

PROPUESTA DE UN NUEVO METODO DE MEDIDA DEL COLOR DE VINOS TINTOS Y ROSADOS.

A SUGGESTED NEW COLOUR OF RED WINES MEASURING METHOD.

F. Ayala, J.F. Echávarri, M.C. Juárez. Laboratorio de Color de La Rioja
(Universidad de La Rioja). Avda. de la Paz, 105. 26004 Logroño.

A.I. Negueruela. Facultad de Veterinaria (Universidad de Zaragoza) Miguel Servet, 177.
50013 Zaragoza.

Resumen

El presente trabajo estudia un nuevo método para calcular las coordenadas de color de vinos tintos y rosados. Para ello se ha aplicado el análisis de vectores característicos a los espectros de absorbancias de 691 vinos (341 tintos y 350 rosados). Este método nos permite reconstruir los espectros de absorbancias de todos los vinos partiendo del vector media y un número mínimo (3) de vectores característicos. A partir de los espectros reconstruidos, se ha calculado el color de cada uno de los vinos. Los resultados obtenidos son mejores que los que se obtienen aplicando el método oficial de la O.I.V..

Abstract

This paper studies a new method to calculate colour coordinates of red wines. In Spain, these wines are separated in two groups: red and rosé wines. Absorbance spectra of 691 wines (341 red and 350 rosé) have been subjected to characteristic vector analysis. This method enables us to reconstitute the absorbance spectra of the whole set of wines from the means vector and a minimum number (3) of characteristic vectors. Colour of each wine was calculated from the reconstituted absorbance spectrum. Obtained results are better than results obtained by means the official method in Spain, O.I.V. method.

Introducción

Los métodos utilizados para calcular el color de los vinos se diferencian por su precisión para el cálculo de las coordenadas de color, la cual depende del número de medidas realizadas en el espectro visible, bien sea en transmitancias o en absorbancias.

El método oficial de medida del color de un vino¹, vigente en la actualidad, es el recomendado por la O.I.V. (Office International de la Vigne et du Vin)². Este método, que utiliza la medida de la transmitancia a 4 longitudes de onda, es una simplificación del método C.I.E. para el que son necesarias las transmitancias a 40 longitudes de onda. Debido a esta simplificación, dicho método oficial comete errores, a veces grandes, sobre todo en vinos con baja luminosidad³.

Tratando de mejorar estos resultados, se presenta un método basado en el análisis de vectores característicos, aplicado a los espectros de absorbancias de los vinos, tintos y rosados. Este análisis parte de la posibilidad de reconstruir una familia de curvas, con estructura de espacio vectorial, a partir de vectores linealmente independientes que formen una base de dicho espacio. La potencia del análisis reside en que es posible reconstruir el espacio vectorial a partir de sólo unos pocos de dichos vectores, con un error mínimo.

Por otra parte, se puede dividir el conjunto de vinos en varios grupos, en función de algún parámetro colorimétrico, con la intención de obtener familias de espectros más homogéneas y conseguir así mejores resultados aplicando el análisis de vectores característicos a cada uno de dichos grupos. El número de estos grupos no debe ser muy grande para no complicar el método y disponer en cada grupo de una muestra suficiente de vinos.

Materiales y Métodos

Para la medida de las absorbancias se ha utilizado un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 6 siendo el intervalo de longitud de onda, $\Delta\lambda$, de 10 nm entre 380 y 770 nm.

Resultados

Una vez medidos los espectros y aplicado el software correspondiente, se ha considerado que la precisión obtenida con tres vectores característicos para la reconstrucción de los espectros es suficiente. Calculados dichos vectores y el vector media necesitamos conocer ahora el valor de las absorbancias a tres longitudes de onda para resolver el sistema de ecuaciones (1). Esta terna de longitudes de onda debe ser elegida de tal manera que el resultado final sea óptimo. Para ello, ensayamos con todas las ternas posibles hasta encontrar la que da mejores resultados. Esta terna resulta ser 450, 540 y 620 nm.

Los vectores obtenidos utilizando cubetas de 1 cm pueden observarse en la Figura 1. A partir de estos resultados obtenemos, para estas longitudes de onda, las ecuaciones siguientes:

$$\begin{aligned}A_{450} &= 1.1833 + C_1 22.4717 - C_2 3.4790 + C_3 1.1725 \\A_{540} &= 1.2974 + C_1 26.5133 + C_2 2.5118 - C_3 0.5695 \\A_{620} &= 0.2854 + C_1 6.8474 + C_2 1.1951 + C_3 0.5986\end{aligned}\tag{2}$$

donde los términos corresponden, respectivamente, al vector media y al primero, segundo y tercer vector característico. A partir de estas ecuaciones calculamos los coeficientes C_1 , C_2 y C_3 con los que podemos calcular las absorbancias del resto de longitudes de onda reconstruyendo así la totalidad del espectro.

En la Figura 2 se muestran algunos ejemplos de espectros experimentales y reconstruidos para los mismos vinos.

A continuación calculamos las diferencias de color, en unidades CIELAB, entre las coordenadas de color obtenidas a partir de los espectros experimentales y de los reconstruidos mediante el análisis de vectores característicos por un lado, y entre las obtenidas con los espectros experimentales y con el método de la O.I.V. por otro, para espesor de cubeta de 1 cm. Los resultados que se obtienen son que, utilizando el método de la O.I.V., el 79.9% están por debajo de 3 unidades CIELAB y el 91.7%

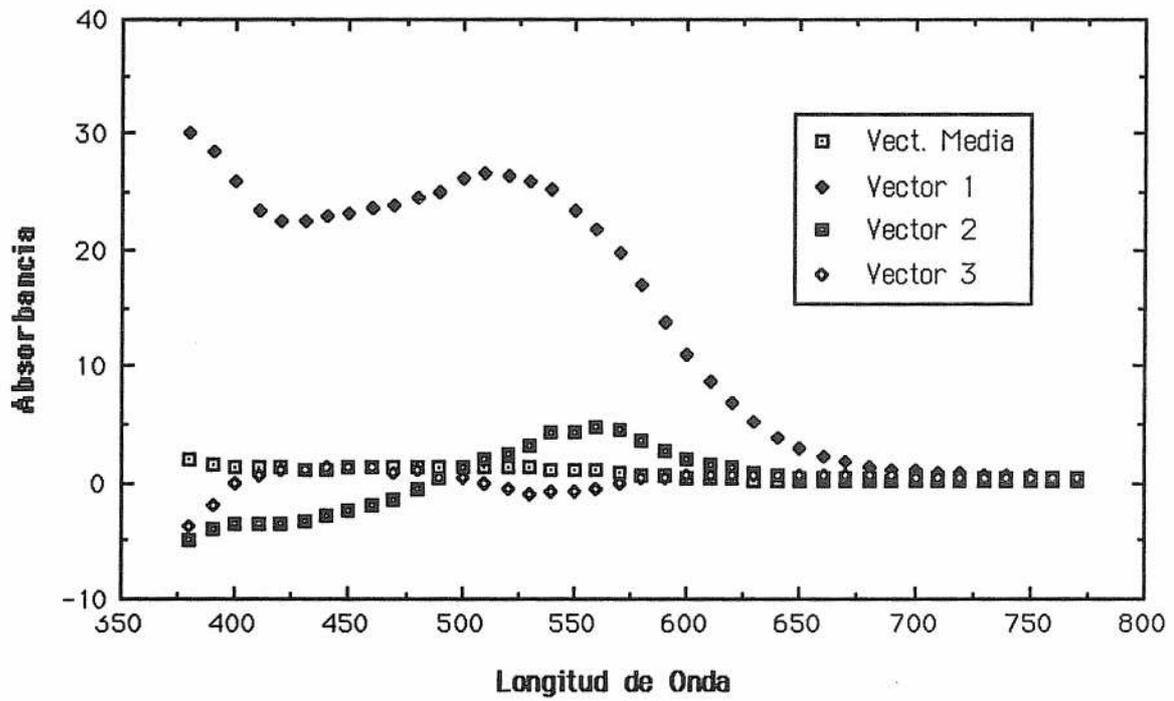


Figura 1.- Vector media y vectores característicos para espesor de cubeta de 1 cm.

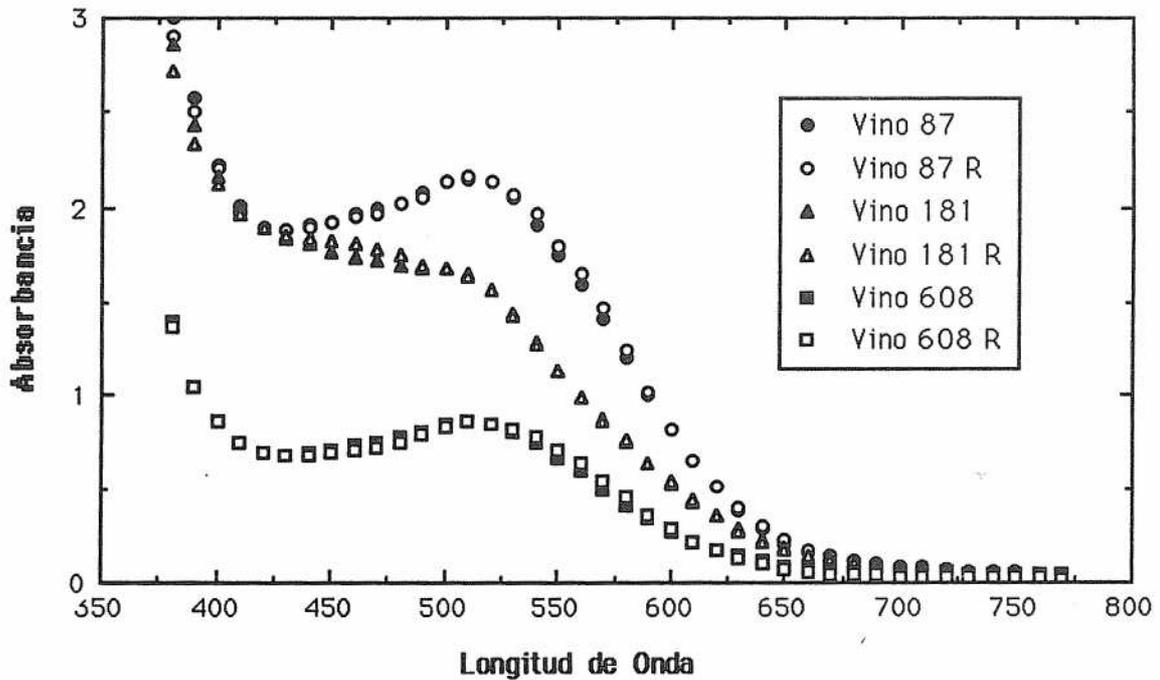


Figura 2.- Algunos espectros experimentales y reconstruídos para los mismos vinos.

son inferiores a 5, mientras que con el método de los vectores el 97.2% de las diferencias de color están por debajo de 3 y el 99.3% por debajo de 5 unidades CIELAB. Estos resultados se presentan en forma de histograma en la Figura 3.

Debido a que se presentan problemas de saturación de los espectrofotómetros al medir algunos vinos tintos jóvenes, y que las medidas se realizan con cubetas de menor espesor, se ha repetido el cálculo con cubetas de 2mm de espesor óptico, ya que las cubetas de 1 mm son demasiado delgadas para medir vinos rosados.

El método de la O.I.V. está siempre referido a cubeta de 1 cm, por lo tanto no podemos hacer la misma comparación para cubeta de 2 mm. Para este espesor, las ecuaciones necesarias para la reconstrucción de espectros son las siguientes:

$$\begin{aligned}
 A_{450} &= 0.2367 + C_1 4.4944 - C_2 0.6958 + C_3 0.2149 \\
 A_{540} &= 0.2595 + C_1 5.3027 + C_2 0.5023 - C_3 0.0646 \\
 A_{620} &= 0.0571 + C_1 1.3695 + C_2 0.2390 + C_3 0.0619
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

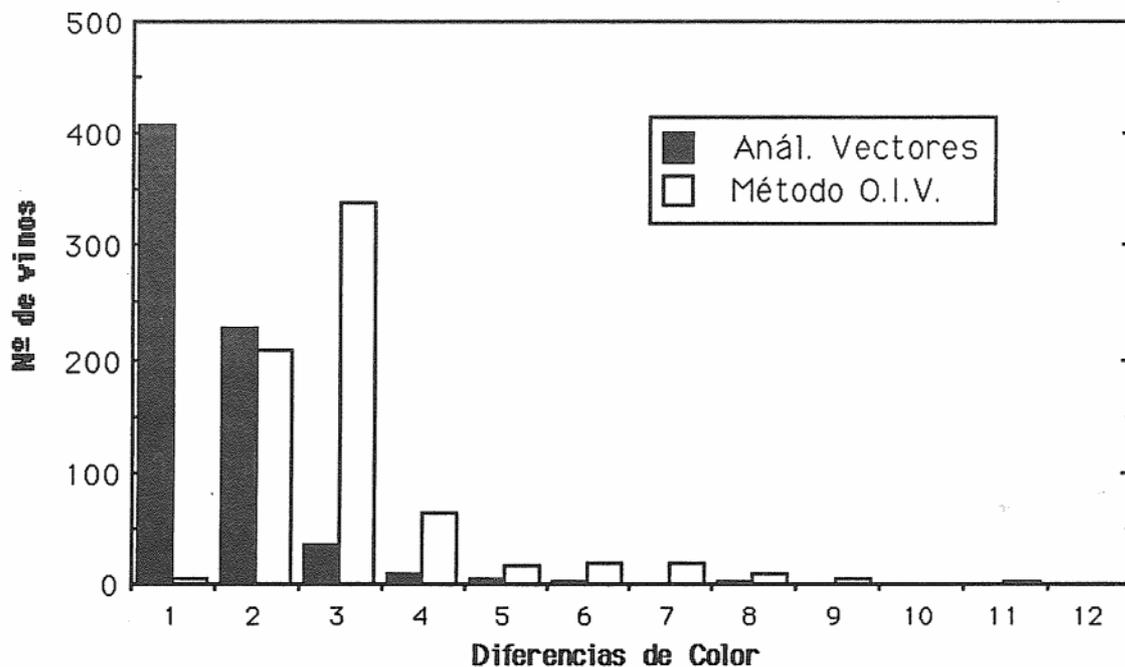


Figura 3.- Diferencias de color entre las coordenadas experimentales y las obtenidas mediante el análisis de vectores característicos, tras dividir en tres grupos, (en negro) y entre las experimentales y las obtenidas por el método de la O.I.V. (en blanco), para cubeta de 1 cm.

En la Figura 4 se presentan las diferencias de color entre los espectros experimentales y reconstruidos referidos a un espesor de cubeta de 2 mm. En este caso las diferencias menores que 1 unidad CIELAB son ya el 91%, siendo el 99.4% las menores de 2 y el 99.8% las menores de 5 unidades.

Finalmente, y buscando obtener mejores resultados, se ha dividido el total de vinos en tres grupos para obtener unas familias de espectros más homogéneas, aplicando el análisis anterior a cada uno de estos grupos. Esta división se ha hecho, mediante una análisis cluster, en función de los índices de Sudraud intensidad y tonalidad, parámetros colorimétricos ampliamente usados por los enólogos. El resultado es que las diferencias entre los espectros experimentales y reconstruidos son, en el 97.1 % de los casos, inferiores a 3 unidades, y en el 99.6 %, inferiores a 5 (Figura 5).

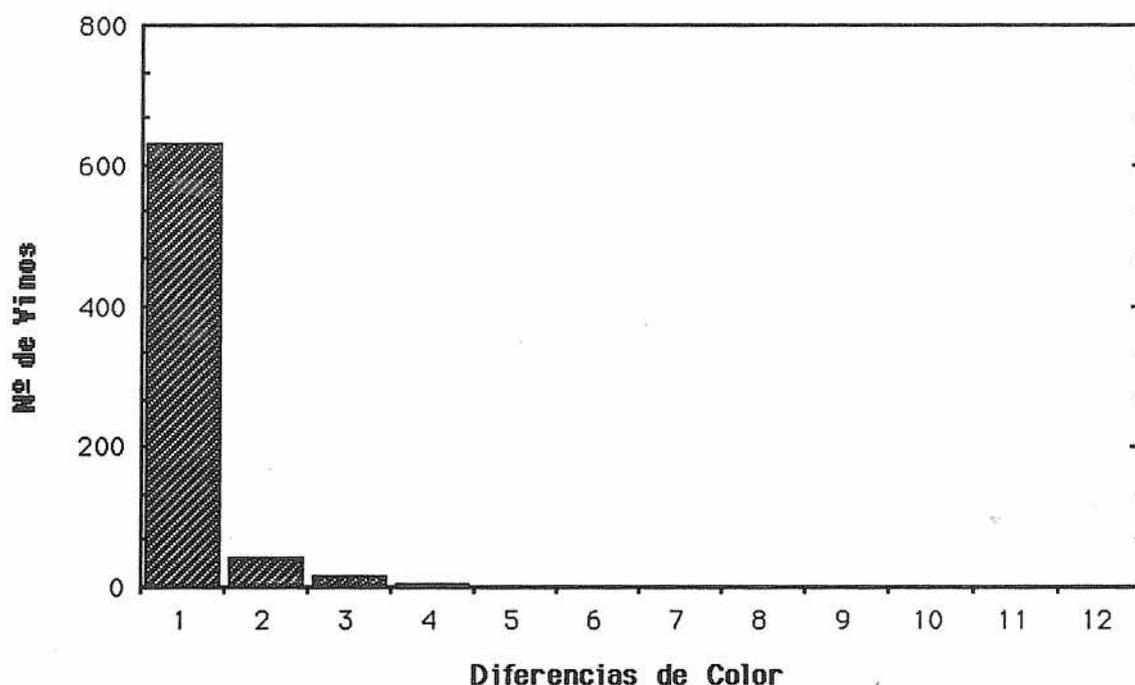


Figura 4.- Diferencias de color entre las coordenadas experimentales y las obtenidas mediante el análisis de vectores característicos para espesor de cubeta de 2 mm.

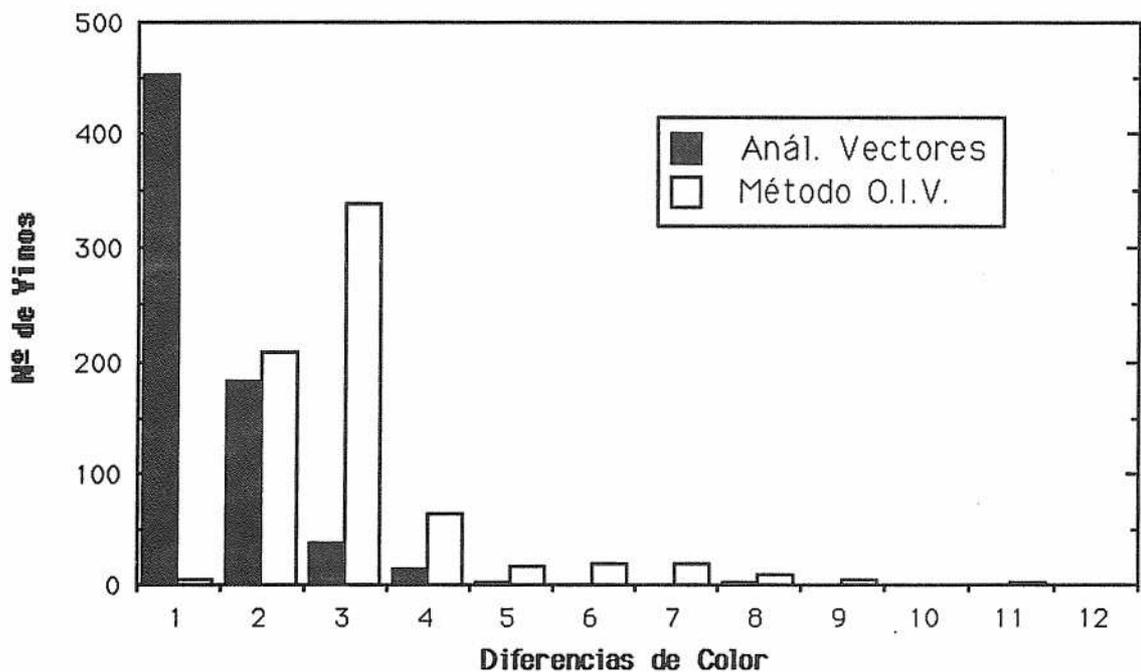


Figura 5.- Diferencias de color entre las coordenadas experimentales y las obtenidas mediante el análisis de vectores característicos (en negro) y entre las experimentales y las obtenidas por el método de la O.I.V. (en blanco), para espesor de cubeta de 1 cm.

Conclusiones

Como se puede observar, el procedimiento oficial de la O.I.V. no es suficientemente preciso para determinar el color de ciertos vinos, ya que en un 9.7% hay errores con diferencias de color mayores que 5 unidades CIELAB, llegando en algunos casos hasta las 12 unidades, diferencias superiores a las aceptables para considerar que los colores aparezcan iguales a la vista.

El análisis de vectores característicos, utilizando solamente tres de ellos, es aplicable para una correcta reconstrucción de los espectros de absorbancias para vinos tintos de Rioja y rosados de Navarra. Este método supera al oficial, tanto en sencillez de medida como en precisión de resultados, ya que las medidas necesarias para llevarlo a cabo son tres, frente a las cuatro de la O.I.V. y las

diferencias de color entre los espectros experimentales y reconstruídos son menores que las que resultan aplicando dicho método oficial.

La división de los vinos en grupos no mejora sustancialmente los resultados, pues vemos que el 97.1% de las diferencias de color, en este caso, son menores que 3 y el 99.6% menores que 5 frente al 97.2% menores que 3 y el 99.3% menores que 5 en la aplicación del análisis a la totalidad de los vinos.

Bibliografía

- 1.- Métodos de Análisis de Productos Derivados de la Uva, 3 (a). Color. (B.O.E. 14-10-1981).
- 2.- Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins. O.I.V. AO. 1-14 (1969).
- 3.- NEGUERUELA A.I., ECHAVARRI J.F. Colorimetría en vinos de Rioja. Opt. Pur. y Apl. 16, 97-106. (1983).
- 4.- SIMONDS J.L. Application of Characteristic Vector Analysis to Photographic and Optical Response Data. J.Opt. Soc.Am. 53, 968.(1963).

★ ★ ★