

INFLUENCE OF PATH LENGTH OF GLASS CELL  
ON THE COLOUR OF RED WINES

INFLUENCIA DEL ESPESOR DE LA CUBETA DE MEDIDA  
EN EL COLOR DEL VINO TINTO

A.I. NEGUERUELA, J.F. ECHAVARRI y F. AYALA  
*Lab. de Color de La Rioja. Luis de Ulloa, 20.  
26004 Logroño (España).*

ABSTRACT

The colour of a red wine varies with the path length of glass cell used at measuring process. Relations between tristimulus values, chromatic coordinates, dominant wavelength and excitation purity in the CIE 1931 space, obtained from transmission spectra measured at 0.2, 0.5 and 1 cm path length glass cells, were investigated. The best appreciation of shades in dark red wines was obtained from measurements at 0.2 cm path length glass cells.

RESUMEN

El color de un vino tinto varía según el espesor de la cubeta que lo contiene durante el proceso de medida. Se estudian las relaciones que existen entre los valores triestímulos, las coordenadas de color, la longitud de onda dominante y la pureza de excitación en el espacio CIE 1931, de vinos medidos espectrofotométricamente con diferentes espesores de cubeta (0.2, 0.5 y 1 cm). La utilización de cubetas de 0.2 cm permite apreciar mejor los matices de los vinos oscuros.

1. INTRODUCCION

Los métodos oficiales de determinación del color del vino (1,2), así como la normativa de la Comunidad Económica Europea (3) en su referencia al cálculo del color de los vinos, en el apartado de material y aparatos, indica textualmente: "Según la intensidad del color se escogerán un par de cubetas de tal forma que la absorbancia quede comprendida entre 0.3 y 0.7 (transmitancia 0.5-0.2)". Más adelante indica: "Cuando el espesor de la cubeta sea inferior a 1 cm, referir la transmitancia a 1 cm en la siguiente forma:

$$T = T' 1/b \quad [1]$$

donde T es la transmitancia referida a 1 cm de espesor de cubeta y T' la transmitancia obtenida para b cm de espesor de cubeta".

Cuando se realizan medidas de espectros de absorbancia para vinos tintos encontramos, en ocasiones, que para un mismo vino se obtienen valores de las absorbancias que pueden ir desde 0.20, para longitudes de onda en el rango de los 700 nm, hasta 10 en el rango de los 500 nm. en el caso de vinos jóvenes, lo que provoca la saturación del aparato de medida y un enmascaramiento de los resultados.

Serán necesarios, por lo tanto, varios juegos de cubetas, si se cumplen las recomendaciones del Boletín Oficial del Estado, de la Comunidad Económica Europea y de la O.I.V., cambiando varias veces de cubeta para cada vino.

Los espectrofotómetros modernos, sin embargo, permiten realizar las medidas del espectro de absorbancias de los vinos en un solo modelo de cubeta con la única condición de que no sobrepasen el límite de medida del aparato (aproximadamente 4) permitiendo

referirlo después al espesor deseado más rápida y cómodamente.

Como puede apreciarse, el método es práctico pero un tanto arbitrario al referir la medida a 1 cm de espesor óptico, ya que, cuando los catadores observan un vino, lo que se hace en un vaso o en una copa cuyo diámetro es de varios centímetros, inclinan el recipiente para poder observar mejor los diferentes matices en la zona de cuña y por ello la luz transmitida será diferente de la que se transmite con 1 cm de espesor. Por otra parte, el ojo percibe además la luz que refleja el vino en sus superficies, influyendo también en el color percibido.

Es obvio, por lo hasta aquí expuesto, que el color que percibe el catador de un vino no es el que se determina mediante los métodos oficiales, y que la referencia a 1 cm de espesor se debe tan sólo a razones pragmáticas.

Un problema añadido que se presenta en vinos oscuros es que las absorbancias obtenidas para 1 cm de espesor pueden alcanzar valores elevados ( $>6$ ) en las zonas del espectro comprendidas entre 380 y 540 nm, lo que dificulta el cálculo con las transmitancias correspondientes, debido a sus pequeños valores ( $<10^{-6}$ ), lo que enmascara la contribución al color de esta zona del espectro; zona que por otra parte, es la que utilizan los enólogos en los índices Intensidad y Tonalidad (4) para estudiar la evolución del color de un vino, lo que, a todas luces, resulta un contrasentido.

Se trata en este trabajo de estudiar la influencia del espesor óptico de la cubeta utilizada en las medidas sobre el color, que se calcula a partir de ellas, en un amplio muestreo de vinos tintos. Los resultados se aplican a los parámetros colorimétricos del sistema CIExy: triestímulos X, Y, Z; coordenadas cromáticas x, y; longitud de onda dominante y pureza de excitación, todos ellos utilizados en los métodos oficiales de análisis de vinos, tanto en España como en la C.E.E. (1, 2, 3).

## 2. MATERIALES Y METODOS

Se han utilizado 300 vinos tintos de diferentes zonas y diferentes añadas. Se ha medido el espectro de absorbancias de cada muestra en el rango de 380 a 780 nm, a intervalos de 10 nm, mediante un espectrofotómetro UV-Vis HP Diode Array 8451A, utilizando cubetas plano paralelas de diferentes espesores ópticos: 2, 5 y 10 mm. Los resultados han sido procesados en un ordenador Macintosh II, con software propio, para obtener todos los espectros de transmitancias referidos a dichos espesores ópticos, así como los valores triestímulos respectivos, según el

método oficial de la CIE (5), y a partir de ellos se han calculado las coordenadas de color de cada vino en el diagrama xy, así como la pureza y la longitud de onda dominante.

El cálculo de la longitud de onda dominante se ha realizado mediante la aplicación de la fórmula propuesta por Heredia y Guzmán (6)

$$\lambda = \frac{\alpha}{1 + 11.923828 m + 31.762022 m^2}$$

donde  $\alpha = 616.537208 + 7193.094669 m +$

$$+ 18360.396274 m^2 - 69.312862 m^3$$

donde m es la pendiente de la recta que pasa por el punto deromaticidad y el del iluminante (en nuestro caso el iluminante C), es decir:

$$m = \frac{y - y_w}{x - x_w}$$

$$\text{con } x_w = 0.310115 \quad y_w = 0.316312$$

La pureza de excitación se calcula determinando la distancia relativa entre el punto P que representa el color del vino examinado, y el punto S, que corresponde al lugar del espectro, al punto O, que representa al iluminante.

Se expresa la pureza, en porcentaje, por la relación:

$$100 \frac{\text{Distancia del punto P al punto O}}{\text{Distancia del punto O al punto S}} \quad [2]$$

En los cálculos se han utilizado el observador patrón CIE 1931 y el iluminante patrón C, de acuerdo con la legislación vigente (2) sobre análisis de vinos.

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Comparación de triestímulos

Lo primero que se observa es que los espectros de transmitancias de cada vino que se obtienen a distintos espesores son completamente diferentes, como era de esperar. En la Figura 1 podemos observar los espectros obtenidos a 1, 0.5 y 0.2 cm y en ella se aprecia el mayor incremento relativo de la transmitancia del vino en la zona de los azules, al disminuir el espesor de la cubeta.

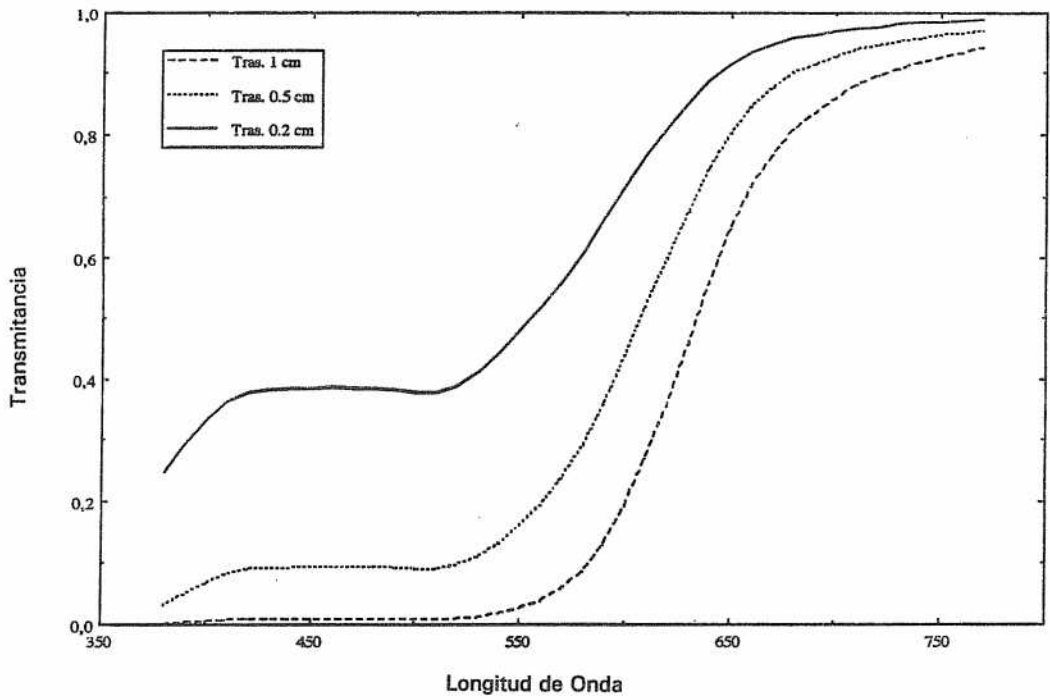


Fig. 1.— Espectros de transmitancias de un vino medido en cubetas de 1, 0.5, 0.2 cm de espesor óptico.

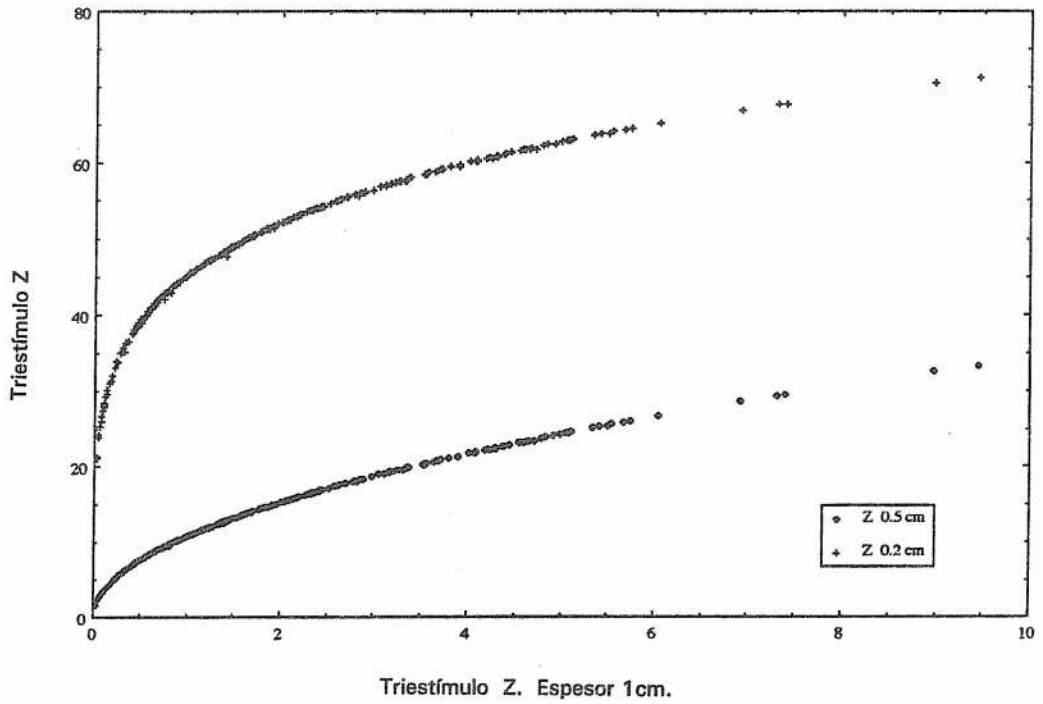


Fig. 2.— Triestímulo Z frente a Triestímulo Z medido a 1 cm de espesor.

Al estudiar los valores triestímulos, se encuentran relaciones entre ellos al variar el espesor de la cubeta. En la Figura 2 se representan los valores triestímulos Z para 0.2 y 0.5 cm de espesor frente a los valores para 1 cm. Estadísticamente pueden ajustarse, con un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de 1.000, las funciones

$$Z_{0.5} = 10.789 Z_1^{0.50468}$$

$$Z_{0.2} = 45.266 Z_1^{0.20301}$$

Donde  $Z_1$  corresponde al triestímulo Z referido a 1 cm,  $Z_{0.2}$  a 2cm y  $Z_{0.5}$  a 0.5 cm.

Es de destacar que el exponente coincide aproximadamente con el espesor óptico de la cubeta expresado en centímetros tal y como podía intuirse de la relación [1].

Si repetimos estos cálculos para los triestímulos X e Y, ajustando a un exponente igual al cociente entre los espesores ópticos a los que están calculados, e imponiendo el paso por el origen, se obtienen las funciones siguientes para los valores correspondientes a espesores de 0.2 cm, con el coeficiente de correlación que se indica:

$$X_{0.2} = 34.744 X_1^{0.2} \quad R^2 = 0.838$$

$$Y_{0.2} = 34.656 Y_1^{0.2} \quad R^2 = 0.813$$

Para espesores de 0.5 cm

$$X_{0.5} = 8.496 X_1^{0.5} \quad R^2 = 0.941$$

$$Y_{0.5} = 8.345 Y_1^{0.5} \quad R^2 = 0.924$$

Donde, al igual que se ha explicado para el triestímulo Z, el subíndice corresponde al espesor óptico de cubeta expresado en centímetros.

De la misma manera, encontramos las relaciones siguientes entre los triestímulos calculados para 0.2 y 0.5 cm

$$X_{0.2} = 14.867 X_{0.5}^{0.4} \quad R^2 = 0.965$$

$$Y_{0.2} = 15.042 Y_{0.5}^{0.4} \quad R^2 = 0.969$$

$$Z_{0.2} = 17.495 Z_{0.5}^{0.4} \quad R^2 = 1.000$$

La diferencia que se observa entre los valores de los coeficientes para las relaciones entre los triestímulos indica que la variación del espectro no es equivalente a añadir más luz blanca, y por lo tanto supondrá variaciones de tono y saturación como se comprueba más adelante.

Otro resultado que podemos destacar, y que para espesores de 1 cm había sido detectado en anteriores trabajos (7), es la gran relación que existe entre los

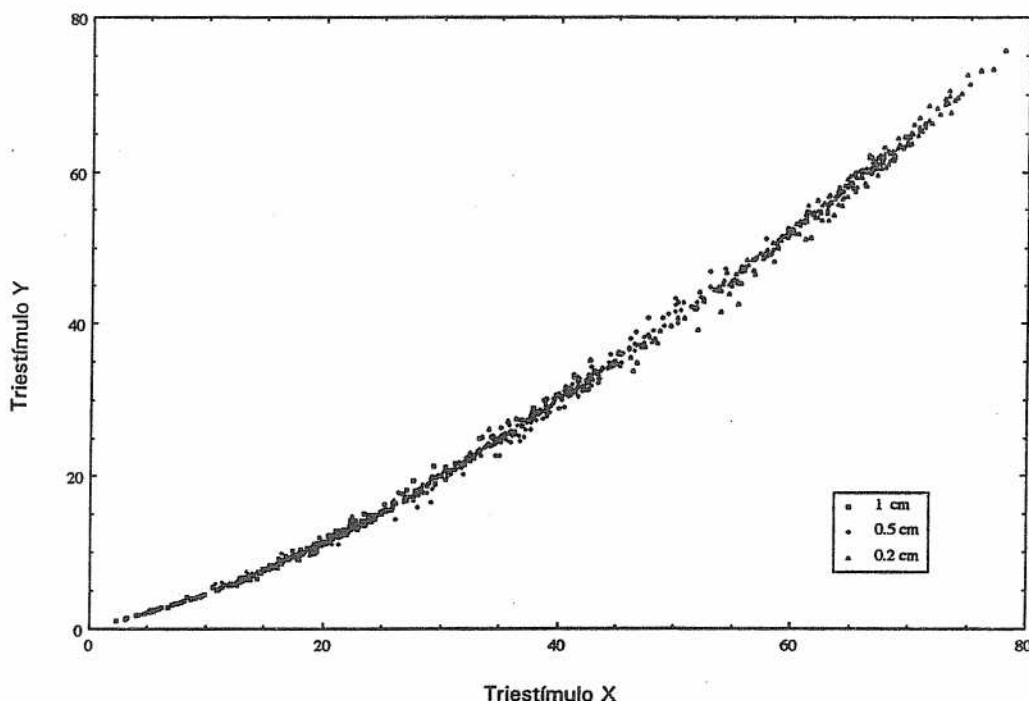


Fig. 3.- Triestímulo Y frente a Triestímulo X para todos los vinos medidos a los diferentes espesores de cubeta.

triestímulos X e Y, independientemente del espesor de cubeta que se utilice, como se puede apreciar en la Figura 3, siendo la ecuación de ajuste resultante:

$$Y = 0.005 X^2 + 0.578 X - 2.109$$

$$R^2 = 0.999$$

### 3.2. Comparación de coordenadas. Sistema CIExy

Una representación de los colores que se obtienen con los distintos espesores para los vinos tintos utilizados, puede observarse en la Figura 4. La posición que ocupan los vinos, en este diagrama xy, es completamente distinta para los tres espesores, a la vez que podemos apreciar una mayor dispersión de los puntos a medida que aumenta el espesor de la cubeta.

Esta mayor dispersión se pone de manifiesto si se calcula el intervalo de valores para las coordenadas x e y mediante la diferencia entre el máximo valor de la coordenada y el mínimo. Los resultados que se obtienen son:

$\Delta x_1 = 0.215$	$\Delta y_1 = 0.112$
$\Delta x_{0.5} = 0.207$	$\Delta y_{0.5} = 0.102$
$\Delta x_{0.2} = 0.092$	$\Delta y_{0.2} = 0.066$

También se puede apreciar que el intervalo para las coordenadas medidas con espesor de 0.5 cm y de 1 cm son prácticamente iguales, pero no ocurre lo mismo con las coordenadas medidas con 0.2 cm de espesor.

La comparación de las coordenadas entre sí se presenta en la Figura 5, donde podemos observar los valores de la coordenada x obtenida a los espesores de 0.2 y 0.5 cm considerados frente a los de la coordenada x obtenida con 1 cm de espesor. Se aprecia una tendencia a una curva de segundo grado para la coordenada x de los dos espesores, y se obtiene un coeficiente de correlación en torno a 0.9 en ambos casos.

No ocurre lo mismo sin embargo con la coordenada y como podemos apreciar en la Figura 6. Para los vinos que tienen una coordenada y más pequeña (vinos, en general, de más de tres años de edad) podemos observar que las variaciones que se producen entre las coordenadas obtenidas a 0.2 y 0.5 cm con la obtenida a 1 cm son pequeñas, mientras que para los vinos con coordenada y mayor (vinos jóvenes) aumentan estas variaciones.

En la Figura 7, donde se representan las longitudes de onda dominantes para espesores ópticos de 0.2 y 0.5 cm frente a las obtenidas a 1 cm, puede observarse que la longitud de onda dominante es prácticamente igual en los tres espesores para los vinos que tienen valores hasta los 620 nm, mientras que, a partir de este valor comienza

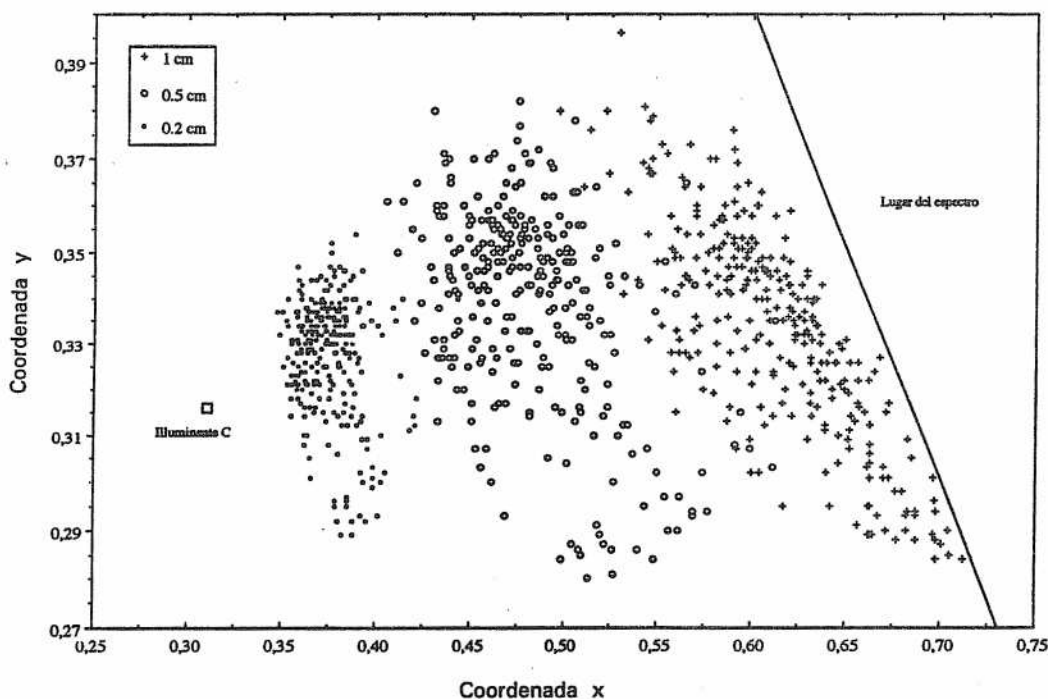


Fig. 4— Coordenada y frente a coordenada x para todos los vinos medidos a los diferentes espesores de cubeta.

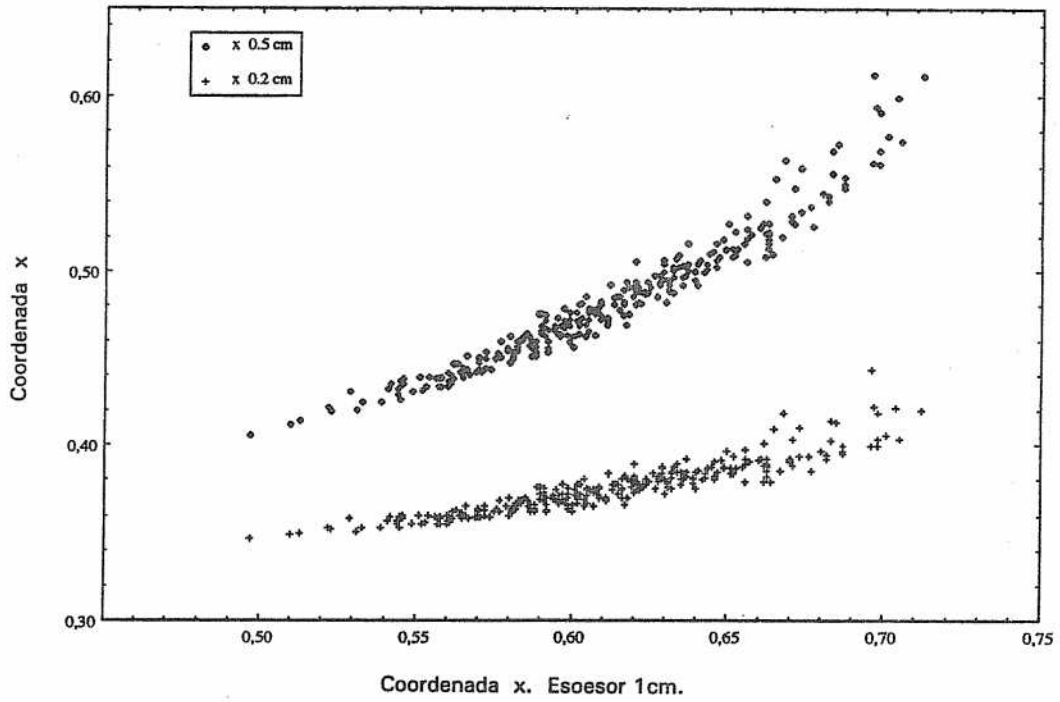


Fig. 5.— Coordenada x frente a Coordenada x medida a 1 cm de espesor.

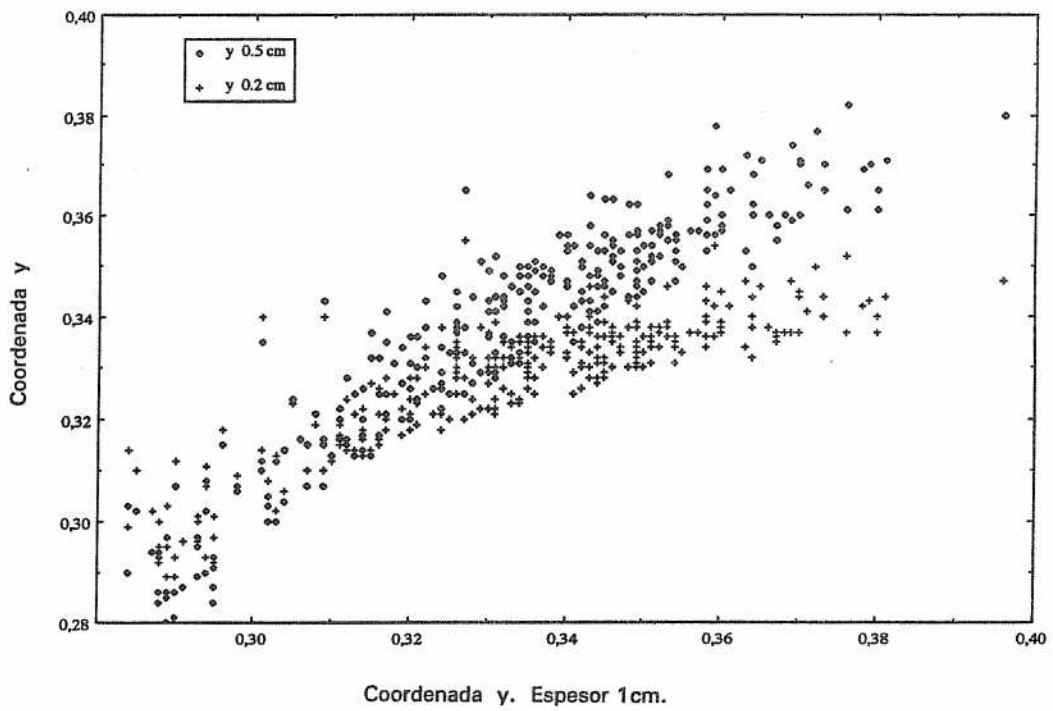


Fig. 6.— Coordenada y frente a Coordenada y medida a 1 cm de espesor.

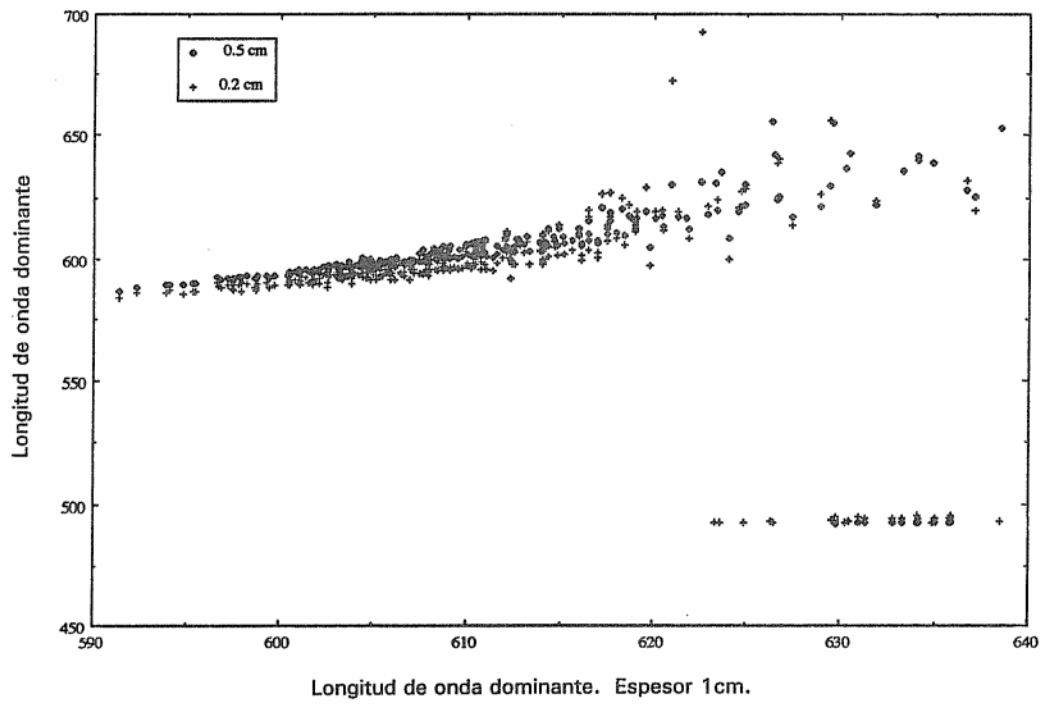


Fig. 7.- Longitud de onda dominante frente a Longitud de onda dominante medida a 1 cm de espesor.

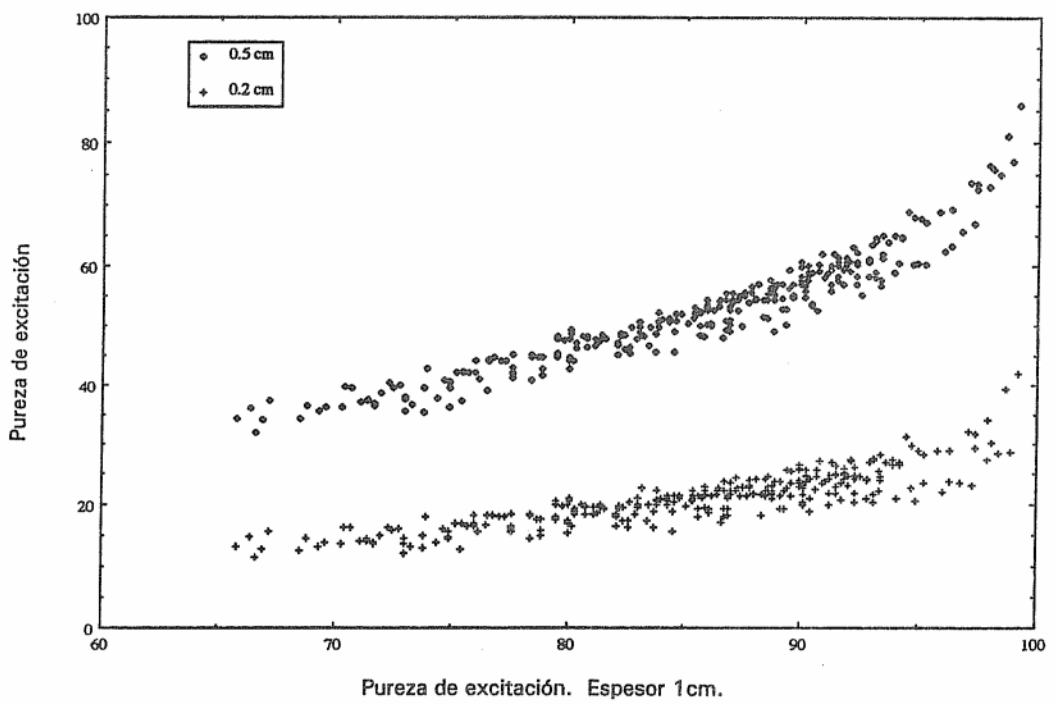


Fig. 8.- Pureza de excitación frente a pureza de excitación medida a 1 cm de espesor.

una diferencia de valores notoria, llegando en algunos casos, correspondientes a vinos jóvenes, para el espesor de 0.2 cm, a longitudes de onda inferiores a 500 nm, lo que nos indica que corresponden al color complementario, colores púrpura, mientras que para un espesor de 1 cm son rojos oscuros.

La pureza de excitación se ha calculado, tras obtener el punto correspondiente al lugar del espectro, utilizando la expresión [2].

Se comprueba que los valores de la pureza descienden con el espesor de la cubeta, como era de esperar, y en la Figura 8, se muestran los valores correspondientes a la pureza obtenida para los espesores de 0.2 y 0.5 cm frente a las obtenidas para 1 cm de espesor óptico. Puede apreciarse una relación casi lineal en ambos casos excepto para los vinos con mayor pureza.

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha podido comprobar, que debido a las diferencias entre los espectros de transmitancia de los vinos medidos a diferentes espesores, existen diferencias apreciables tanto entre los triestímulos como entre las coordenadas de color. Sin embargo, mientras que para los triestímulos se pueden encontrar relaciones funcionales para cada uno de ellos que se corresponden con la expresión que nos da la transformación de las transmitancias, no se encuentran las mismas relaciones para las coordenadas de color  $x$  e  $y$ . Así, mientras que para las coordenadas  $x$  se encuentra una ecuación de segundo grado, para la coordenada  $y$  no se encuentra relación alguna.

Por otra parte, se comprueba que existe una gran correlación de segundo grado entre los triestímulos  $X$  e  $Y$  para todas las medidas de los vinos realizadas a los diferentes espesores.

La longitud de onda dominante presenta pequeñas variaciones excepto en los vinos más oscuros, en los cuales con cubetas de menor espesor óptico, se aprecian mejor los matices violáceos que puede presentar el vino.

Por su parte, la pureza disminuye con una relación lineal al disminuir el espesor óptico de la cubeta que contiene el vino.

Como consecuencia de todo lo expuesto, parece recomendable utilizar cubetas de 0.2 cm de espesor óptico para la determinación del color de los vinos tintos, ya que los resultados son similares en vinos menos oscuros, mientras que permiten apreciar mejor las tonalidades púrpuras en los oscuros, más de acuerdo con la percepción visual de su color.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado con una Ayuda a la Investigación concedida por el Instituto de Estudios Riojanos.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins. O.I.V. AO. 1-14 (1969).
2. BOE 14-10-1981. Orden de Presidencia de Gobierno de 17-9-1981. Pag. 24022.
3. Reglamento (CEE) nº 2676/90 de la Comisión de 17 de Septiembre de 1990 por el que se determinan los métodos de análisis comunitarios aplicables en el sector del vino. DO L 03.10.90 P.1.
4. BOE 22-7-77. Métodos de análisis de productos derivados de la uva 3(a). Color de los vinos (aplicable a tintos y rosados).
5. C.I.E. Colorimetry. 2nd Ed. Publication CIE nº 15.2 (1986).
6. F.J. HEREDIA MIRA y M. GUZMAN CHOZAS: "Proposición de una nueva fórmula para el cálculo de la longitud de onda dominante". Actas I Congreso Nacional de Color. Volumen I p. 48-50.
7. M.M. PEREZ: Tesis de Licenciatura. Universidad de Granada. 1989.

★ ★ ★