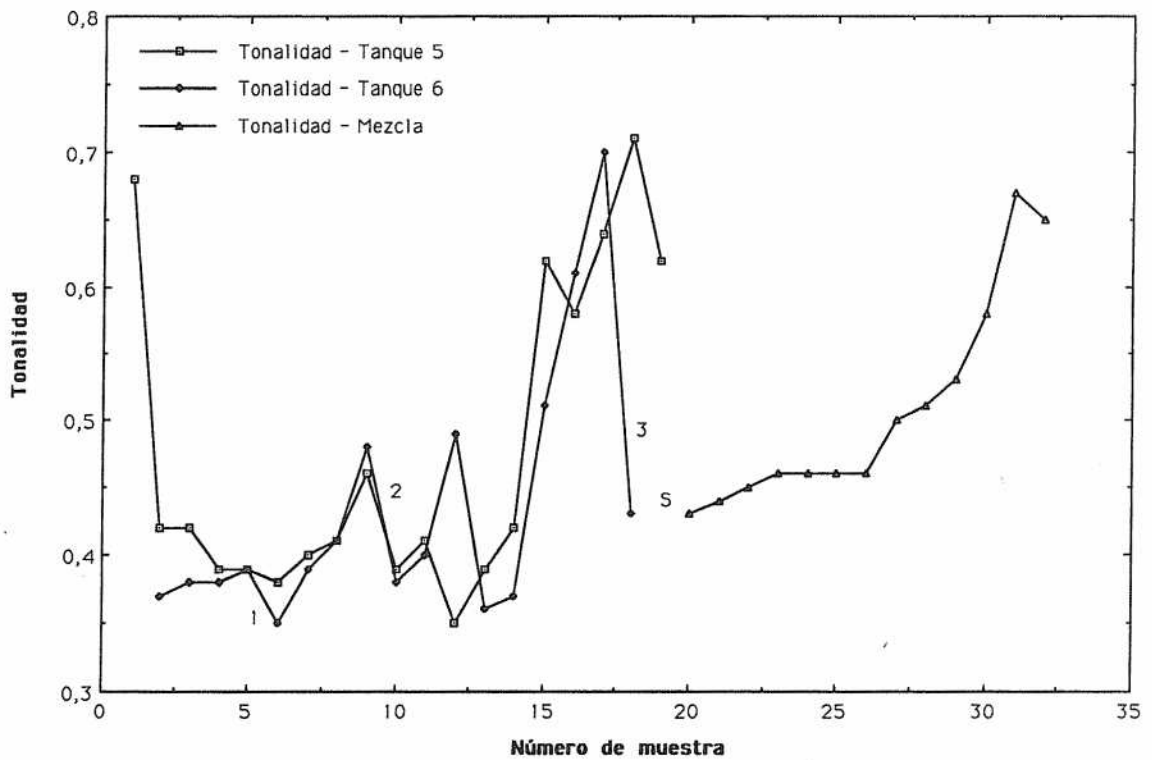


Fig. 3.b.— Tonalidad frente a número de muestra (Arenzana).