

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

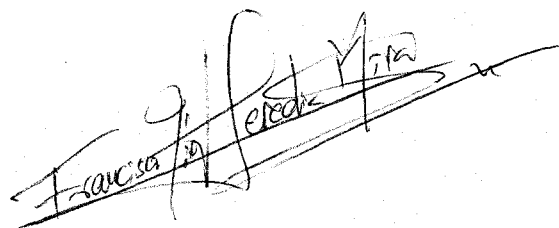
FACULTAD DE FARMACIA

CATEDRA DE BROMATOLOGIA, TOXICOLOGIA  
Y ANALISIS QUIMICO APLICADO

ESTUDIO CROMATICO DE VINOS TINTOS

Memoria presentada para aspirar al  
Grado de Licenciado en Farmacia  
por Francisco José Heredia Mira

Sevilla, 1986

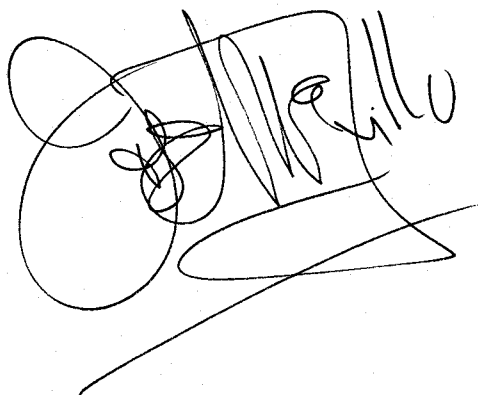


UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
FACULTAD DE FARMACIA  
BIBLIOTECA

JOSE MARIA TRILLO DE LEYVA, CATEDRATICO DIRECTOR  
DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA Y FISICO  
QUIMICA DE LA FACULTAD DE FARMACIA DE LA UNIVER-  
SIDAD DE SEVILLA.

CERTIFICO: Que la presente Memoria, titulada :  
ESTUDIO CROMATICO DE VINOS TINTOS, que presenta  
D. Francisco José Heredia Mira, ha sido llevada  
a cabo en la Cátedra de Bromatología, Toxicología  
y Análisis Químico Aplicado, bajo la dirección  
del Profesor Titular-Encargado de Cátedra de Nu-  
trición y Bromatología, Dr. D. Matías Guzmán  
Chozas, durante el tiempo exigido y reuniendo los  
requisitos necesarios para este tipo de trabajos.

Y para que conste, expido y firmo el pre-  
sente certificado en Sevilla, a veinte y cuatro  
de Junio de mil novecientos ochenta y seis

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. M. Trillo de Leyva'. The signature is stylized and somewhat illegible due to overlapping loops and flourishes. It is positioned below the text of the certificate.

MATIAS GUZMAN CHOZAS, PROFESOR TITULAR DE NUTRICION  
Y BROMATOLOGIA-ENCARGADO DE CATEDRA DE BROMATOLOGIA,  
TOXICOLOGIA Y ANALISIS QUIMICO APLICADO DE LA FACUL-  
TAD DE FARMACIA DE LA UNIVERSIDAD DE SEVILLA,

CERTIFICO: Que la presente Memoria, titulada :  
ESTUDIO CROMATICO DE VINOS TINTOS, que presenta  
el licenciado D. Francisco José Heredia Mira, ha  
sido realizada en esta Cátedra bajo mi dirección,  
reuniendo a mi juicio, los requisitos exigidos  
en este tipo de trabajos.

Y para que conste, firmo la presente cer-  
tificación en Sevilla, a veinte y cuatro de Junio  
de mil novecientos ochenta y seis.



M. Guzman

Deseo expresar mi más sincera gratitud:

Al Dr. D. José María Trillo de Leyva por darme la oportunidad de presentar esta Memoria.

Al Dr. D. Matías Guzmán Chozas, por su eficaz dirección, estímulo y apoyo demostrado a lo largo de la realización del trabajo.

A los Laboratorios "COVE, S.A." por su inestimable y desinteresada colaboración.

Al Dr. D. José Muñoz Pérez, del Dpto. de Estadística e Investigación Operativa de la Facultad de Matemáticas de la Universidad de Sevilla.

A mi compañero y amigo Salvador Grutzmancher Sáiz, con quien he compartido la ilusión de mis tareas investigadoras.

A todos mis compañeros de esta Cátedra, por su amistad y colaboración, así como a todos los que de una u otra forma han contribuido en la realización de esta Memoria.

A mis padres. Para María José

## I N D I C E

Objeto .....	1
<u>CAPITULO I . INTRODUCCION</u> .....	2
<u>CAPITULO II . METODOLOGIA</u> .....	23
II.1 DETERMINACION DE PARAMETROS RELACIONADOS CON EL COLOR .....	24
II.1.1 Título alcohométrico (método aero- métrico) .....	24
II.1.2 Acidez volátil .....	25
II.1.3 Acidez total .....	27
II.1.4 Anhídrido sulfuroso (método Ripper doble) .....	28
II.1.5 pH .....	29
II.1.6 Compuestos fenólicos totales .....	30
II.2 METODOS OFICIALES PARA LA DETERMINACION DEL COLOR .....	33
II.2.1 Método de Referencia .....	33
II.2.2 Método Rápido .....	36
II.3 SISTEMA COLORIMETRICO C.I.E. ....	37
II.3.1 Cálculo de Valores Tristímulos y Coordenadas de Cromaticidad .....	40
II.3.2 Escala Uniforme (UCS) 1960 .....	48
II.3.3 Espacio U*V*W* .....	48
II.3.4 Espacio CIELUV .....	50
II.3.5 Espacio CIELAB .....	54
<u>CAPITULO III . RESULTADOS Y DISCUSION</u> .....	59
III.1 DESCRIPCION Y PREPARACION DE LAS MUESTRAS .....	60
III.2 ESPECTROS DE ABSORCION .....	61
III.3 METODO DE REFERENCIA .....	72

III.4 METODO RAPIDO .....	82
III.5 SISTEMA COLORIMETRICO C.I.E. 1931 (x,y).	83
III.6 ESCALAS DE CROMATICIDAD UNIFORME UCS 1960 Y UCS 1976 .....	96
III.7 ESPACIO U*V*W* .....	103
III.8 ESPACIO CIELUV .....	109
III.9 ESPACIO CIELAB .....	110
III.10 CROMA, SATURACION, ANGULO DE MATIZ ....	123
III.11 DIFERENCIAS DE COLOR Y DIFERENCIAS DE MATIZ .....	127
III.12 CORRELACIONES .....	133
III.12.1 Consideraciones estadísticas globales .....	133
III.12.2 Correlaciones lineales .....	135
III.12.3 Correlaciones canónicas .....	141
<u>APENDICE</u> .....	152
<u>MATERIAL, APARATOS Y REACTIVOS</u> .....	163
<u>RESUMEN Y CONCLUSIONES FINALES</u> .....	165
<u>BIBLIOGRAFIA</u> .....	169

## Objeto

En esta Memoria, se pretende llevar a cabo un estudio original sobre las cualidades cromáticas de los vinos tintos que se elaboran en nuestro país, con una representación importante de tintos autóctonos de la región andaluza. Sobre la base de una completa revisión y actualización de los distintos sistemas o espacios coloreados, se intenta una comparación crítica del Método Oficial de caracterización del color en vinos tintos con las nuevas recomendaciones propuestas en Colorimetría.



CAPITULO I

INTRODUCCION

El color es una respuesta mental al estímulo que una radiación luminosa visible produce en la retina; se le considera como un concepto psicofísico, relacionado por un lado con la fisiología de la visión y por otro con el poder radiante espectral de una fuente luminosa.

No es, por tanto, una propiedad intrínseca del objeto que refleja o transmite la radiación luminosa, pues basta con cambiar la fuente para modificar el estímulo producido. Depende de la distribución espectral de la radiación incidente, de la capacidad del objeto para transformarla y de la fisiología del observador.

El estímulo cromático está, en realidad, compuesto por tres sensaciones bien diferenciadas, que dan al color su carácter tridimensional; éstas son:

- El matiz o tono, que es el atributo fundamental. Tradicionalmente definido como el que nos permite clasificar a los colores como rojizos, amarillentos, etc.,

o aquél que permite diferenciar un color respecto al gris del mismo brillo, denominado estímulo acromático. Es un atributo relacionado con las diferencias de absorbancia de la energía radiante a diferentes longitudes de onda ( $\lambda$ ).

- El brillo, o característica por la que un color puede clasificarse, en términos generales, como claro u oscuro. Más exactamente se puede definir como el atributo en virtud del cual los colores pueden considerarse equivalentes a alguno de los miembros de la escala de grises, entre el negro y el blanco. Es una medida relativa de la luz reflejada frente a la absorbida.
- La  saturación  o  pureza , que determina para cada matiz su grado de diferencia frente al gris del mismo brillo, y describe la reflexión a una determinada longitud de onda.

Se considera que el matiz es la medida cualitativa de la cromaticidad y la saturación la cuantitativa. El brillo no se considera partícipe de la característica cromática.

Las teorías sobre el color nacen, como tantos otros aspectos del conocimiento científico, en la Grecia clásica. Platón contempla la idea del color como un fuego interior que da origen a unos rayos visuales que se dirigen desde el ojo hacia el objeto. Epicuro, por su parte, propone todo lo contrario, y explica la visión de los colores como la entrada en el ojo de emanaciones procedentes del objeto, compuestas por diminutos corpúsculos coloreados (1). Aristóteles, en su obra "De Coloribus" (2), propone por primera vez algo tan importante como es el considerar el color como una propiedad de la luz; pero creía que dicha propiedad era atribuible a la "contaminación" de la luz por los objetos.

Se sucedieron otras teorías (Leonardo da Vinci, Descartes) pero hay que llegar hasta Newton (3,4) para encontrar las primeras conclusiones con base científica sobre las propiedades físicas del color y su carácter tridimensional. Un siglo después, Goethe (5) establece la dualidad psicofísica del color. Al parecer, Newton no estuvo interesado en elaborar una teoría concreta al respecto, por lo que hay que esperar hasta George Palmer (6), el cual en su "Teoría de los colores y la visión" (1777) exponía que todos los colores resultaban de la combinación de tan sólo tres de ellos, los primarios rojo, amarillo y azul; decía Palmer que "la superficie de la retina está compuesta por tres clases de fibras o membranas análogas a cada uno de los tres rayos primarios que son susceptibles de ser estimuladas por ellos". Aunque al parecer estos trabajos fueron publicados en su época, no se reconocieron hasta que en 1956 los redescubre Gordon Walls (6).

Sin embargo el origen de la teoría tricromática de la luz se atribuye tradicionalmente a Young (7) quien en 1801 la expone ante la "Royal Society". Supone la existencia de tres colores principales, rojo, amarillo y azul, y afirma que "es casi imposible concébir que cada punto sensitivo de la retina esté compuesto por un número infinito de partículas capaces de vibrar en perfecto unísono con cada posible ondulación, por lo que hay que suponer un número limitado de las mismas sensible a los tres colores principales, capaces de ponerse en movimiento en mayor o menor concordancia según las diferentes ondulaciones. Cada filamento sensitivo del nervio óptico consiste en tres porciones, una para cada color". Como otros muchos científicos, Young no estableció la diferencia fundamental entre las mezclas de luces y las de pigmentos.

La teoría tricromática de la luz sería posteriormente revisada, en 1852, por H. L. von Helmholtz (8). Consideró el espectro constituido fundamentalmente por cinco colores: rojo (R), amarillo (Y), verde (G), azul (B) y violeta (V). Explicó el color percibido cuando se mezclaba un pigmento amarillo y otro azul.

La diferencia fundamental entre el tratamiento de luces y de pigmentos es que mientras en éstos se trata de una "mezcla sustractiva del color", en aquéllas lo que se da es una "mezcla aditiva del color".

Dos autores completarían las bases de la teoría tricromática. Grassmann (9) dedujo que las luces del mismo color, pero de diferente composición espectral, se comportaban de forma idéntica en mezclas, lo que conduce a la consideración de las Ecuaciones de Igualación de Color ("matching"), con estructura algebraica. Son las bases de la Colorimetría moderna y fueron cuantificadas por Maxwell (10,11): para igualar cualquier color basta con la determinación de las cantidades de tres luces primarias estandarizadas, con lo que ya se hace innecesario el concurso del ojo humano. Algunos (12) prefieren atribuir conjuntamente la Teoría Tricromática a tres autores: Young, Helmholtz y Maxwell.

Prácticamente todos los métodos colorimétricos se basan en esta teoría y son canalizados por la "Commission Internationale de l'Eclairage", C.I.E. ("Comisión Internacional de la Iluminación"), que tiene su origen en la "Commission Internationale de Photometrie", de principios de siglo. Este organismo internacional es el encargado de recoger, evaluar y recomendar los diferentes avances realizados en Colorimetría.

Las diferentes interpretaciones de las teorías, en sus aspectos prácticos, se tratarán más adelante.

Amerine y Roesler (13) estiman que la apreciación del color es una respuesta aprendida y altamente subjetiva. El análisis sensorial ha sido, durante mucho tiempo, el mejor método de referencia en la apreciación del color en alimentos. Ningún método físico de los tradicionalmente usados ha sido capaz de igualar la precisión obtenida por los expertos en la determinación de parámetros cromáticos como "diferencia de color". El ojo humano es

altamente sensible a dichas diferencias, aunque no por ello menos subjetivo. Sencillamente, se trata de una cuestión de aprendizaje en la que el individuo asocia el color de una muestra con el de un patrón previamente conocido.

La evolución del análisis sensorial ha tendido a la objetividad, en la medida de lo posible. No es difícil encontrar entre los expertos personas que llegan a captar en conjunto algo tan difícil para profanos como el carácter tridimensional del color, y hablar así de colores "saturados" en mayor o menor grado, independientemente del matiz y la luminosidad. El ojo es capaz, según Lyle (1977) (14), de definir el color rojo de la carne con mayor exactitud que muchos de los procedimientos experimentales. La expresión del color en base a estímulos aprendidos y su propia exactitud están relacionados, por ejemplo, con la sensibilidad de la visión a cambios de iluminación. Así, la capacidad de adaptación de la fisiología visual permite una compensación relativa de las condiciones de baja iluminación, en el análisis de diferencias de color. Sin embargo, resulta más difícil la discriminación bajo los efectos falsos o engañosos de lámparas fluorescentes o de arco de mercurio. Se hace imprescindible, por tanto, la estandarización de los iluminantes.

Las principales limitaciones del análisis sensorial frente al análisis discriminante por medidas físicas son las condiciones de observación, difícilmente estandarizables si se tiene en cuenta el grado de influencia psicológica que afecta al color. Esto da lugar a diferentes sensibilidades en las variadas circunstancias en que se produce la observación. Por otra parte no hay que olvidar que cerca de un 8% de la población masculina y un 4% de la femenina presenta, en mayor o menor grado, ceguera al color.

La psicología de la visión (15) no sólo afecta a la percepción visual de un alimento, influenciada por los condicionamientos psíquicos o emotivos del observador, sino que llega a más, produciendo una relación a la inversa; es decir, un determinado matiz

en el vino, por ejemplo, puede sin duda condicionar su sabor. Estudios realizados por Maga en 1974 (16) demuestran que las tonalidades verdes aumentan la sensibilidad al dulzor, mientras que las amarillas la disminuyen, y las rojas no la afectan; o que el amarillo y el verde hacen disminuir la sensación de rancidez, y el rojo decrece la sensibilidad a los sabores amargos.

La excesiva subjetividad del análisis sensorial en contraposición con la extraordinaria precisión alcanzada han llevado a una nomenclatura no exenta de belleza descriptiva, pero sumamente complicada para la reproducibilidad de resultados. Parece necesaria, pues, una nomenclatura paralela más racional y objetiva que permita distinguir en su justa medida términos como "escarlata", "escarlata brillante", "escarlata encendido", "escarlata rubí brillante", "escarlata límpido", "escarlata rubí", "tono escarlata", etc. (17).

La Colorimetría (18) es la rama de la Ciencia que estudia la especificación numérica del color de un estímulo visual definido físicamente, de manera que:

- estímulos con la misma especificación, y bajo las mismas condiciones de observación, aparecen iguales para un observador con visión normal de los colores; es decir, que existe una perfecta igualación ("color-match")
- estímulos que parecen iguales poseen la misma especificación
- los números que comprende la especificación son funciones continuas de los parámetros físicos que definen la distribución de energía radiante espectral del estímulo

Toda la metodología que emana de la teoría tricromática se basa en la especificación de estímulos para evocar o igualar el color en cuestión. Pueden destacarse dos grupos diferenciados de

análisis: los monocromáticos y los tricromáticos (19).

En los monocromáticos la diferencia de color se realiza en base a las tres coordenadas psicofísicas del mismo, correlacionadas con las psicológicas:

Luminosidad  $\longleftrightarrow$  Brillo  
 Longitud de onda dominante  $\leftrightarrow$  Matiz o tono  
 Croma  $\longleftrightarrow$  Saturación o pureza

Los métodos tricromáticos, mucho más avanzados, especifican el color como la mezcla aditiva de tres componentes denominados ESTIMULOS PRIMARIOS, cuya base se encuentra en la "Generalización Tricromática" (18) o conjunto de leyes experimentales de igualación de color. Se trata de leyes sencillas de simetría, transitividad, proporcionalidad y aditividad, como las de cualquier suma algebraica de componentes.

De entre los sistemas colorimétricos propuestos con aplicación práctica, dos han venido utilizándose tradicionalmente por la industria: el sistema Lovibond y el de Munsell.

El sistema Lovibond (20-22) y sus modificaciones posteriores (23) ha sido utilizado durante mucho tiempo por su sencillez y comodidad. Como todos los métodos de comparación con patrones materiales, presenta inconvenientes, entre ellos la falta de flexibilidad y universalidad de dichos patrones, así como todos los errores propios de la evaluación visual del color. Se basa en la igualación del color de la muestra con el de tres grupos de vidrios coloreados (amarillos, azules y rojos) o sus mezclas, clasificados en una escala convencional.

El Espacio de Color de Munsell (24-27) define cada color por sus tres atributos: matiz, intensidad (luminosidad) y saturación o croma (Fig. 1). Los expresa mediante una notación, donde se refleja la magnitud de cada uno en una escala subjetiva definida. En dicha escala:



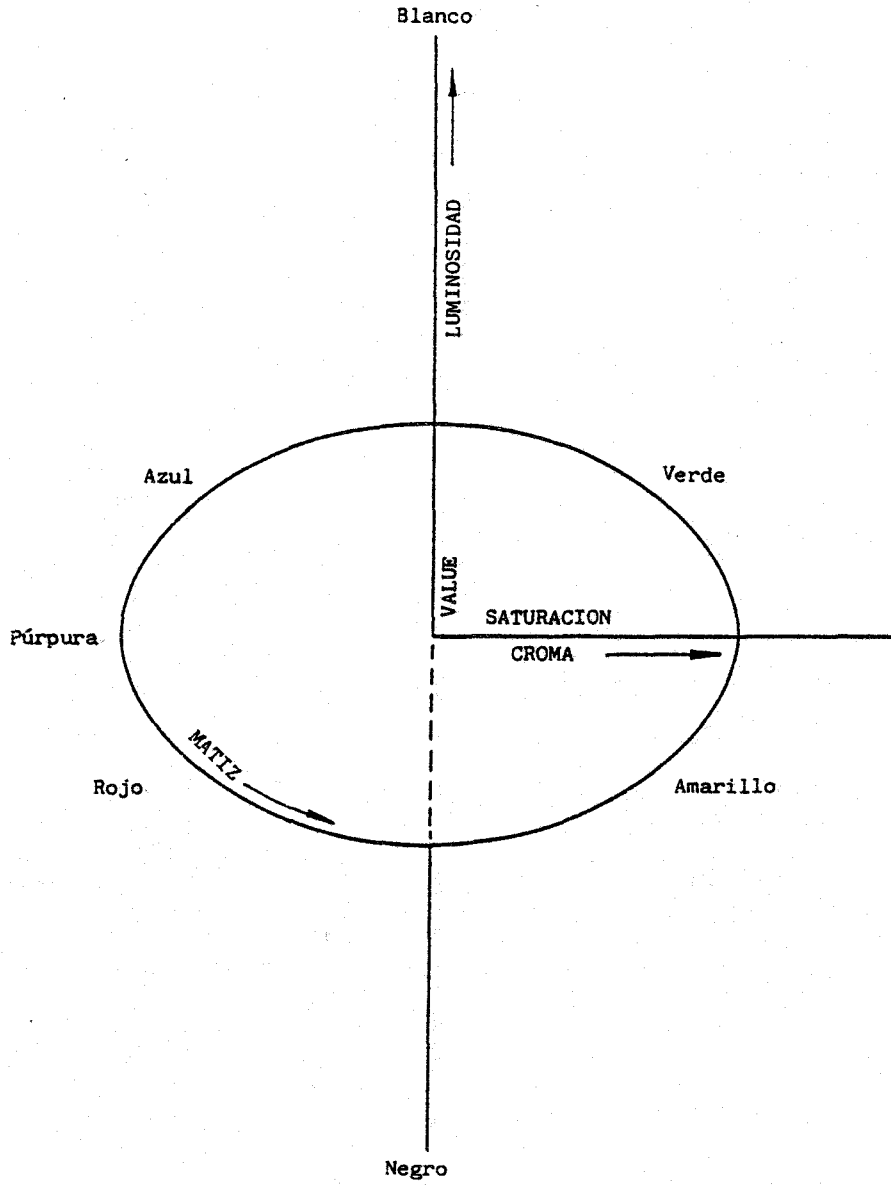


Figura 1 .- Espacio de color de Munsell.

- el matiz, a través del perímetro del círculo, se expresa como la proporción de uno de los diez matices considerados: cinco de referencia (rojo, R; amarillo, Y; verde, G; azul, B; y púrpura, P) y los cinco intermedios correspondientes, acompañados de un número que expresa su grado, de 1 a 10
- la intensidad, a lo largo del eje vertical, viene definida en una escala arbitraria, de 0 a 10 (donde 0 corresponde al negro, y 10 al blanco)
- la saturación, en sentido radial, se expresa asimismo en escala de 0 a 10.

Aunque estos sistemas se han utilizado y utilizan actualmente de forma rutinaria en la industria, un enfoque más científico necesita la consideración del espacio tristímulo y las coordenadas de cromaticidad. Esto nos permite profundizar en la investigación de los sistemas coloreados.

El espacio tristímulo es el espacio tridimensional donde cada estímulo coloreado (Q) está representado por un vector, expresión de las cantidades proporcionales de cada uno de los estímulos primarios Rojo (R), Verde (G) y Azul (B).

Estos estímulos coloreados vienen definidos por la distribución espectral de su energía radiante (Fig. 2) cuya expresión es:

$$\{ \rho_{R\lambda} d\lambda \}_R , \text{ para el estímulo coloreado ROJO}$$

$$\{ \gamma_{G\lambda} d\lambda \}_G , \text{ para el estímulo coloreado VERDE}$$

$$\{ \sigma_{B\lambda} d\lambda \}_B , \text{ para el estímulo coloreado AZUL}$$

$$\{ E_{\lambda} d\lambda \}_Q , \text{ para un estímulo coloreado cualquiera } Q$$

Las cantidades de R, G y B que producen la igualdad de

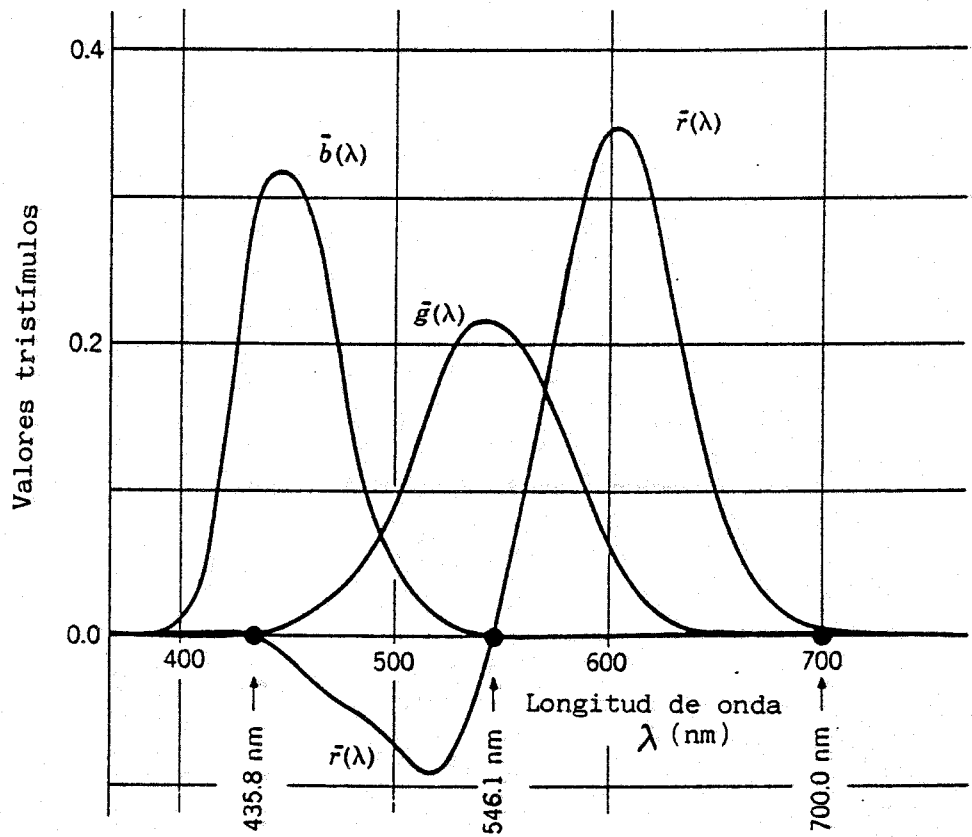


Figura 2 .- Distribución espectral de la energía radiante de los estímulos coloreados primarios rojo (R), verde (G) y azul (B).

un determinado color son sus valores tristímulos (R, G y B), con lo que:

$$\underline{Q} = R_Q \underline{R} + G_Q \underline{G} + B_Q \underline{B}$$

La representación vectorial del color no resulta práctica. Por ello se prefiere un tratamiento bidimensional del mismo, basado en la definición de las denominadas coordenadas de cromaticidad (r, g, b):

$$r = \frac{R}{R + G + B} ; \quad g = \frac{G}{R + G + B} ; \quad b = \frac{B}{R + G + B}$$

$$r + g + b = 1$$

representadas en el llamado triángulo de color de Maxwell (Fig. 3).

La representación de dos de las coordenadas de cromaticidad (r, g) resulta suficiente para la definición práctica de cualquier color. Así se establece el Diagrama de Cromaticidad - (r,g), tal como se muestra en Fig. 4.

El sistema coloreado tristímulo sería profundamente transformado por la C.I.E. en 1931. Basándose en los trabajos de Guild (28) y Wright (29) establece nuevos estímulos coloreados primarios no espectrales (X, Y, Z), es decir, no igualables con ningún estímulo visible. Estos estímulos definen las coordenadas de cromaticidad x, y, z, y el Diagrama de Cromaticidad - (x,y) (Fig. 5), que ya no presenta valores negativos, como sucedía con su análogo RGB. El desarrollo de las recomendaciones de la C.I.E. será tratado a lo largo de los siguientes capítulos.

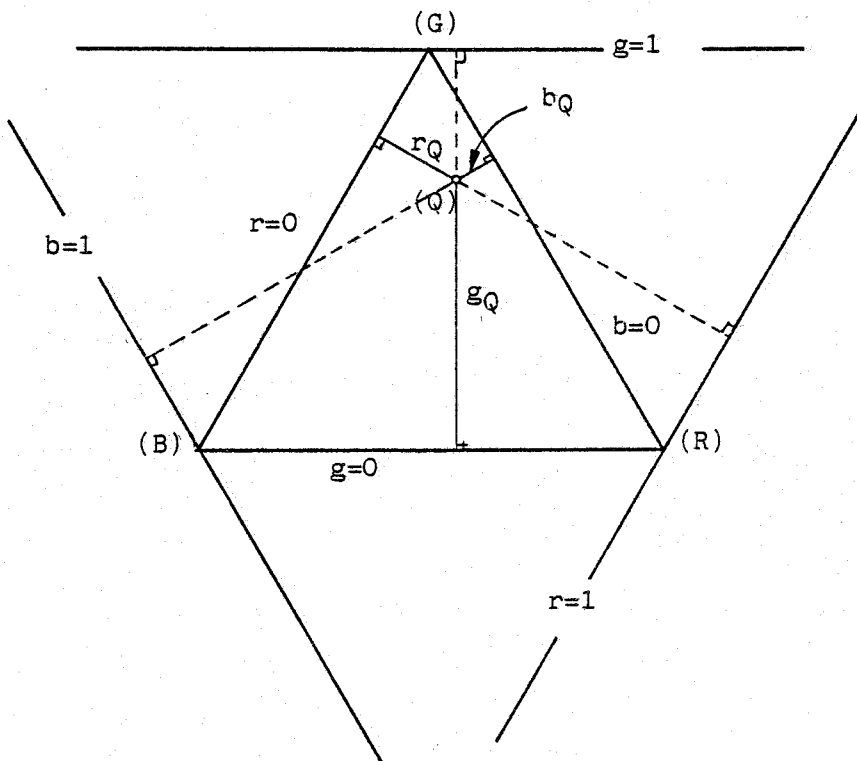


Figura 3 .- Triángulo de color de Maxwell.

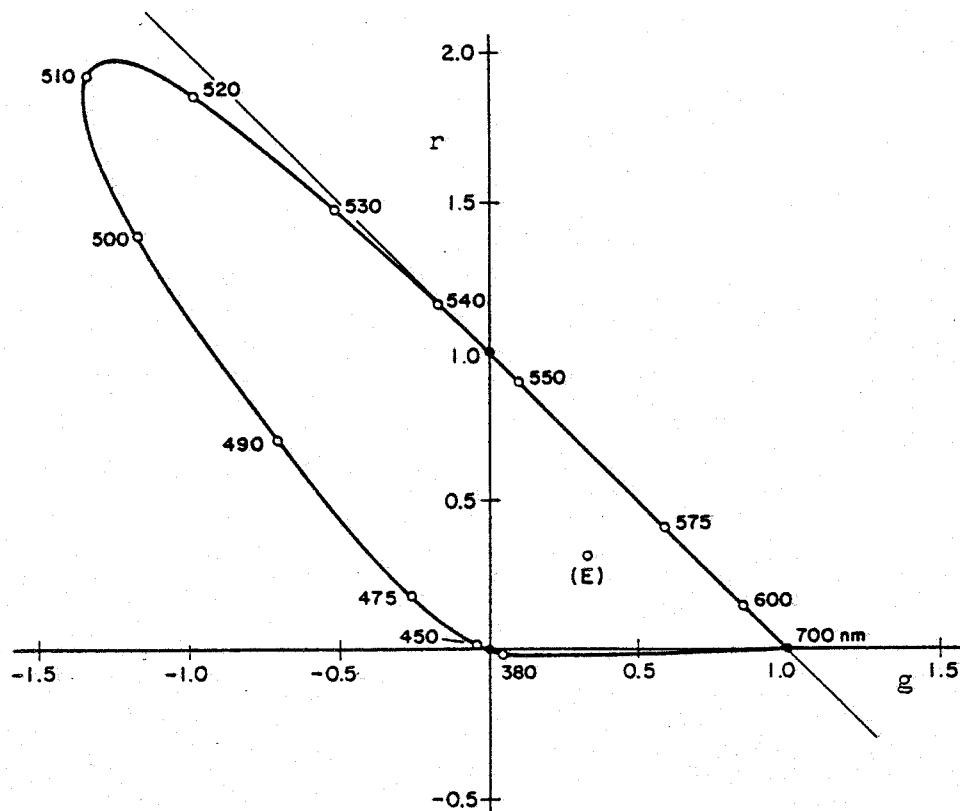


Figura 4 .- Diagrama de Cromaticidad - (r,g).

E, en el centro del diagrama, representa estímulos de igual energía (  $r=1/3$  ,  $g=1/3$  ).

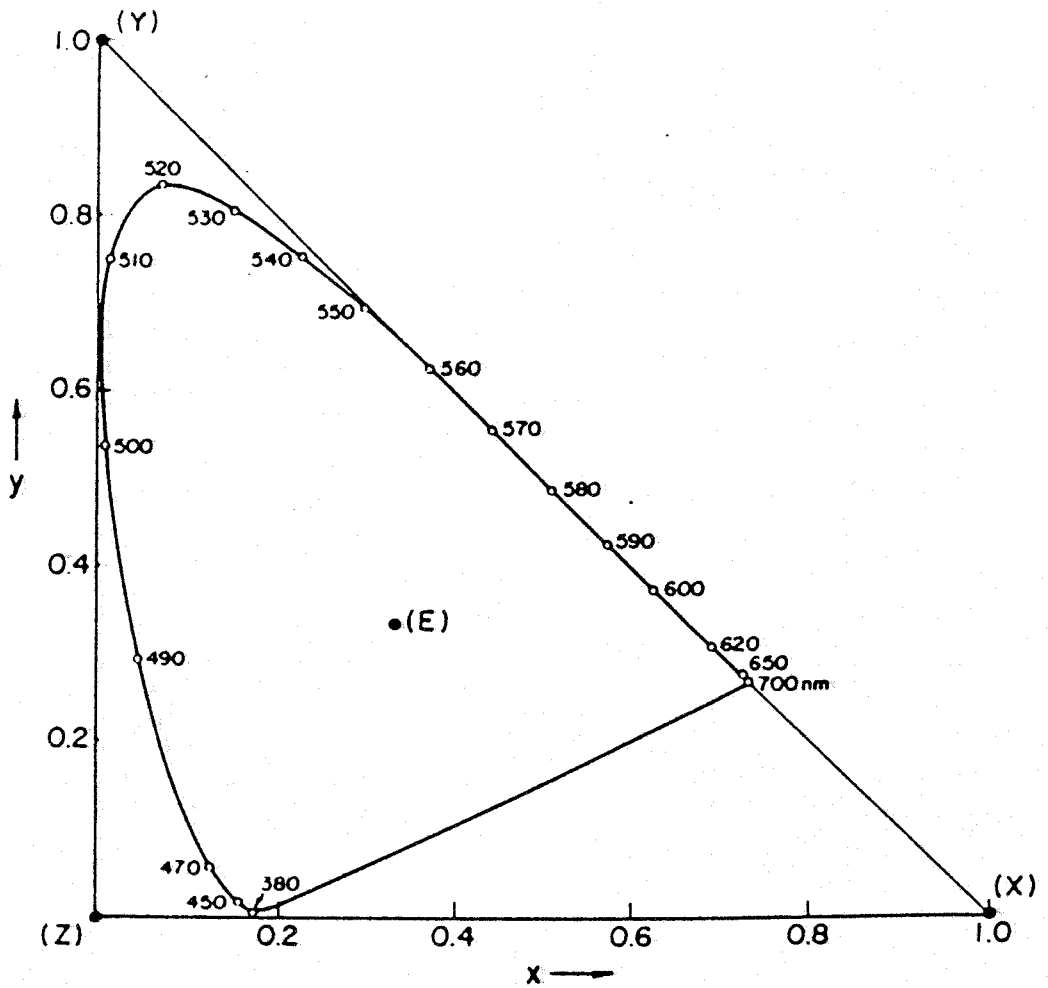


Figura 5 .- Diagrama de Cromaticidad CIE 1931  
 - (x,y). E representa estímulos de igual ener-  
 gía (  $x=1/3$  ,  $y=1/3$  ).

## EVOLUCION DEL ANALISIS CROMATICO EN VINOS

Aunque previamente existían métodos como el del "Vino-colorímetro de Salleron" o el "Cromatómetro de M. Andreu", no es hasta 1930, en que se propone el método de determinación de color frente a estándar por L. Roos (30), cuando el análisis cromático del vino adquiere entidad propia entre los factores determinantes de su calidad. Dicho método propone la comparación del vino tinto o rosado con una disolución patrón referencial propuesta por M. Hugues, de  $KMnO_4$  y  $K_2Cr_2O_7$ . Deducer algunas relaciones entre los resultados obtenidos y la calidad del vino. Este procedimiento fue completado posteriormente (31), con lo que se pudo extraer incluso de las propiedades cromáticas conclusiones sobre el origen geográfico de los vinos.

Como método usual, el propuesto por Roos se mantiene a lo largo de algunos años aunque, paralelamente, van surgiendo otros, precursores de los actuales, ya basados en técnicas colorimétricas o fotométricas. Así, en 1933 se realizan los primeros estudios (32) de las curvas de absorción, o "curvas de color", tomando como referencia las de un colorante patrón (Rojo Burdeos). Se propone la célula fotoeléctrica como "discriminador objetivo" en sustitución del ojo humano, y se define el ROB\* como unidad de color, clasificándose los vinos en función de esta unidad (33):

Tintos: 50 - 115 ROB

Rosados: 15 - 50 ROB

"Teinturiers": 115 - 600 ROB

A partir de aquí, surgen nuevas aplicaciones del estudio espectral del vino (34-36) y se proponen nuevas disoluciones patrón (37,38). De estos estudios se deducen conclusiones importantes. Entre ellas destacan el establecimiento del máximo de absorbancia (A) (Fig. 6) para vinos tintos, alrededor de 520 nm.; la

---

\* Fauré y Pallu definen el ROB por la relación  $ROB = K \cdot D$ ; donde  $K$  es una constante y  $D$  la densidad óptica para una longitud de onda determinada (generalmente 460 nm)



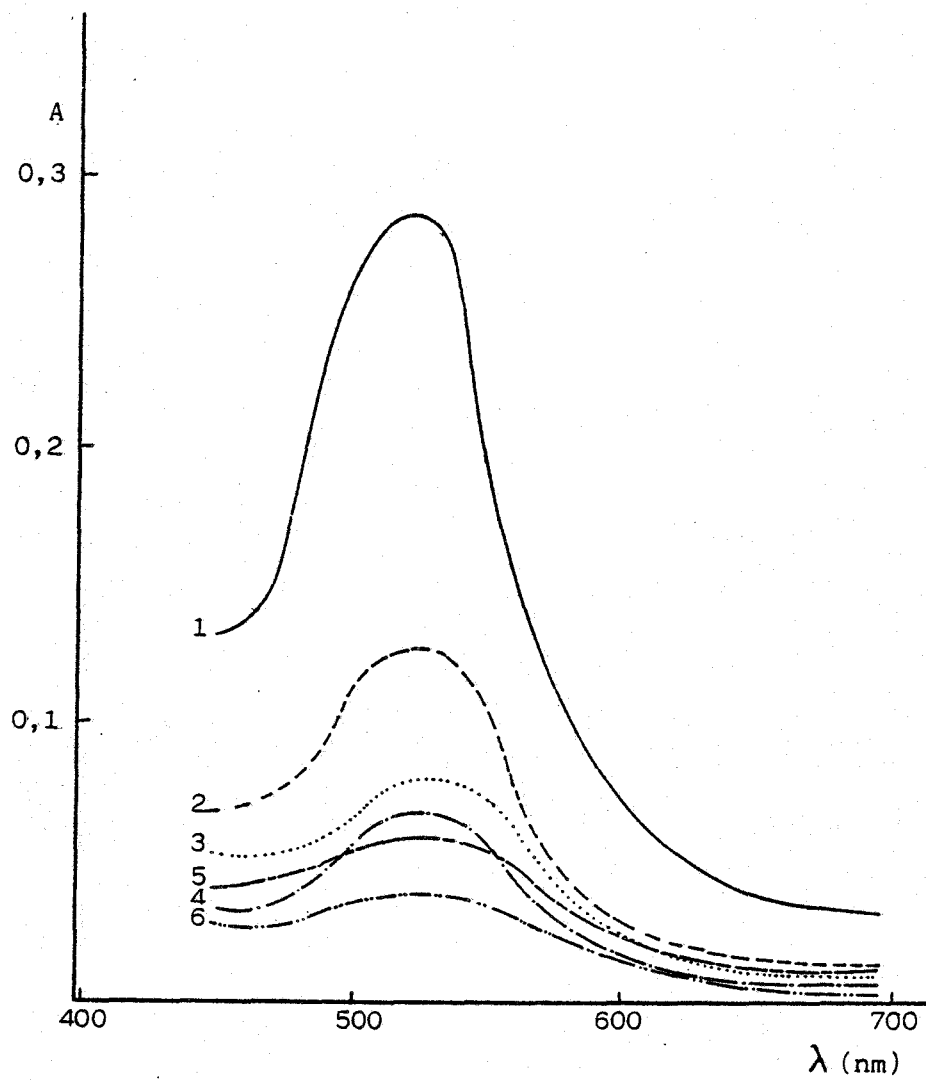


Figura 6 .- Primeros espectros de absorción de vinos tintos, realizados por Boutaric et al. (35).  
 1.- Oberlin; 2.- Gamay-Teinturier; 3.- Gamay-Beaujolais; 4.- Côtes-du-Rhône; 5.- Hermitage; 6.- Pinot de Bourgogne.

relación  $A_{480} / A_{640}$ , bastante significativa en la caracterización del color del vino; la determinación del llamado "color de fondo" frente a  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $A_{525}^{\text{vino}} \times 55 / A_{525}^{\text{patrón}}$ , o la evidencia de que la  $\lambda_{\text{máx}}$  en vinos tintos es superior a la de vinos rosados (39).

Todavía, haciendo uso de aparatos sencillos, como el de Salleron (40), se distinguen en el vino conceptos que, posteriormente, estarán totalmente definidos en la teoría tricromática, como son los de "brilliance" (limpidez) y "brightness" (brillo).

Los métodos colorimétricos clásicos aplicados al análisis de vinos adolecían de un grave defecto: la comparación de las muestras frente a un patrón no permitía la definición objetiva de un color como propiedad física inherente al vino. En definitiva, el color así expresado sólo daba una información orientativa en cuanto a la característica cromática del vino. Por supuesto, no podían competir aún con las apreciaciones sensoriales de los expertos catadores que podían definir el color con una matización superior.

Todo esto lleva a los científicos a considerar la posibilidad de aplicación de los principios de la teoría tricromática de Young y Helmholtz (6,8), y más concretamente las entonces recientes Recomendaciones de la C.I.E. (41) como métodos objetivos de tipificación del color de un vino.

Las primeras aplicaciones prácticas no se producen hasta los años cincuenta. Diversos autores (42,43) comienzan a recomendar algunos de los métodos ya existentes sobre análisis tricromático. Se basaban en la medida de la absorbancia a lo largo del espectro visible, en intervalos más o menos anchos de longitud de onda. Esta metodología se contraponía a la que propugnaba medidas de absorbancia a longitudes de onda concretas, tales como 430 nm (para vinos blancos) ó 520 nm (para vinos tintos) y que por sí

sola no se correlacionaba satisfactoriamente con el análisis sensorial (método tradicional de referencia). Todo esto conducía a errores significativos en la definición del color del vino.

Uno de los primeros métodos (44) dividía el espectro visible en cuatro zonas, representadas por filtros característicos (azul, 420-490 nm; verde, 530-550 nm; amarillo, 570-620 nm y rojo, 675-750 nm); se medía el porcentaje de Transmitancia (%T) para cada uno; se proponía un "Índice de Color", tomando como referencia la absorción luminosa a 538 nm.

Aunque ensayos con paneles de expertos (45) demostraron la eficacia de estos métodos, la investigación no avanzaría mucho más. El método de las ordenadas ponderadas de Hardy (46,47) para la obtención de los parámetros cromáticos, en el que se obtienen las absorbancias para una serie de longitudes de onda del espectro visible, en intervalos regulares, no se llegaba a aplicar. El estudio del color del vino se desvió hacia la determinación de las longitudes de onda más significativas, y la definición de parámetros cromáticos a partir de éstas (48). Se llegó a establecer (49) que la absorción luminosa más característica en el vino se producía a 420 y 520 nm; a estas longitudes de onda presentan sus máximos de absorbancia las antocianinas y los taninos condensados presentes en el vino, respectivamente (50,51). Se puso de manifiesto la importancia de las relaciones

$$A_{420} / A_{520}$$

$$A_{420} + A_{520}$$

y se definen los valores máximos y mínimos para estas expresiones (52).

## RELACION ENTRE LOS PARAMETROS ANALITICOS Y EL COLOR

Aunque tradicionalmente se ha relacionado el color del vino con los compuestos fenólicos que forman parte de su composición (53-56), son muchos más los factores fisicoquímicos que pueden afectar sus características cromáticas. Entre ellos, de forma muy especial, la acidez (acidez total, acidez volátil y pH) y los niveles de anhídrido sulfuroso (libre y combinado), que a su vez ejercen notable influencia sobre la calidad del vino.

Es evidente que las sustancias fenólicas del vino tienen gran importancia en el color; hasta el punto de que se han propuesto diversos métodos para la determinación de compuestos polifenólicos, como las antocianidinas y los flavonoides, a partir de medidas de absorbancia directas en el vino (49). La composición y descripción de este tipo de sustancias está ampliamente tratada en la bibliografía (57-64).

Diversos autores (65) han puesto de manifiesto que el porcentaje de alcohol, o grado alcohólico, en el vino influye, aunque de forma indirecta, en el color, por la importancia fundamental que tiene en la extracción de las materias colorantes tras el proceso de la fermentación. Experiencias realizadas por Berg y Akiyoshi (66) demuestran que el color obtenido por almacenamiento de mostos fortalecidos (con adición de etanol) durante 24 h es más intenso que el que se obtiene en la fermentación de esos mismos mostos durante un período de 96 h.

Desde que en 1930 Casale (67) relaciona el pH con el color de uvas y vinos tintos, se han publicado algunos estudios (32,68,69) sobre la influencia de la acidez en la componente de luminosidad o brillo del color; y se ha puesto de manifiesto el desplazamiento batocrómico (hacia longitudes de onda superiores) que experimenta el máximo de absorción en el vino a valores altos de pH (35).

El anhídrido sulfuroso,  $\text{SO}_2$ , es un agente antiséptico añadido al vino ya sea en forma gaseosa o mediante compuestos que lo producen cuando se descomponen, como el metabisulfito potásico,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , ampliamente utilizado en la actualidad. El efecto que produce en el color del vino ha sido estudiado en algunas ocasiones pero sin llegar a conclusiones definitivas. Así, se pueden encontrar estudios que señalan la importancia del  $\text{SO}_2$  en la estabilidad del color (70) y otros, como los ya mencionados de Berg y Akiyoshi (66), donde se afirma que la estabilidad del color está en relación inversa con la cantidad de  $\text{SO}_2$  añadida antes de la fermentación. Donde sí parecen coincidir las investigaciones es en el efecto positivo que directamente produce esta sustancia sobre las características cromáticas, debido a su influencia en la formación de antocianinas a partir de pseudobases no coloreadas presentes en el vino (71-73).

CAPITULO II

METODOLOGIA

## II.1 DETERMINACION DE PARAMETROS RELACIONADOS CON EL COLOR

### II.1.1 Título alcohométrico (método aerométrico)

#### Fundamento

El título alcohométrico es el porcentaje en volúmenes de etanol en el vino, medido a 20 °C, y expresado en grados alcohólicos volumétricos con una precisión de 0,1 °C (74,75).

Procedimiento: En matraz aforado se miden exactamente 250 ml de vino, y se anota la temperatura. Se trasvasa el vino a un matraz de destilación de fondo redondo de un litro, que contiene en el fondo trozos de piedra pómez o perlas de vidrio. Se recoge con varios lavados (~20 ml) el vino que quede en el matraz aforado. Se añade al matraz de destilación suficiente álcali, NaOH ó  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  1N, para que el pH se sitúe entre 7 y 9 (viraje hasta alcalinidad). Se lleva a cabo la destilación con el aparato adecuado. El destilado se recoge en el mismo matraz aforado de 250 ml que contiene 10 ml de agua destilada, sumergiendo el tubo colector. Destilar al menos 200 ml. Luego llevar a la temperatura inicial del vino y enrasar. Se lleva el contenido del matraz a una probeta adecuada, y se sumerge el alcoholómetro de precisión. Se realizan, al menos, tres lecturas termostaticando a 20 °C, y se toma el valor medio.

### Consideraciones

En lugar de termostatar, se puede emplear la corrección de temperatura mediante el uso de tablas adecuadas (75).

### II.1.2 Acidez volátil

#### Fundamento

Se considera acidez volátil (74,76) la constituida por los ácidos orgánicos de la serie acética que se encuentran en el vino ya sea en estado libre o de sal. El método oficial para su determinación se basa en la destilación de la muestra por arrastre con vapor de agua (exento de anhídrido carbónico) y rectificación de los vapores, previa acidificación con ácido tartárico. Se debe tener en cuenta la existencia en el destilado de otras sustancias que influyen en la acidez, tales como anhídrido sulfuroso, libre o combinado, y ácido sórbico. Para la corrección se sigue la norma de Jaulmes (77), donde se considera como completa la influencia del  $\text{SO}_2$  libre y sólo la mitad de la del combinado.

Procedimiento: A unos 50 ml de vino se le elimina el anhídrido carbónico disuelto por agitación a vacío hasta que cese el desprendimiento de burbujas. Se ponen en el barboteador 20 ml de la muestra desgasiificada, y se añaden unos cristales de ácido tartárico. Se lleva a cabo la destilación favorecida, si es necesario, por calentamiento directo de la muestra, de modo que no varíe el volumen de ésta en más de 5 ml. Se recogen 250 ml en unos 12 a 15 minutos. El destilado se valora con hidróxido sódico 0,1 N y fenol-



ftaleína, siendo  $V_1$  el volumen en ml de reactivo valorante gastados. Rápidamente se restaura el medio ácido por adición de una gota de ácido clorhídrico concentrado, y se añaden unos cristales de yoduro potásico y 2 ml de engrudo de almidón. Se lleva a cabo la valoración del anhídrido sulfuroso libre destilado con disolución de yodo 0,01 N, gastándose  $V_2$  ml del mismo. Se añaden entonces 20 ml de disolución saturada de bórax, y se valora el anhídrido sulfuroso combinado con la misma disolución de yodo, hasta reaparición del color azul persistente 15 segundos ( $V_3$ ).

### Cálculos

La acidez volátil, para su uso internacional, viene dada en miliequivalentes por litro, por la expresión:

$$\text{A.V. (meq/l)} = 5 \quad V_1 - \frac{V_2}{10} - \frac{V_3}{20}$$

Para su uso nacional, se expresa en gramos de ácido acético por litro y se calcula:

$$\text{A.V. (g/l)} = 0,3 \quad V_1 - \frac{V_2}{10} - \frac{V_3}{20}$$

### Consideraciones

En lugar de la disolución saturada de bórax puede utilizarse un exceso de bicarbonato sódico para liberar el anhídrido sulfuroso combinado.

### II.1.3 Acidez total

#### Fundamento

La acidez total de un vino se considera como la suma de los ácidos titulables, cuando se lleva el vino a pH 7 por adición de un licor alcalino valorado. Se emplea azul de bromotimol como indicador del punto final. El ácido carbónico y el anhídrido sulfuroso libre y combinado no se consideran comprendidos en la acidez total (74,78).

El gas carbónico se elimina previamente del vino por agitación en frío con vacío parcial.

- Procedimiento:
- a) Se elimina el anhídrido carbónico por agitación de la muestra a vacío, hasta que finalice el desprendimiento de burbujas.
  - b) Obtención del patrón de valoración. En una cápsula de 12 cm de diámetro se ponen 25 ml de agua destilada y hervida, 1 ml de azul de bromotimol (4 g/l) y 5 ml de vino exento de CO<sub>2</sub>. Se neutraliza con hidróxido sódico 0,05 N hasta coloración azul-verde. Se añaden 5 ml de disolución reguladora de pH 7.
  - c) Valoración. Se lleva a cabo como se describe en el punto anterior, sin la adición de la disolución reguladora, hasta la coloración de referencia, gastándose V ml de NaOH 0,05 N.

#### Cálculos

Se suele expresar en gramos de sulfúrico por litro,

$$\text{A.T. (g/l)} = 0,49 V - 0,035 V_2 - 0,025 V_3$$

V<sub>2</sub>, V<sub>3</sub>, datos experimentales obtenidos en el procedimiento de determinación de la acidez volátil.

#### II.1.4 Anhídrido sulfuroso (Método Ripper doble)

##### Fundamento

Se entiende por anhídrido sulfuroso libre (74,79) el que se encuentra en el vino en forma de SO<sub>2</sub> o combinaciones inorgánicas (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>=</sup>). Para su determinación se emplea una valoración yodométrica directa, con valoración de corrección tras la combinación del SO<sub>2</sub> con acetaldehído o con propanal. Esto último con el fin de determinar otros componentes presentes que se oxidan con yodo en medio ácido. El anhídrido sulfuroso total se determina liberando el SO<sub>2</sub> combinado y valorando yodométricamente.

Procedimiento: Se colocan 50 ml de vino en un matraz erlenmeyer de 500 ml y se añaden 3 ml de ácido sulfúrico al 10% y 5 ml de engrudo de almidón. Se valora con yodo 0,05 N hasta la persistencia, durante 10 a 15 segundos, de la coloración azul (V ml).

Se añaden 8 ml de hidróxido sódico 4 N, se agita una sola vez y se deja en reposo 5 minutos. Se vierte el contenido del matraz, con brusquedad y agitación, sobre un vaso de precipitado que contenga 10 ml de ácido sulfúrico al 10%. Se valora con yodo 0,05 N, gastándose V<sub>1</sub> ml de reactivo.

Se añaden ahora 20 ml de NaOH 4 N y se deja otros 5 minutos en reposo. Se diluye con 200 ml de agua fría, se agita e-

nérgicamente y se añaden 30 ml de  $H_2SO_4$  10%. Se vuelve a valorar con yodo 0,05 N hasta reaparición y persistencia del color azul ( $V_2$ ).

Paralelamente, a 50 ml de vino se adicionan 5 ml de acetaldehído (7 g/l), dejando en reposo al menos 30 minutos. Se añaden 30 ml de ácido sulfúrico 10% y se valora con yodo 0,05 N y engrudo de almidón ( $V_3$ ).

### Cálculos

$$SO_2 \text{ libre (mg/l)} = 32 (V - V_3)$$

$$SO_2 \text{ total (mg/l)} = 32 (V + V_1 + V_2 - V_3)$$

### Consideraciones

En vinos tintos se aprecia mejor el viraje con iluminación amarilla del fondo del matraz.

## II.1.5 pH

### Fundamento

El pH del vino (80) se mide directamente en la muestra, a 20 °C, por la diferencia de potencial entre dos electrodos, uno de referencia (Ag/AgCl) y otro sensible a las variaciones de concentración de hidrogeniones (electrodo de vidrio).

Procedimiento: a) Calibrado del aparato. Introduciendo los electrodos en una disolución reguladora de pH 3,57, a 20 °C, se gradúa manual-

mente el aparato. Tras lavar varias veces con agua destilada, cuando se introducen los electrodos en disoluciones reguladoras de pH 4 y pH 7, las lecturas deben corresponder exactamente con estos valores.

- b) Determinación del pH de la muestra. Después de lavar los electrodos, se efectúan al menos dos lecturas sobre la muestra a 20 °C, lecturas que no deben diferenciarse en más de 0,1 unidades de pH.

### Cálculos

Se toma como valor de pH la media aritmética de las lecturas efectuadas sobre la muestra en las condiciones descritas.

### II.1.6 Compuestos fenólicos totales

#### Fundamento

El método seguido en la determinación de compuestos fenólicos totales en el vino (81) se basa en la formación de un complejo coloreado por tratamiento con el reactivo de Folin-Ciocalteu, que contiene wolframato sódico ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ), molibdato sódico ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) y sulfato de litio ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ).

Procedimiento: a) Curva de calibrado. A partir de una disolución de 5 g de ácido gálico por litro, se obtienen disoluciones patrón de 0, 50, 100, 150, 200 y 500 mg/l. De cada disolución se toma un ml y se lleva al correspondiente matraz aforado de 100 ml

donde se añaden unos 60 ml de agua y 5 ml de reactivo de Folin-Ciocalteu. Se agitan bien las disoluciones y se deja en reposo entre 30 segundos y 8 minutos. Transcurrido ese tiempo, se añade a cada uno de los matraces 15 ml de carbonato sódico al 20% y se enrasa con agua. Después de un reposo de 2 h, a 24 °C, se determina la absorbancia a 765 nm frente al blanco apropiado, en cubetas de 10 mm de paso de luz.

- b) Determinación en la muestra. Se toma un mililitro de muestra diluída al 10%, para el caso de vinos tintos, y se sigue el mismo proceso ya descrito en el apartado a).

### Cálculos

Los compuestos fenólicos totales se expresan en mg de ácido gálico por litro,

$$\text{Compuestos fenólicos totales (mg/l)} = 10 \times C$$

siendo C la concentración obtenida directamente de la curva de calibrado (Fig. 7).

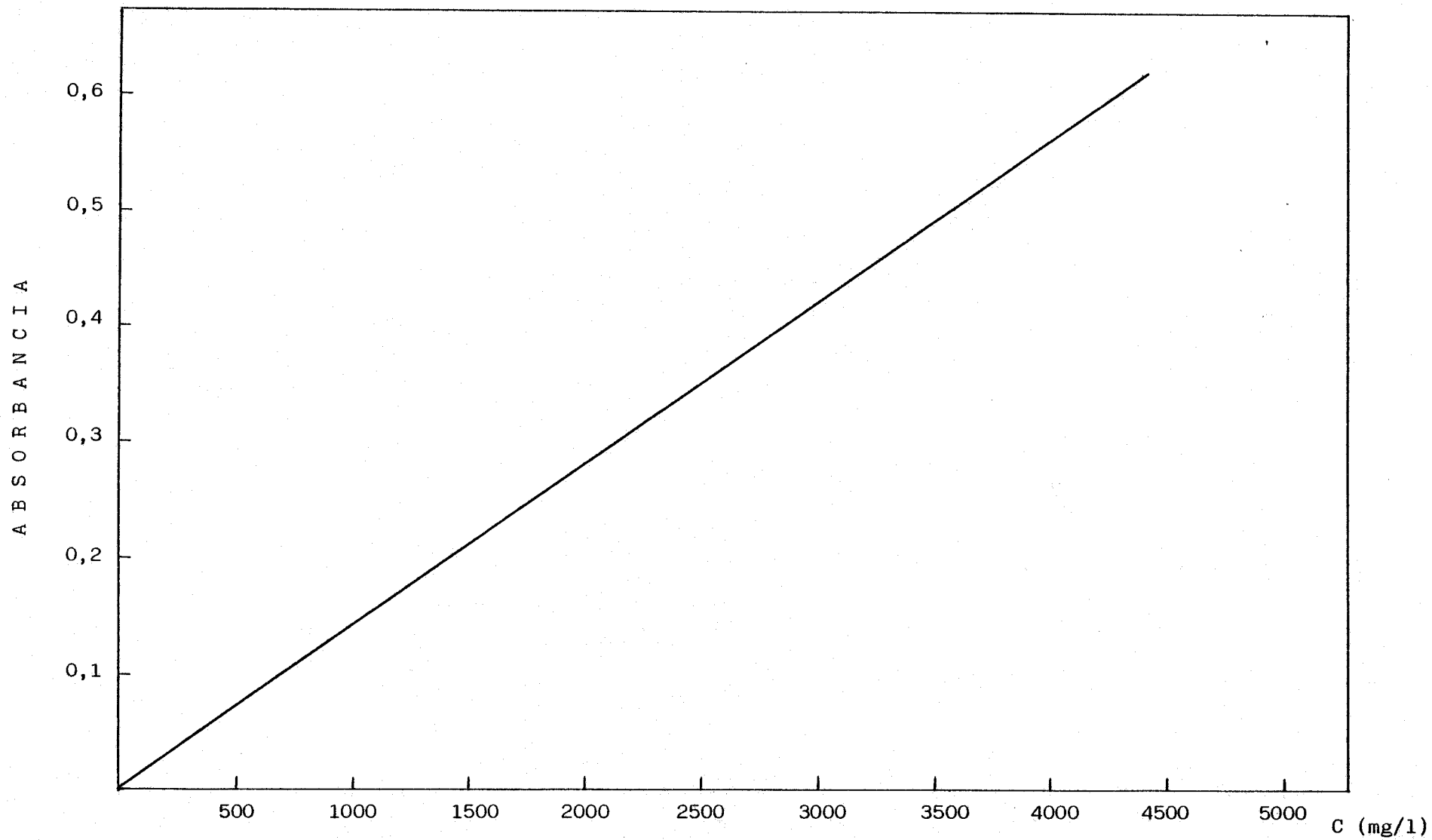


Figura 7 .- Compuestos fenólicos totales. Recta de calibrado:  $y = 1,392 \cdot 10^{-4} x + 0,0016$

## II.2 METODOS OFICIALES PARA LA DETERMINACION DEL COLOR

En nuestra legislación se contemplan procedimientos oficiales para la determinación del color de los vinos desde hace pocos años, concretamente desde 1977.

### II.2.1 Método de Referencia

El método oficial de determinación del color de los vinos (74,82) es el propuesto en 1969 por la "Oficina Internacional de la Viña y el Vino" (O.I.V.V.) (83-86). Se fundamenta en el método de Hardy de las ordenadas seleccionadas propuesto por la C.I.E., tomando como base el iluminante estándar C (47). Este método consiste en la determinación de las transmitancias a las longitudes de onda más representativas, que luego se aplican a la obtención de valores tristímulos y parámetros considerados más importantes en el análisis cromático de vinos.

Procedimiento: En cubetas de vidrio de 1, 2, 5 y 10 mm de paso de luz se disponen las muestras de vino después de preparadas. Se colocan las cubetas en el portacubetas de un espectrofotómetro UV-visible Spectronic 2000 (Bausch & Lomb). Se miden las absorbancias a 445, 495, 550 y 625 nm, frente a agua destilada como referencia.

Todas las absorbancias (A) medidas experimentalmente se refieren a 10 mm de paso de luz multiplicando por el factor correspondiente, según la cubeta utilizada de espesor "b":

$$A \text{ (corregida)} = \frac{10}{b} \cdot A \text{ (medida)}$$

A partir de estas A (corregidas) ( $A_c$ ) se obtienen las transmitancias (T) correspondientes, según la expresión:

$$T = 10^{-(A_c)}$$



y con estos valores de T, aplicando las fórmulas siguientes, se obtienen los valores tristímulos X, Y, Z

$$X = 0.42 T_{625} + 0.35 T_{550} + 0.21 T_{445}$$

$$Y = 0.20 T_{625} + 0.63 T_{550} + 0.17 T_{495}$$

$$Z = 0.24 T_{495} + 0.94 T_{445}$$

y según la fórmula general, a partir de éstos, las coordenadas de cromaticidad x, y, z

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

Se representa en el diagrama C.I.E. 1931-(x,y) (Fig. 5) el punto correspondiente a cada muestra de vino, de coordenadas x e y, con el fin de determinar la cromaticidad, expresada por la longitud de onda dominante ( $\lambda_d$ ) y por la pureza, ambas relacionadas con dicha representación.

La  $\lambda_d$  está representada por el punto de intersección con el "spectrum locus" (perímetro del diagrama) de la prolongación de la recta que une el punto C (correspondiente a las coordenadas del iluminante) con el punto P (correspondiente a la muestra) (Fig. 8).

La pureza viene determinada por la relación porcentual entre dos distancias al punto C en el diagrama, la de la muestra (P) y la de  $\lambda_d$  :

$$\text{Pureza (\%)} = \frac{\overline{CP}}{\overline{CL}} \cdot 100$$

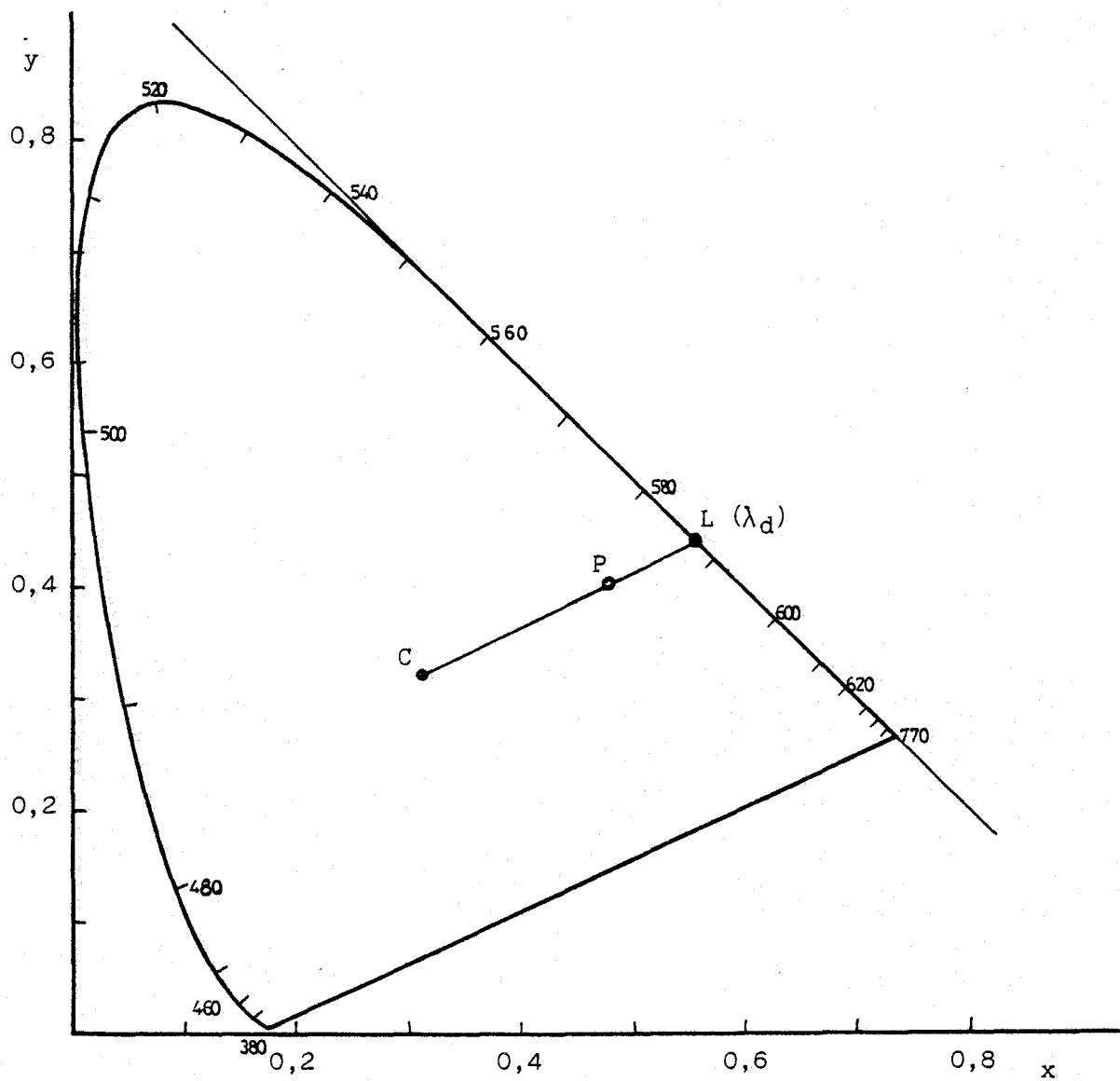


Figura 8 .- Longitud de onda dominante ( $\lambda_d$ ) y pureza.  
 C, punto del iluminante ( $x=0,3101$ ,  $y=0,3163$ ); P, punto de la muestra y L, punto de  $\lambda_d$  en el "locus" espectral.

Otro parámetro importante se obtiene por este método, aunque no está relacionado con la representación x,y en el diagrama de cromaticidad. Es la luminosidad relativa (L), que viene dada por el valor tristímulo Y expresado en porcentaje (oscila entre el cero del negro absoluto y el 100 del incoloro).

### II.2.2 Método Rápido

Existe un segundo método oficial, denominado por la O.I.V.V. Método Rápido, aplicable sólo a vinos tintos y rosados (87). Consiste en la determinación de dos parámetros cromáticos convencionales, intensidad colorante y tonalidad. Dichos parámetros, si bien no definen globalmente el color, sí que son útiles para registrar la evolución del mismo durante el procesado del vino.

La intensidad de color (I) se define por la suma de absorbancias, referidas a 10 mm de paso de luz, a dos longitudes de onda características en el vino, 420 y 520 nm:

$$I = A_{420} + A_{520}$$

La tonalidad (T) viene expresada por el ángulo cuya tangente es la diferencia entre las dos absorbancias mencionadas:

$$T = \arctan (A_{520} - A_{420})$$

Se trata del ángulo formado entre la cuerda que une los máximos de absorción a dichas longitudes de onda y el eje de longitudes de onda en la curva espectrofotométrica. Según la magnitud de este ángulo, la O.I.V.V. clasifica los vinos en:

- Vinos tintos ( T: 0°- 51°)
- Vinos tintos púrpuras ( T: 52° - 80°)
- Vinos tintos pálidos ( T: ángulos negativos)

### II.3 SISTEMA COLORIMETRICO CIE

A partir del concepto original de espacio tristímulo y de las ecuaciones básicas colorimétricas, la C.I.E. propuso en 1931 su sistema colorimétrico en base a unas "Especificaciones sobre observadores estándares en colorimetría" y unas "Recomendaciones sobre cuestiones relacionadas".

La dificultad en el cálculo de los valores tristímulos R, G y B según las ecuaciones básicas indujo a la C.I.E. a la adopción de otro sistema tricromático. Este sistema se basa en el anterior, pero define los nuevos estímulos  $\underline{X}$ ,  $\underline{Y}$  y  $\underline{Z}$ . Se trata de estímulos imaginarios y no igualables con los espectrales visibles, pero que aseguran que las coordenadas de cromaticidad x, y, z, no adoptan valores negativos. (88-90).

Asimismo, se definen las funciones de igualación de color como las propiedades del Observador Estándar CIE-1931, en el rango de longitudes de onda de la zona visible del espectro. Se representan por:

$$\bar{x}(\lambda) \quad , \quad \bar{y}(\lambda) \quad , \quad \bar{z}(\lambda)$$

En 1964, se define un observador estándar colorimétrico suplementario, completamente análogo al anterior, cuyas funciones de igualación de color son

$$\bar{x}_{10}(\lambda) \quad , \quad \bar{y}_{10}(\lambda) \quad , \quad \bar{z}_{10}(\lambda)$$

En la Tabla I se ofrecen las funciones de igualación de color, para intervalos de 10 nm, entre 380 y 770 nm. Estas definen el observador estándar de 1931 que es el que se ha tomado como referencia.

La C.I.E. define una serie de Distribuciones de Energía Radiante Espectral a las que denomina "Iluminantes Estándares CIE", y que vienen simbolizadas por la expresión general

$$\{S(\lambda) d(\lambda)\}$$

TABLA I . FUNCIONES DE IGUALACION DE COLOR .  
OBSERVADOR ESTANDAR CIE 1931 .

Longitud de onda	$\bar{x}(\lambda)$	$\bar{y}(\lambda)$	$\bar{z}(\lambda)$
380	0,001368	0,000039	0,006450
390	0,004243	0,000120	0,020050
400	0,014310	0,000396	0,067850
410	0,043510	0,001210	0,207400
420	0,134380	0,004000	0,645600
430	0,283900	0,011600	1,385600
440	0,348280	0,023000	1,747060
450	0,336200	0,038000	1,772110
460	0,290800	0,060000	1,669200
470	0,195360	0,090980	1,287640
480	0,095640	0,139020	0,812950
490	0,032010	0,208020	0,465180
500	0,004900	0,323000	0,272000
510	0,009300	0,503000	0,158200
520	0,063270	0,710000	0,078250
530	0,165500	0,862000	0,042160
540	0,290400	0,954000	0,020300
550	0,433450	0,994950	0,008750
560	0,594500	0,995000	0,003900
570	0,762100	0,952000	0,002100
580	0,916300	0,870000	0,001650
590	1,026300	0,757000	0,001100
600	1,062200	0,631000	0,000800
610	1,002600	0,503000	0,000340
620	0,854450	0,381000	0,000190
630	0,642400	0,265000	0,000050

TABLA I . (Cont.)

Longitud de onda	$\bar{x}(\lambda)$	$\bar{y}(\lambda)$	$\bar{z}(\lambda)$
640	0,447900	0,175000	0,000020
650	0,283500	0,107000	0,000000
660	0,164900	0,061000	
670	0,087400	0,032000	
680	0,046770	0,017000	
690	0,022700	0,008210	
700	0,011359	0,004102	
710	0,005790	0,002091	
720	0,002899	0,001047	
730	0,001440	0,000520	
740	0,000690	0,000249	
750	0,000332	0,000120	
760	0,000166	0,000060	
770	0,000083	0,000030	

donde  $S(\lambda)$  representa la concentración espectral de energía radiante incidente. Los valores que adopta esta expresión a lo largo del espectro se encuentran tabulados en la bibliografía (18).

Entre los diferentes iluminantes propuestos están:

- Iluminante A, que representa la luz de un radiador total a la temperatura absoluta de 2.856 K, según la Escala Internacional Práctica de Temperatura 1968.
- Iluminante D<sub>65</sub>, que representa la luz solar directa y se relaciona con una temperatura de color aproximada de 4.874 K.
- Iluminante C, que representa la luz del mediodía, con temperatura de color de, aproximadamente, 6.774 K. Es el más utilizado como referencia en la evaluación de color de vinos.

### II.3.1 Cálculo de Valores Tristímulo y Coordenadas de Cromaticidad

Para la definición de los valores tristímulos y el cálculo de las coordenadas de cromaticidad, la C.I.E. propone las siguientes Ecuaciones Generales, de acuerdo con los dos sistemas colorimétricos

<u>CIE 1931</u>	<u>CIE 1964</u>
$X = k \int_{\lambda} P_{\lambda} \bar{x}(\lambda) d(\lambda)$	$X_{10} = k_{10} \int_{\lambda} P_{\lambda} \bar{x}_{10}(\lambda) d(\lambda)$
$Y = k \int_{\lambda} P_{\lambda} \bar{y}(\lambda) d(\lambda)$	$y_{10} = k_{10} \int_{\lambda} P_{\lambda} \bar{y}_{10}(\lambda) d(\lambda)$
$Z = k \int_{\lambda} P_{\lambda} \bar{z}(\lambda) d(\lambda)$	$z_{10} = k_{10} \int_{\lambda} P_{\lambda} \bar{z}_{10}(\lambda) d(\lambda)$

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

$$x = \frac{X_{10}}{X_{10} + Y_{10} + Z_{10}}$$

$$y = \frac{Y_{10}}{X_{10} + Y_{10} + Z_{10}}$$

$$z = \frac{Z_{10}}{X_{10} + Y_{10} + Z_{10}}$$

donde  $X, Y, Z$  y  $X_{10}, Y_{10}, Z_{10}$  son los valores tristímulo respectivos;  $x, y, z$  y  $x_{10}, y_{10}, z_{10}$  son las coordenadas de cromaticidad de ambos sistemas coloreados.  $k$  y  $k_{10}$  toman valores arbitrarios y son factores normalizantes.  $P_\lambda$  corresponde al componente monocromático de longitud de onda  $\lambda$ , en el estímulo coloreado.  $\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$  y  $\bar{x}_{10}(\lambda), \bar{y}_{10}(\lambda), \bar{z}_{10}(\lambda)$  son las funciones de igualación de color del espectro visible.

Se puede realizar una transformación de las ecuaciones generales a través de la definición del componente monocromático  $P(\lambda)$ ,

$$P(\lambda) = T(\lambda) S(\lambda)$$

donde  $T(\lambda)$  es la transmitancia espectral del objeto, y así se obtienen las ecuaciones especiales

$$X = k \int_{\lambda} T(\lambda) S(\lambda) \bar{x}(\lambda) d(\lambda) \quad X_{10} = k_{10} \int_{\lambda} T(\lambda) S(\lambda) \bar{x}_{10}(\lambda) d(\lambda)$$

$$Y = k \int_{\lambda} T(\lambda) S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d(\lambda) \quad Y_{10} = k_{10} \int_{\lambda} T(\lambda) S(\lambda) \bar{y}_{10}(\lambda) d(\lambda)$$

$$Z = k \int_{\lambda} T(\lambda) S(\lambda) \bar{z}(\lambda) d(\lambda) \quad Z_{10} = k_{10} \int_{\lambda} T(\lambda) S(\lambda) \bar{z}_{10}(\lambda) d(\lambda)$$

que son aplicables a "estímulos objeto-color" (los producidos por la radiación transmitida o reflejada por un objeto) y en las que



$k$  y  $k_{10}$  vienen definidas por las expresiones

$$k = \frac{100}{\int_{\lambda} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d(\lambda)} \quad k_{10} = \frac{100}{\int_{\lambda} S(\lambda) \bar{y}_{10}(\lambda) d(\lambda)}$$

De esta forma, los valores tristímulos  $Y$  e  $Y_{10}$  del difusor transmitente perfecto [ $T(\lambda) = 1,0$  ó  $\beta(\lambda) = 1,0$ , a todas las longitudes de onda] se hace igual a 100.

Para objetos reflectantes en lugar de transmisores, ha de utilizarse la reflectancia espectral,  $\beta(\lambda)$ . El valor tristímulo  $Y$  así calculado define el "factor de luminancia", a diferencia del factor  $Y_{10}$  que no tiene tal significación fotométrica.

#### Transformación de las integrales en sumas

La complicación del cálculo integral lleva a que en los casos prácticos se haga una transformación en sumatorio de las integrales, utilizando dos métodos conocidos como de las ordenadas ponderadas y el de las ordenadas seleccionadas.

El método más comúnmente usado es el primero, el de las ordenadas ponderadas. A partir de los valores de transmitancia ( $T$ ) obtenidos para intervalos constantes de longitud de onda (5 ó 10nm), se calculan los valores tristímulos por aplicación de las ecuaciones

$$\begin{aligned} X &= k \sum_{\lambda=\lambda_a}^{\lambda_b} T(\lambda) S(\lambda) \bar{x}(\lambda) \Delta\lambda & X_{10} &= k_{10} \sum_{\lambda=\lambda_a}^{\lambda_b} T(\lambda) S(\lambda) \bar{x}_{10}(\lambda) \Delta\lambda \\ Y &= k \sum_{\lambda=\lambda_a}^{\lambda_b} T(\lambda) S(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda & Y_{10} &= k_{10} \sum_{\lambda=\lambda_a}^{\lambda_b} T(\lambda) S(\lambda) \bar{y}_{10}(\lambda) \Delta\lambda \\ Z &= k \sum_{\lambda=\lambda_a}^{\lambda_b} T(\lambda) S(\lambda) \bar{z}(\lambda) \Delta\lambda & Z_{10} &= k_{10} \sum_{\lambda=\lambda_a}^{\lambda_b} T(\lambda) S(\lambda) \bar{z}_{10}(\lambda) \Delta\lambda \end{aligned}$$

La concentración relativa de energía radiante,  $S(\lambda)$ , es siempre constante dentro del intervalo de anchura  $\Delta\lambda$ . Por consiguiente, el producto con la función de igualación de color correspondiente es constante. Dicho producto se encuentra tabulado para los cuarenta intervalos de longitud de onda entre 380 y 770 nm. (Tabla II)

Un método alternativo es el de las ordenadas seleccionadas de Hardy (47). Aquí los intervalos en los que se divide el espectro no son de anchura constante. El criterio seguido al establecer los  $\Delta\lambda$  es la elección de la anchura, de tal modo que el producto  $S(\lambda) \bar{x}(\lambda) \Delta\lambda$  sea constante para la longitud de onda media de cada intervalo. Después, se procede de igual forma que en el método de las ordenadas ponderadas.

A partir del espacio CIE 1931 (x,y), se proponen dos conceptos importantes en la caracterización del color: longitud de onda dominante,  $\lambda_d$ , y pureza o saturación.

La longitud de onda dominante de un estímulo coloreado es la correspondiente al estímulo monocromático que mezclado con uno acromático determinado (iluminante de referencia) produce la igualación con el original.

Para los estímulos cuya longitud de onda dominante aparecería en la llamada "línea de los púrpuras" (zona no espectral del "spectrum locus"), se prefiere el concepto de longitud de onda complementaria,  $\lambda_c$ . Corresponde a la del estímulo monocromático espectral linealmente opuesto (Fig.9).

La saturación o pureza se define como el porcentaje de estímulo monocromático de  $\lambda_d$  en la mezcla que iguala el estímulo considerado. Se calcula mediante la relación de distancias al pun-

TABLA II . PRODUCTOS DE LAS FUNCIONES DE IGUALACION DE COLOR  
CIE 1931 POR LAS DISTRIBUCIONES ESPECTRALES DE ENERGIA  
RADIANTE PARA EL ILUMINANTE ESTANDAR C.

Longitud de onda	$S(\lambda)\bar{x}(\lambda)$	$S(\lambda)\bar{y}(\lambda)$	$S(\lambda)\bar{z}(\lambda)$
380	0,004	0,000	0,020
390	0,019	0,000	0,089
400	0,085	0,002	0,404
410	0,329	0,009	1,579
420	1,238	0,037	5,949
430	2,997	0,122	14,628
440	3,975	0,262	19,938
450	3,915	0,443	20,638
460	3,362	0,694	19,299
470	2,272	1,058	14,972
480	1,112	1,618	9,461
490	0,363	2,358	5,274
500	0,052	3,401	2,864
510	0,089	4,833	1,520
520	0,576	6,462	0,712
530	1,523	7,934	0,388
540	2,785	9,149	0,195
550	4,282	9,832	0,086
560	5,880	9,841	0,039
570	7,322	9,147	0,020
580	8,417	7,992	0,016
590	8,984	6,627	0,010
600	8,949	5,316	0,007
610	8,325	4,176	0,002
620	7,070	3,153	0,002

TABLA II . (Cont.)

Longitud de onda	$S(\lambda)\bar{x}(\lambda)$	$S(\lambda)\bar{y}(\lambda)$	$S(\lambda)\bar{z}(\lambda)$
630	5,309	2,190	0,000
640	3,693	1,443	0,000
650	2,349	0,886	0,000
660	1,361	0,504	0,000
670	0,708	0,259	0,000
680	0,369	0,134	0,000
690	0,171	0,062	0,000
700	0,082	0,029	0,000
710	0,039	0,014	0,000
720	0,019	0,006	0,000
730	0,008	0,003	0,000
740	0,004	0,002	0,000
750	0,002	0,001	0,000
760	0,001	0,001	0,000
770	0,001	0,000	0,000

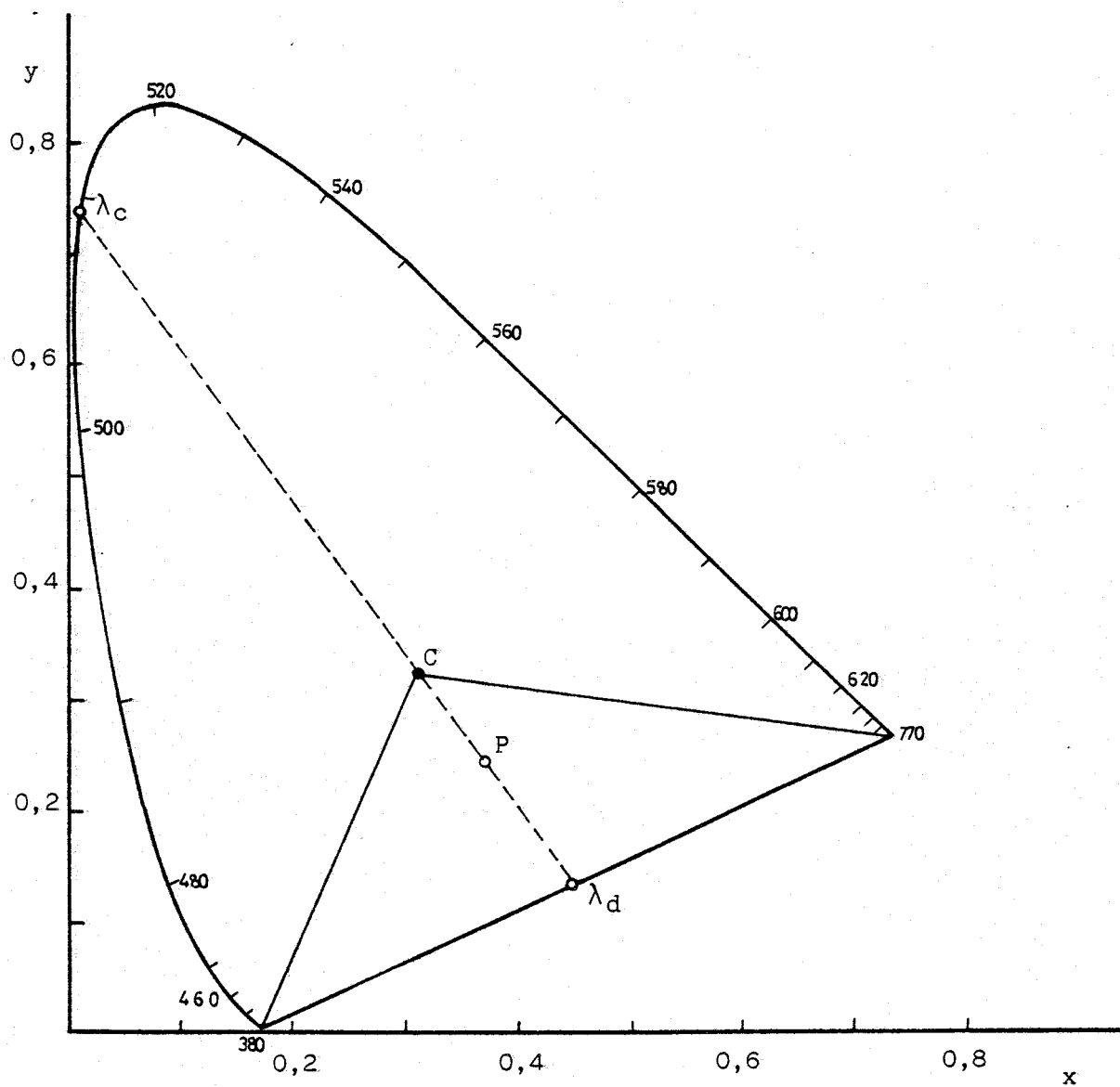


Figura 9 .- Longitud de onda complementaria para colores no espectrales ( $\lambda_c$ ).

to de acromaticidad (iluminante), en el diagrama, correspondientes al estímulo en cuestión y al estímulo monocromático ( $\lambda_d$ ).

Se utilizan normalmente dos escalas diferentes de pureza:

- Pureza de excitación, en función de la coordenada ( $x$  ó  $y$ ) a lo largo de la cual se orienta fundamentalmente el estímulo, con respecto a su longitud de onda dominante:

$$p_e(x) = \frac{x - x_c}{x_1 - x_c} \quad \text{ó} \quad p_e(y) = \frac{y - y_c}{y_1 - y_c}$$

donde  $p_e(x)$  y  $p_e(y)$  son las purezas de excitación en función de la coordenada  $x$  ó  $y$ , respectivamente;  $x_c$ ,  $y_c$  son las coordenadas del iluminante o estímulo acromático;  $x_1$ ,  $y_1$  son las del estímulo de longitud de onda  $\lambda_d$ , o el punto correspondiente en la línea de púrpuras

- Pureza colorimétrica, análoga a la anterior y que se expresa en función de la orientación predominante del punto:

$$p_c(x) = \frac{y_1}{y} \cdot \frac{(x - x_c)}{(x_1 - x_c)} \quad \text{ó} \quad p_c(y) = \frac{y_1}{y} \cdot \frac{(y - y_c)}{(y_1 - y_c)}$$

La única diferencia entre ambas consiste en la consideración de  $x_1$  e  $y_1$ , en el caso de estímulos no espectrales, como las coordenadas del estímulo complementario. Por esta razón, la pureza colorimétrica de estímulos no espectrales puede adquirir valores negativos.

### II.3.2 Escala Uniforme (UCS) 1960

Hasta los años sesenta se habían propuesto diversos sistemas coloreados, que fueron considerados por el Comité de Colorimetría CIE con el fin de conseguir un espacio uniforme en el que las diferencias de color estuviesen correlacionadas con la apreciación visual.

Estos dieron lugar a la recomendación de la Escala de Cromaticidad Uniforme CIE 1960 (UCS) (Fig. 10) propuesta por MacAdam, que es una transformación proyectiva del Diagrama de Cromaticidad CIE 1931 (x,y). Se definieron las nuevas coordenadas u,v, a partir de las siguientes expresiones:

$$u = \frac{4x}{-2x + 12y + 3} \quad \text{ó} \quad u = \frac{4X}{X + 15Y + 3Z}$$

$$v = \frac{6y}{-2x + 12y + 3} \quad \text{ó} \quad v = \frac{6Y}{X + 15Y + 3Z}$$

en las que x,y,X,Y,Z son las coordenadas de cromaticidad y valores tristímulos, respectivamente, según el Observador Estándar CIE 1931.

### II.3.3 Espacio U\*V\*W\*

A partir del nuevo diagrama de cromaticidad, y basándose en trabajos de Judd y Wyszecki (91,92), la CIE recomienda, cuatro años más tarde, una modificación tridimensional del mismo. Se trata del Sistema CIE 1964 (U\*V\*W\*), en el que se incluyen los índices de cromaticidad U\*,V\*, y de luminosidad W\*, los cuales se definen según las ecuaciones:

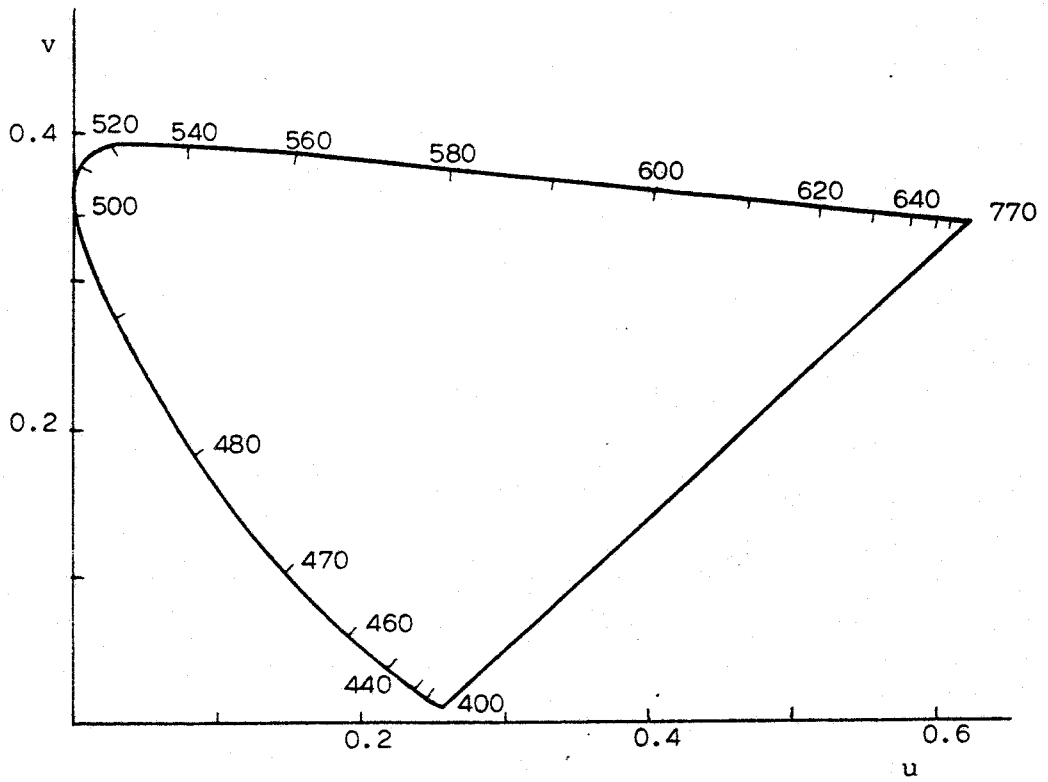


Figura 10 .- Escala de Cromaticidad Uniforme  
(UCS) CIE 1960 (u,v).



$$W^* = 25 Y^{1/3} - 17$$

$$U^* = 13 W^* (u - u_0)$$

$$V^* = 13 W^* (v - v_0)$$

donde Y es el valor tristímulo CIE 1931; u,v, las coordenadas de cromaticidad CIE 1960 (UCS), correspondientes al estímulo coloreado en cuestión, y  $u_0, v_0$ , las del estímulo acromático relacionado con el iluminante de referencia. Para el caso del Iluminante C y el Observador Estándar CIE 1931, estos valores son

$$u_0(C) = 0,2009$$

$$v_0(C) = 0,3073$$

Se propone, además, una fórmula para las diferencias de color que considera la influencia de la luminosidad en la cromaticidad:

$$\Delta E_{U^*V^*W^*} = [(\Delta U^*)^2 + (\Delta V^*)^2 + (\Delta W^*)^2]^{1/2}$$

que es una extensión tridimensional del Teorema de Pitágoras para la distancia entre dos puntos del diagrama.

#### II.3.4 Espacio CIELUV

Dos espacios cromáticos completan la serie de Recomendaciones de la C.I.E.: el "Espacio de Color CIE 1976 L\*u\*v\*" (CIELUV), y el "Espacio de Color CIE 1976 L\*a\*b\*" (CIELAB).

El espacio CIELUV es una modificación del Sistema CIE 1964 (U\*V\*W\*). Este espacio coloreado (Fig.11) incorpora una nueva Escala Uniforme de Color, CIE 1976 UCS, representada por el Diagrama de Cromaticidad (u',v') (Fig.12) y directamente relacionado con el Diagrama de Cromaticidad (u,v) de 1960:

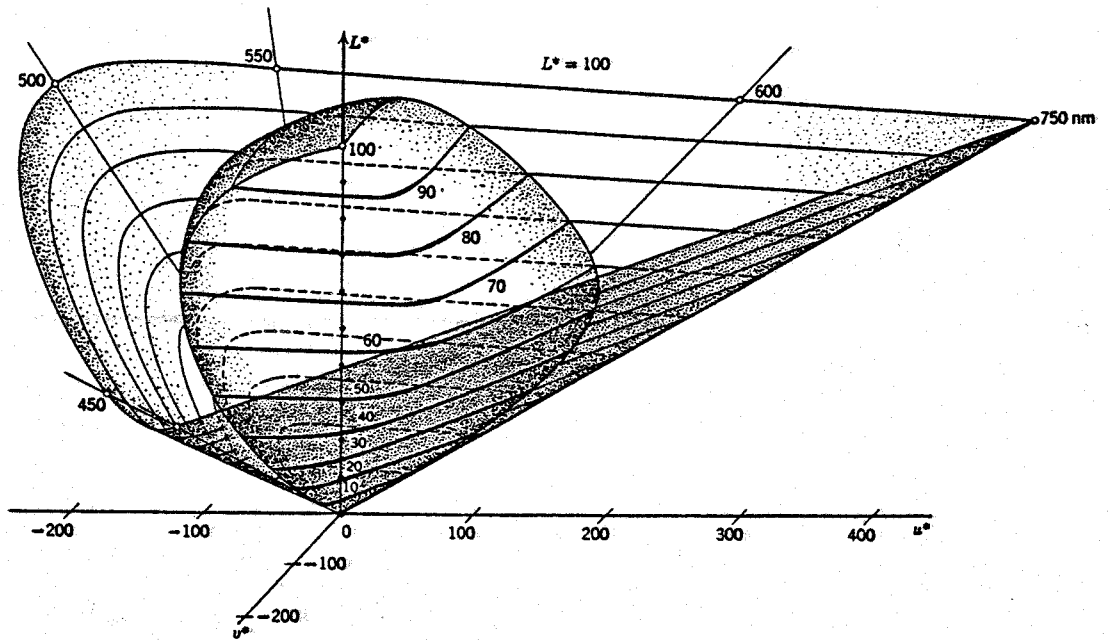


Figura 11 .- Espacio Cromático CIE 1976  
 ( $L^*, u^*, v^*$ ) (CIELUV).

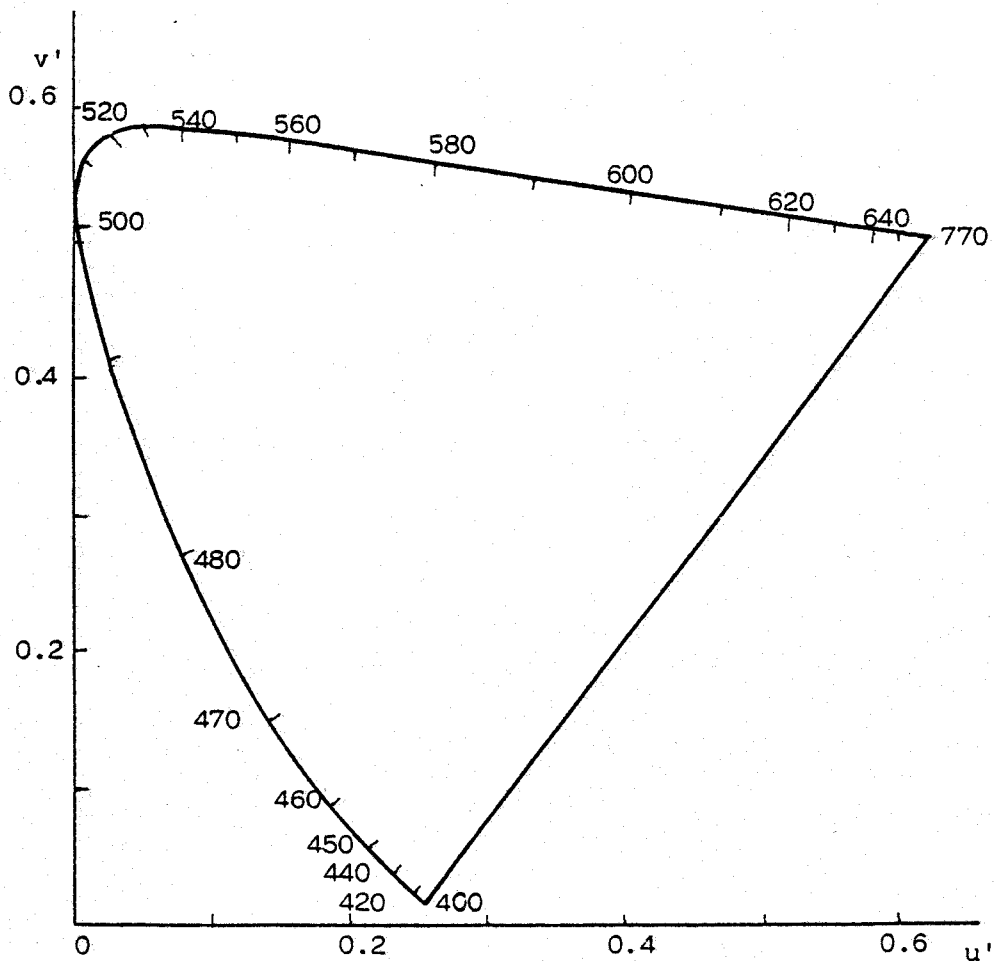


Figura 12 .- Escala de Cromaticidad Uniforme  
(UCS) CIE 1976 ( $u'$ ,  $v'$ ).

$$u' = \frac{4X}{X + 15Y + 3Z} \qquad v' = \frac{9Y}{X + 15Y + 3Z}$$

con lo que  $u' = u$  y  $v' = 1,5 v$

El Espacio CIELUV viene determinado por la representación tridimensional en coordenadas rectangulares de las cantidades de "Luminosidad Psicométrica",  $L^*$ , y cromaticidad  $u^*, v^*$ , que se definen por las expresiones

$$L^* = 116 \left( Y/Y_n \right)^{1/3} - 16$$

$$u^* = 13 L^* ( u' - u'_n )$$

$$v^* = 13 L^* ( v' - v'_n )$$

donde  $u', v'$  representan la cromaticidad de un estímulo coloreado;  $u'_n, v'_n$  la del estímulo blanco correspondiente al iluminante de referencia;  $Y, Y_n$  son los valores tristímulos CIE 1931, para el estímulo considerado y el estímulo blanco, respectivamente.

En el caso del Iluminante C y el Observador Estándar CIE 1931,  $u'_n$  y  $v'_n$  toman los valores

$$u'_n (C) = u_o (C) = 0,2009$$

$$v'_n (C) = \frac{15}{17} v_o (C) = 0,4610$$

Valores muy bajos de  $Y/Y_n$  pueden dar lugar a luminosidades negativas, por lo que se recomienda otra fórmula para  $L^*$  (en este caso  $L^*_m$ ):

$$L^*_m = 903,3 \left( Y/Y_n \right) \qquad , \qquad \text{para } Y/Y_n \leq 0,008856$$

En este sistema, la fórmula para diferencias de color propuesta es análoga a la anterior, y también considera conjuntamente la luminosidad y la cromaticidad:

$$\Delta E^*_{uv} = \left[ (\Delta L^*)^2 + (\Delta u^*)^2 + (\Delta v^*)^2 \right]^{1/2}$$

### II.3.5 Espacio CIELAB

El Espacio de Color CIE 1976 L\*a\*b\* (CIELAB) que procede del sistema ANLAB (\*), queda definido, tal como muestra la Figura 13, cuando se representan en coordenadas rectangulares las siguientes expresiones para luminosidad, L\*, y cromaticidad, a\*, b\*(94):

- Luminosidad (L\*), que se define igual que en el sistema CIELUV

$$L^* = 116 \left( Y/Y_n \right)^{1/3} - 16 \quad \text{si } Y/Y_n > 0,008856$$

$$L^* = L^*_m = 903,3 Y/Y_n \quad \text{si } Y/Y_n \leq 0,008856$$

- Cromaticidad (a\*, b\*)

$$a^* = 500 \left[ f \left( X/X_n \right) - f \left( Y/Y_n \right) \right]$$

$$b^* = 200 \left[ f \left( Y/Y_n \right) - f \left( Z/Z_n \right) \right]$$

siendo

$$f \left( X/X_n \right) = \left( X/X_n \right)^{1/3} \quad \text{si } X/X_n > 0,008856$$

$$f \left( X/X_n \right) = 7,787 \left( X/X_n \right) + \frac{16}{116} \quad \text{si } X/X_n \leq 0,008856$$

$$f \left( Y/Y_n \right) = \left( Y/Y_n \right)^{1/3} \quad \text{si } Y/Y_n > 0,008856$$

$$f \left( Y/Y_n \right) = 7,787 \left( Y/Y_n \right) + \frac{16}{116} \quad \text{si } Y/Y_n \leq 0,008856$$

$$f \left( Z/Z_n \right) = \left( Z/Z_n \right)^{1/3} \quad \text{si } Z/Z_n > 0,008856$$

$$f \left( Z/Z_n \right) = 7,787 \left( Z/Z_n \right) + \frac{16}{116} \quad \text{si } Z/Z_n \leq 0,008856$$

---

(\*) Espacio propuesto en 1952 por Glasser y Troy (93).

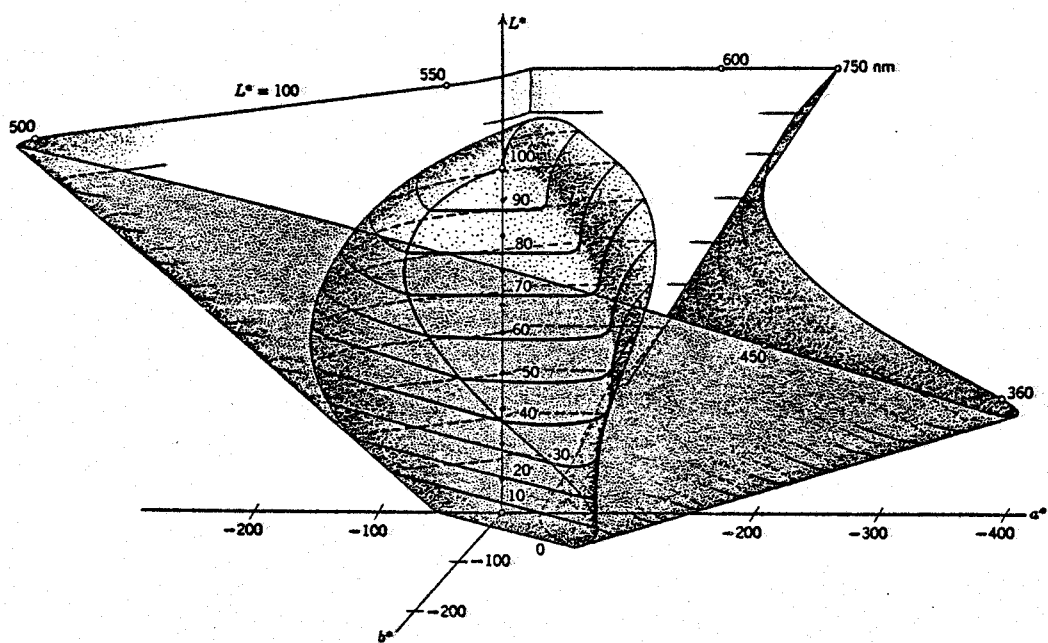


Figura 13 .- Espacio Cromático CIE 1976

(L\*, a\*, b\*) (CIELAB).

los valores  $X_n, Y_n, Z_n$  corresponden al estímulo considerado como blanco. Para el Iluminante C y el Observador Estándar CIE 1931,

$$X_n = 98,041$$

$$Y_n = 100$$

$$Z_n = 118,103$$

La diferencia de color queda definida por

$$\Delta E_{ab}^* = \left[ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \right]^{1/2}$$

Al contrario de lo que sucede con los espacios coloreados CIE 1964 ( $U^*V^*W^*$ ) y CIE 1976 ( $L^*u^*v^*$ ), el CIE 1976 ( $L^*a^*b^*$ ) no está relacionado directamente con el Espacio CIE 1931 ( $x, y$ ). Mientras que algunos autores (95) ponen de manifiesto las diferencias existentes entre los sistemas CIELUV y CIELAB, otros estudios (96-99) parecen demostrar fehacientemente que, en la práctica, estas diferencias no son significativas.

A partir de los índices de luminosidad-cromaticidad ( $L^*, u^*, v^*, a^*, b^*$ ) definidos por los espacios CIELUV y CIELAB, se recomiendan otros componentes del color, importantes en su especificación. Así,

- Croma ( $C_{uv}^*, C_{ab}^*$ ), función dependiente de las coordenadas de cromaticidad,

$$C_{uv}^* = \left[ (u^*)^2 + (v^*)^2 \right]^{1/2}$$

$$C_{ab}^* = \left[ (a^*)^2 + (b^*)^2 \right]^{1/2}$$

- Saturación (  $S_{uv}^*$  ), explicitada en el sistema CIELUV por la expresión

$$S_{uv}^* = 13 \left[ (u' - u_n')^2 + (v' - v_n') \right]^{1/2}$$

y que se puede calcular a partir del croma y la luminosidad,

$$S_{uv}^* = \frac{C_{uv}^*}{L^*}$$

En el sistema CIELAB no se aplica una correlación similar para la saturación.

- Angulo de matiz, que es el ángulo, en grados sexagesimales, formado entre el vector que representa al punto en el diagrama y el eje de abscisas:

$$h_{uv} = \arctan ( v^*/u^* )$$

$$h_{ab} = \arctan ( b^*/a^* )$$

Según los valores que adopten las coordenadas cromáticas, este ángulo se sitúa en un determinado cuadrante,

$$- \text{ si } u^* > 0 \text{ y } v^* > 0 \text{ , } 0 < h < 90^\circ$$

$$- \text{ si } u^* < 0 \text{ y } v^* > 0 \text{ , } 90 < h < 180^\circ$$

$$- \text{ si } u^* < 0 \text{ y } v^* < 0 \text{ , } 180 < h < 270^\circ$$

$$- \text{ si } u^* > 0 \text{ y } v^* < 0 \text{ , } 270 < h < 360^\circ$$

En todas estas correlaciones psicométricas de los conceptos de luminosidad, croma y matiz con la percepción visual, hemos de tener en cuenta la influencia que pueden ejercer las condi-



ciones de observación.

Las diferencias de matiz ( $\Delta H_{uv}^*$ ,  $\Delta H_{ab}^*$ ) entre dos estímulos coloreados aparecen como función de las diferencias de color, corregidas por la luminosidad y el croma,

$$\Delta H_{uv}^* = \left[ (\Delta E_{uv}^*)^2 - (\Delta L^*)^2 - (\Delta C_{uv}^*)^2 \right]^{1/2}$$

$$\Delta H_{ab}^* = \left[ (\Delta E_{ab}^*)^2 - (\Delta L^*)^2 - (\Delta C_{ab}^*)^2 \right]^{1/2}$$

Cuando se trata de pequeñas diferencias entre pares de estímulos suficientemente alejados del estímulo acromático, se puede emplear,

$$\Delta H_{uv}^* = \frac{C_{uv}^* \Delta h_{uv} \pi}{180}$$

$$\Delta H_{ab}^* = \frac{C_{ab}^* \Delta h_{ab} \pi}{180}$$

donde la diferencia de matiz es el ángulo de matiz, expresado en radianes, corregido por el valor del croma.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION

### III.1 DESCRIPCION Y PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Las muestras se han dividido en dos grupos diferenciados, según los propósitos del presente trabajo de investigación.

El primer grupo está constituido por trece vinos tintos españoles acogidos, todos ellos, a la protección de diferentes Denominaciones de Origen y, por tanto, de origen y calidad certificados. Se ha pretendido conseguir una variedad suficiente, que sea representativa de las distintas regiones productoras de vino tinto de nuestro país. Las Denominaciones de Origen elegidas son:

- Alicante (A)
- Cariñena (B)
- Jumilla (dos muestras) (C,D)
- La Mancha (E)
- Navarra (F)
- Penedés (G)
- Ribeiro (H)
- Rioja (tres muestras) (I,J,K)
- Toro (L)
- Valdepeñas (M)

En todos ellos se han estudiado siete parámetros analíticos que comúnmente se relacionan con la calidad y el color.

El segundo grupo se compone de diferentes tipos de muestras correspondientes a tres vinos tintos y uno rosado, de una misma cosecha todos ellos. Elaborados en el término de Villanueva del Ariscal (Sevilla). Dichas muestras se han recogido directamente de los depósitos de vinificación. Con este segundo grupo de muestras hemos pretendido llevar a cabo una comprobación sobre la presumible influencia de la oxidación al aire por la defectuosa conservación en recipientes no herméticamente cerrados (Muestras N, O, P, tintos; Q, rosado).

De acuerdo con las disposiciones oficiales ( 74 ), las muestras, sin diluir\*, deben clarificarse por centrifugación si el vino presentara turbidez, o por agitación a vacío si se tratara de un vino espumoso o de aguja.

### III.2 ESPECTROS DE ABSORCION

Se han obtenido los espectros de absorción molecular, zona visible, de todas las muestras en estudio. Estos espectros se registran a partir del vino sin diluir, en cubetas de vidrio con pasos de luz variables (1, 2, 5 y 10 mm), para adecuar con la intensidad de color respectiva. Se utiliza siempre agua como blanco de referencia.

En las Figuras 14 a 17 se representan dichos espectros para las muestras A hasta M (vinos con D.O.), haciendo referencia a la cubeta utilizada en cada caso. En la Tabla III, se disponen las longitudes de onda de máxima absorbancia, así como las absorbancias corregidas para un paso de luz,  $b=10$  mm. En las Figuras 18 a 21 aparecen los espectros de las muestras N a Q, registrados a distintos tiempos después de la toma de muestra. En la Tabla IV se dan, análogamente, las características de estos espectros de absorción.

Los máximos de absorción para las muestras escogidas con D.O., se sitúan dentro del rango 503,4 - 521,0 nm. El valor medio es de  $\lambda_{\text{máx}}=510,0$  nm. La muestra H,  $\lambda =521,0$  nm, presentaba ya en su apreciación visual un matiz muy vivo. La muestra C, presentaba  $\lambda =380$  nm, no apreciándose la absorción ni el aspecto característicos de los tintos jóvenes; esto se debe a que dicha

---

\*Boutaric et al. (1937) (35): "En razón de la estructura coloidal de la materia colorante, no hay proporcionalidad entre el coeficiente de dilución y la medición de la densidad óptica".

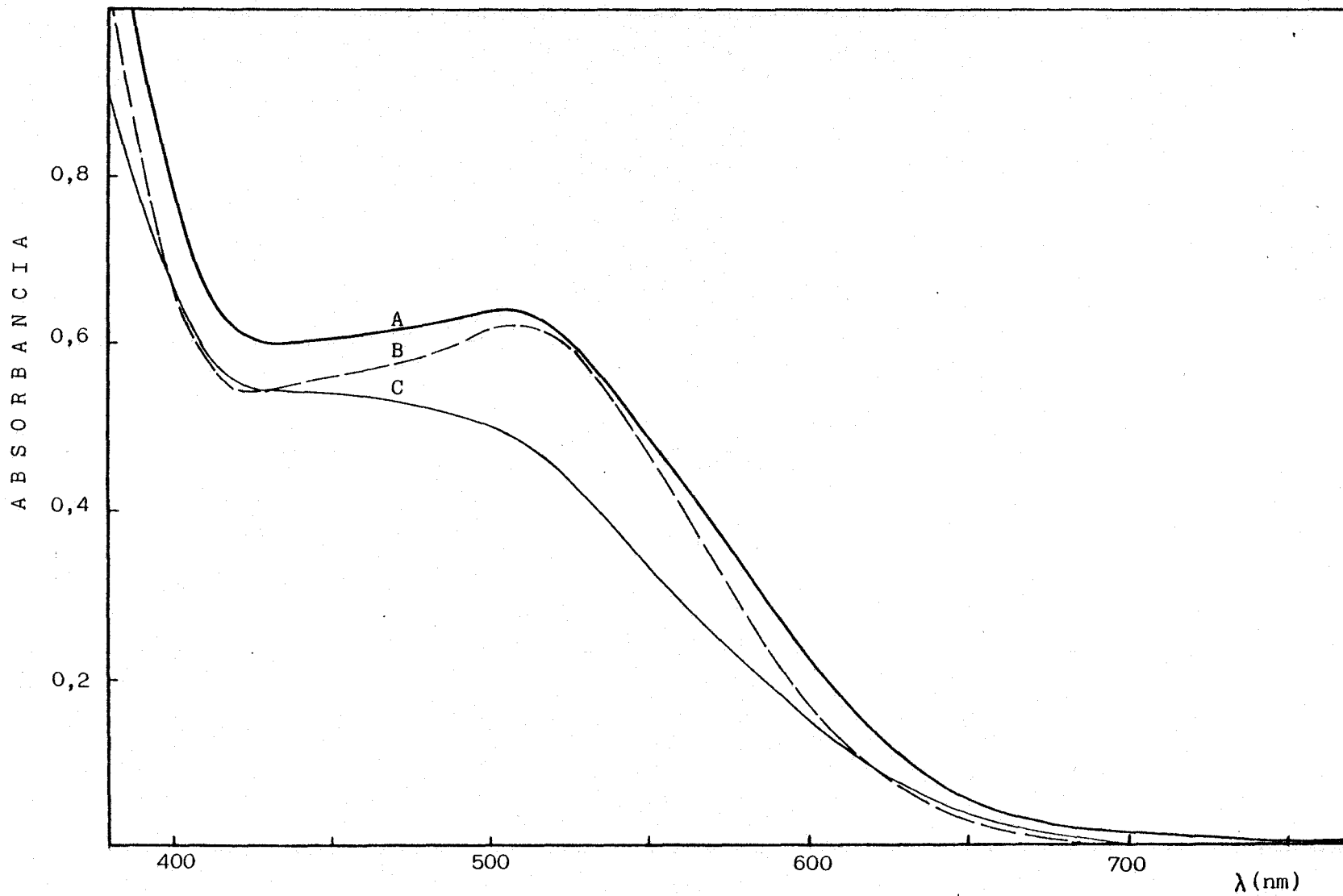


Figura 14 .- Espectros de absorción: A (b=5 mm), B (b=5 mm), C (b=2 mm).

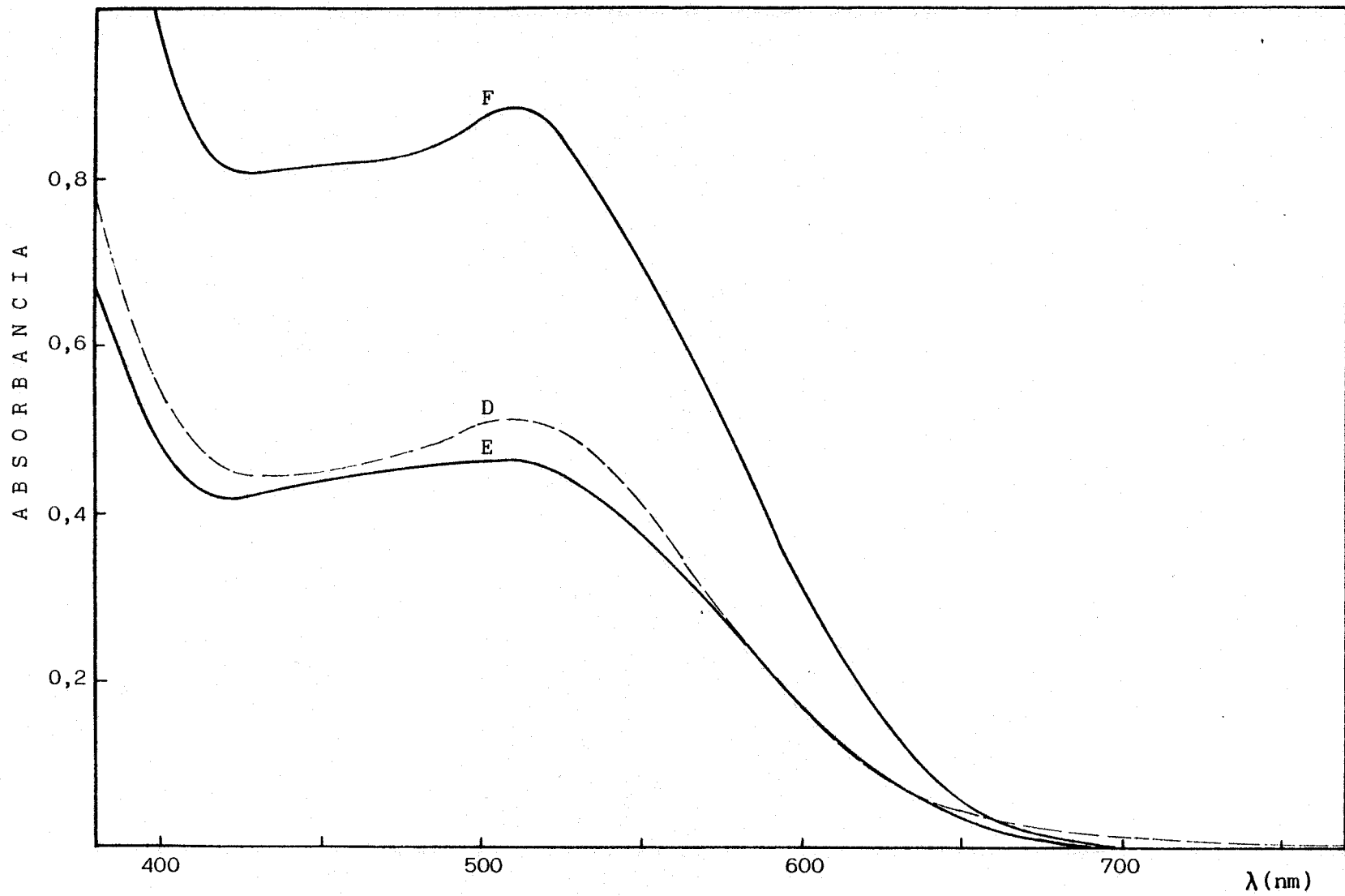


Figura 15 .- Espectros de absorción; D (b=5 mm), E (b=2 mm), F (b=5 mm).

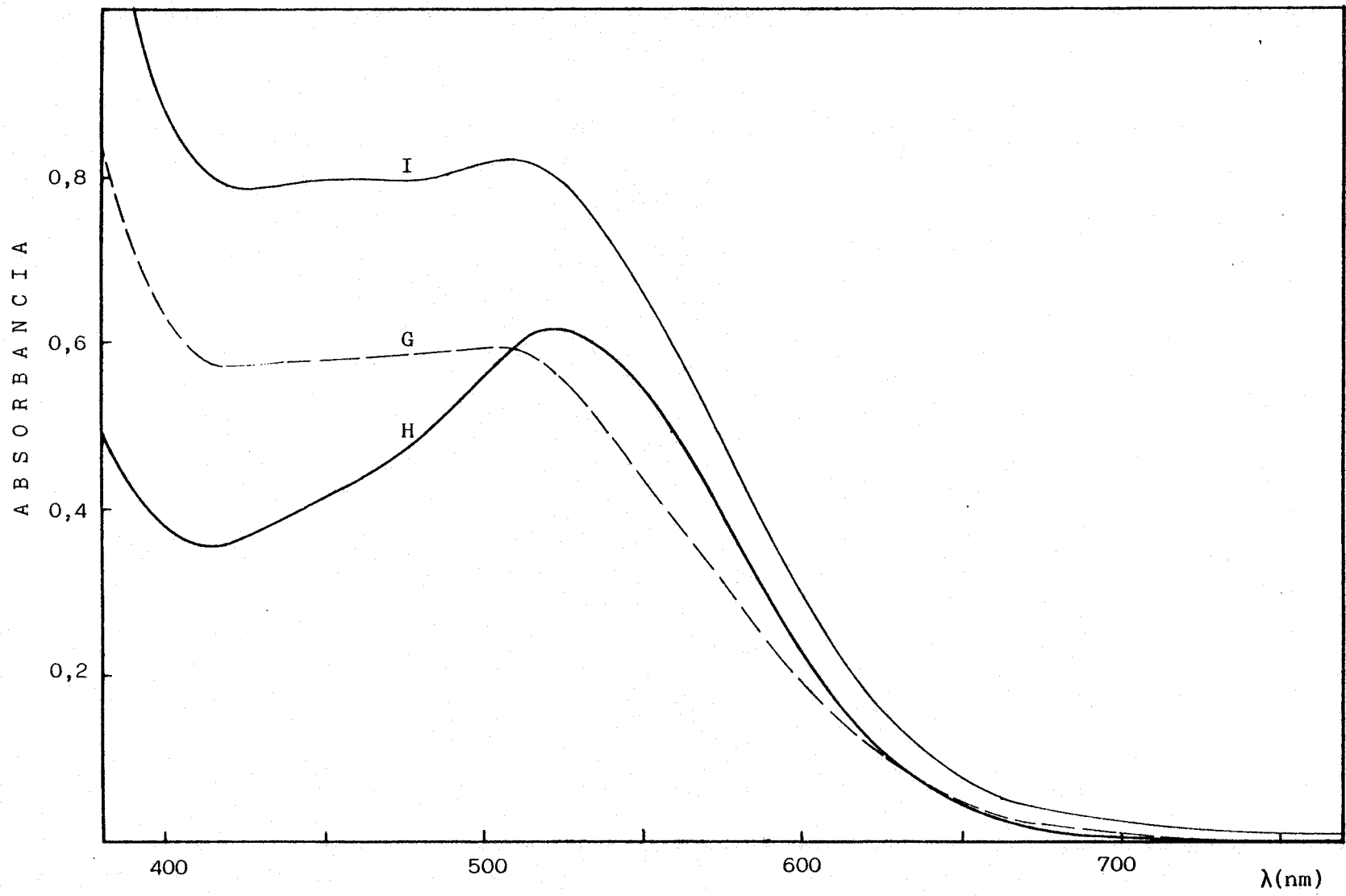


Figura 16 .- Espectros de absorción: G (b=2 mm), H (b=1 mm), I (b=5 mm).

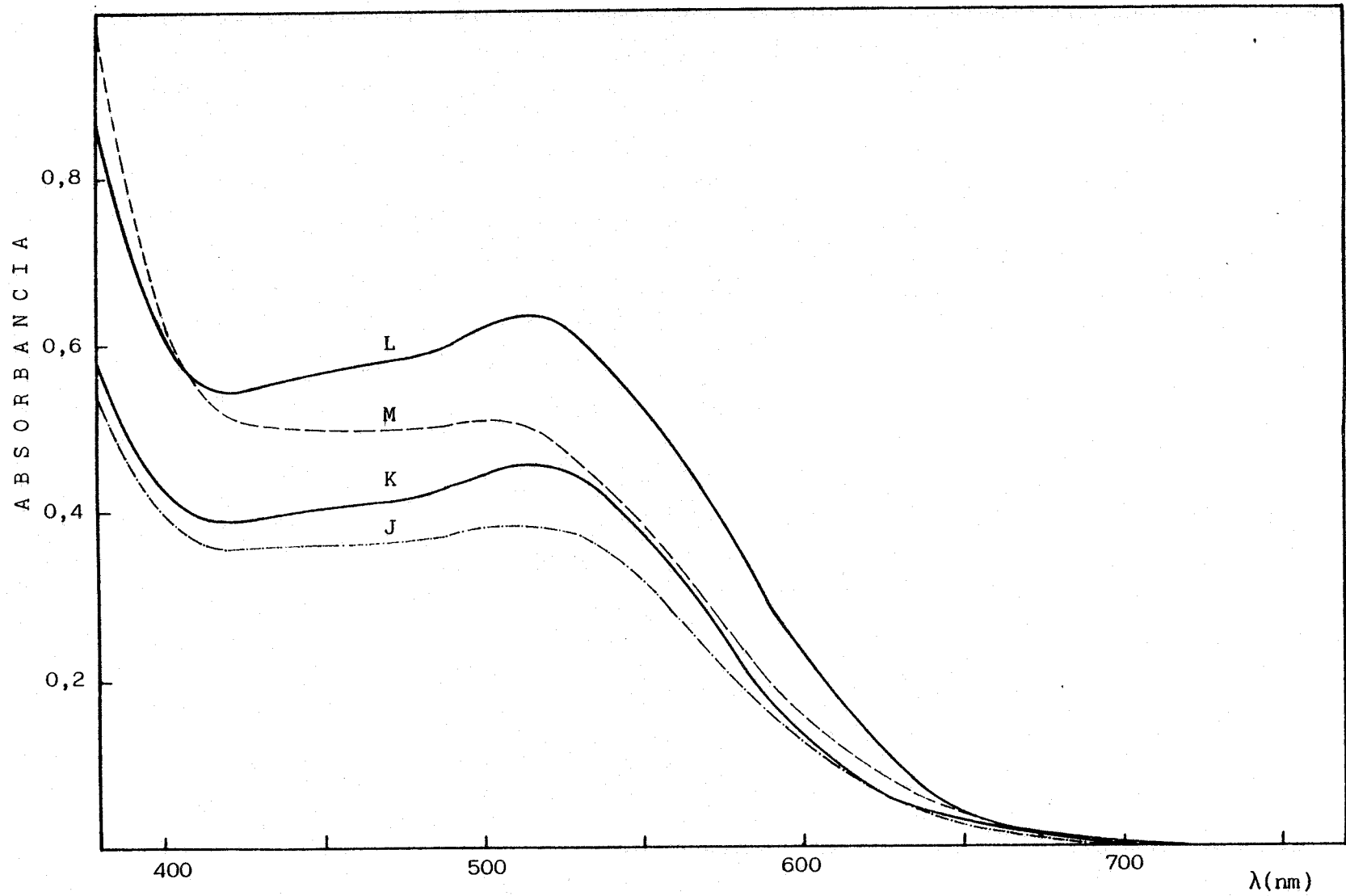


Figura 17 .- Espectros de absorción: J (b=2 mm), K (b=2 mm), L (b=2 mm), M (b=5 mm).



TABLA III . CARACTERISTICAS DE LOS ESPECTROS  
 DE ABSORCION DE LOS VINOS.  
 MUESTRAS CON D.O.

Muestra	Longitud de onda de máxima A	Absorbancia corregida (b=10 mm)
A	505,4	1,275
B	508,6	1,242
C	380	4,545
D	510,9	1,020
E	505,8	2,335
F	510,2	1,754
G	503,4	3,000
H	521,0	6,200
I	508,2	1,655
J	513,4	1,915
K	515,4	2,285
L	514,2	3,185
M	504,2	1,020

TABLA IV . CARACTERISTICAS DE LOS ESPECTROS  
DE ABSORCION DE LOS VINOS  
MUESTRAS DE VINOS TINTOS Y ROSADOS ANDALUCES

Muestra	Tiempo transcurrido	Longitud de onda de máxima A	Absorbancia corregida (b = 10 mm)
N <sub>1</sub>	Dentro de las 24 h	527,4	5,730
N <sub>2</sub>	Dentro de las 24 h	529,4	5,310
N <sub>3</sub>	Dos días	527,4	5,630
N <sub>4</sub>	Una semana	528,2	6,150
N <sub>5</sub>	Más de dos semanas	520,2	5,490
N <sub>6</sub>	Tres semanas	526,2	5,180
O <sub>1</sub>	Dentro de las 24 h	529,0	5,370
O <sub>2</sub>	Dentro de las 24 h	527,4	4,770
O <sub>3</sub>	Dos días	527,4	5,550
O <sub>4</sub>	Más de dos semanas	522,2	5,420
O <sub>5</sub>	Cuatro semanas	525,8	6,810
O <sub>6</sub>	Cuatro semanas	524,2	7,020
P <sub>1</sub>	Dentro de las 24 h	525,0	1,940
P <sub>2</sub>	Dentro de las 24 h	525,0	1,760
P <sub>3</sub>	Una semana	524,2	1,922
P <sub>4</sub>	Más de dos semanas	527,0	3,050
P <sub>5</sub>	Cuatro semanas	521,8	2,815
P <sub>6</sub>	Cinco semanas	517,8	2,955
Q <sub>1</sub>	Dentro de las 24 h	523,3	0,936
Q <sub>2</sub>	Un día	522,6	0,726
Q <sub>3</sub>	Una semana	522,2	0,958
Q <sub>4</sub>	Más de dos semanas	517,0	1,220
Q <sub>5</sub>	Cuatro semanas	517,4	1,273
Q <sub>6</sub>	Cinco semanas	515,0	1,413

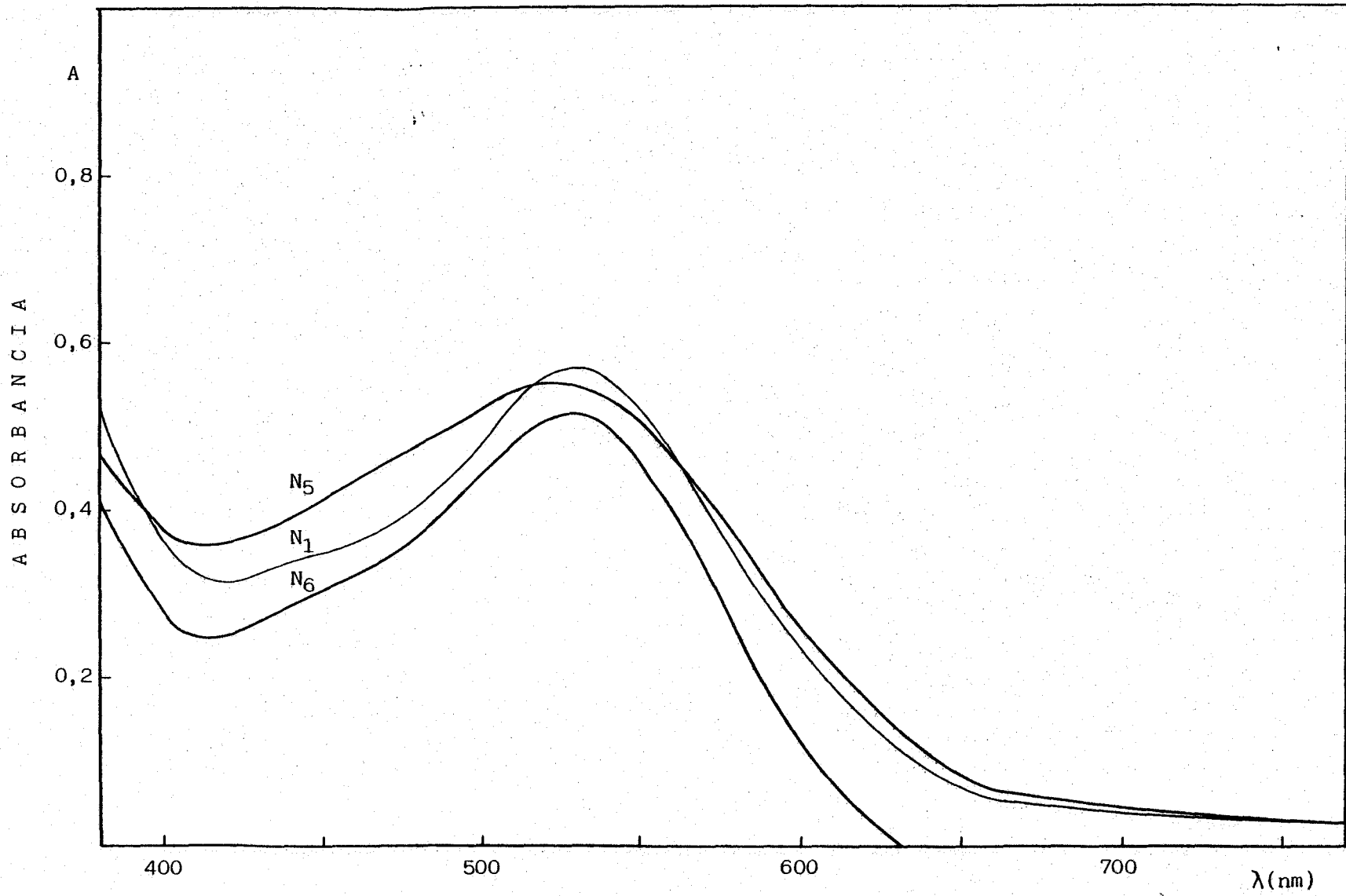


Figura 18 .- Espectros de absorcion: N<sub>1</sub>, N<sub>5</sub>, N<sub>6</sub>. b=1 mm.

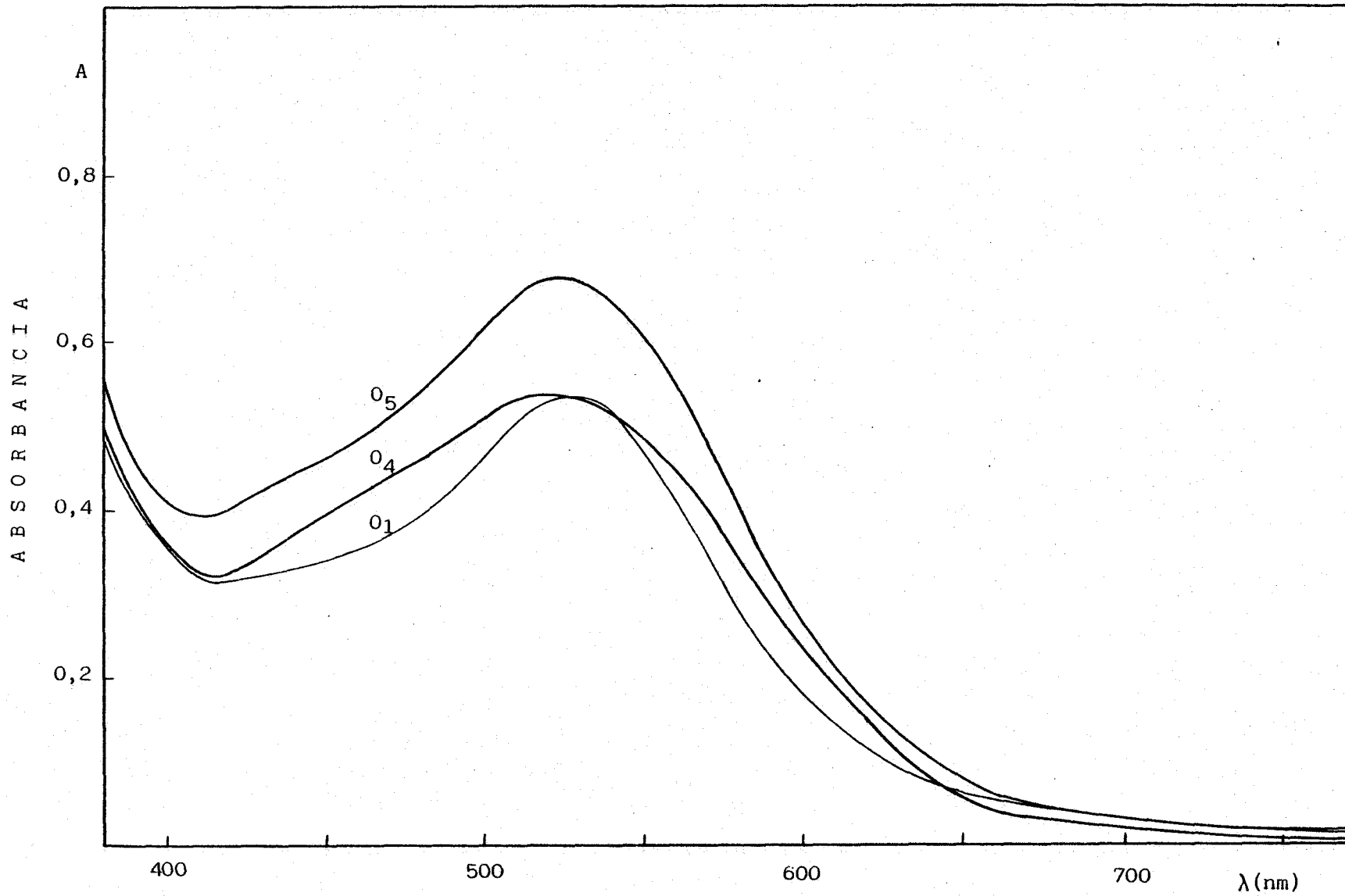


Figura 19 .- Espectros de absorción: 01, 04, 05. b=1 mm.

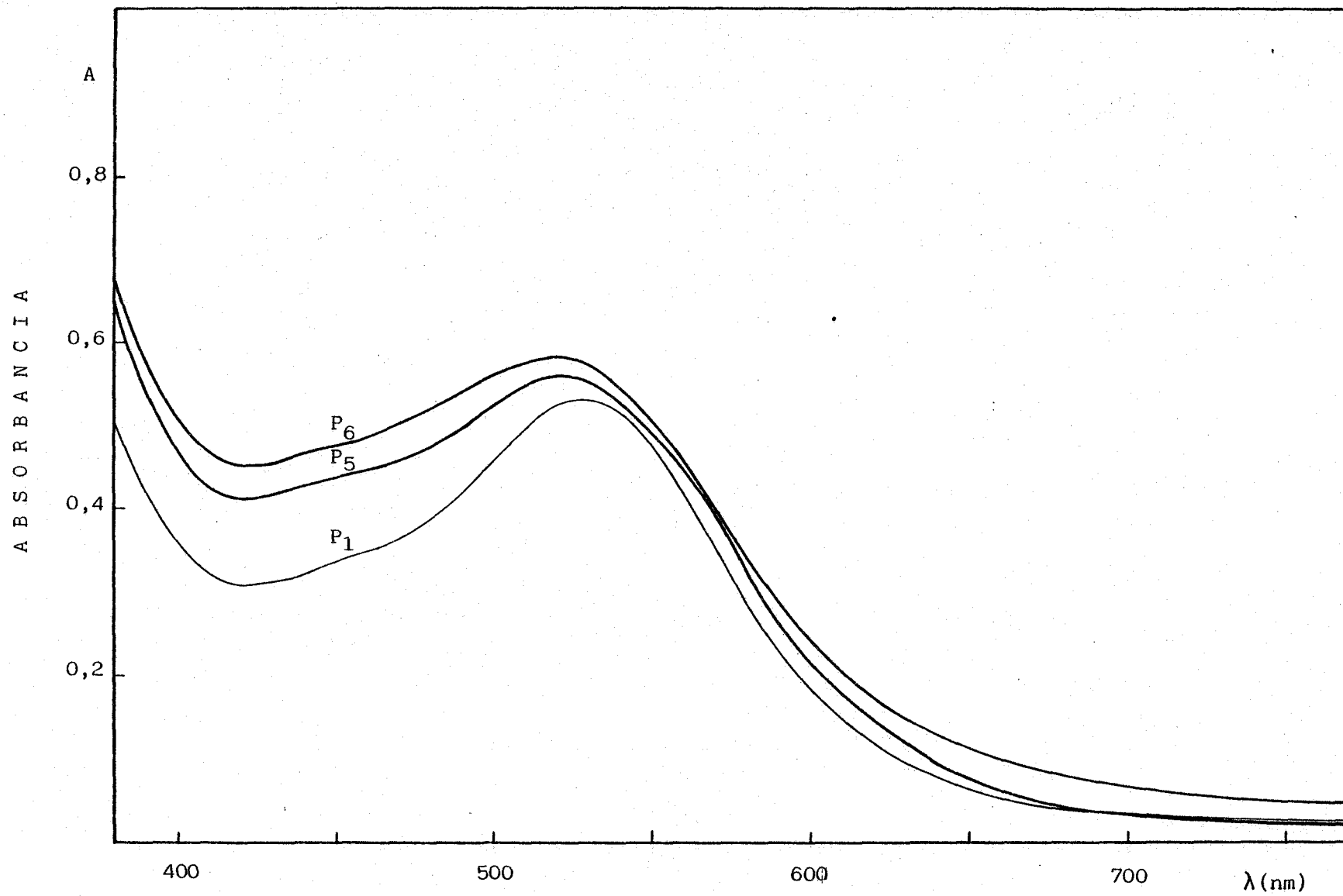


Figura 20 .- Espectros de absorción: P<sub>1</sub> (b=5 mm), P<sub>5</sub> (b=2 mm), P<sub>6</sub> (b=2 mm).

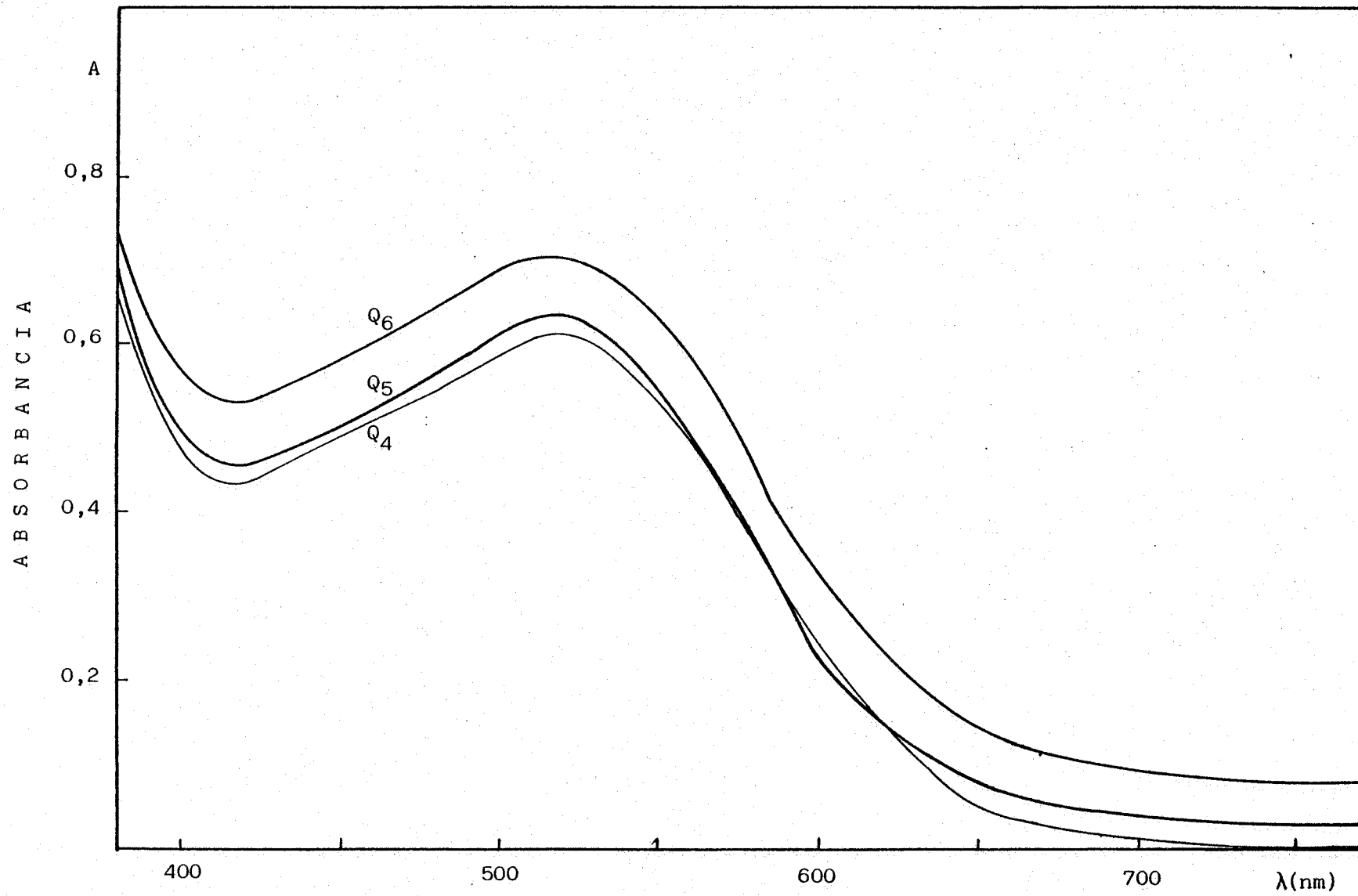


Figura 21 .- Espectros de absorción: Q<sub>4</sub>, Q<sub>5</sub>, Q<sub>6</sub>. b=5 mm.

muestra ha sufrido un proceso de envejecimiento.

En el período de una semana, las variaciones de  $\lambda_{\text{máx}}$  no son determinantes; a partir de una semana de retraso en la medida espectral, se observa un desplazamiento hipsocrómico bastante sistemático.

Como corresponde a la calificación de vinos jóvenes, las muestras N a Q presentan una  $\lambda_{\text{máx}}$  que supera los 520 nm, tal como le sucedía a la muestra H. La  $A_{\text{corregida}}$  sufre, en general, un efecto hipercrómico conforme se dilata el momento del trazado de los espectros.

### III.3 METODO DE REFERENCIA

De acuerdo con los métodos oficiales, procedimos al cálculo de las absorbancias a las longitudes de onda de 445, 495, 550 y 625 nm para las distintas muestras en estudio. Dichas absorbancias se corrigieron para los distintos pasos de luz de las cubetas utilizadas, y a partir de las absorbancias corregidas, se obtuvieron las transmitancias correspondientes. Aplicando las fórmulas oficiales, se hallaron, primero, los valores tristímulos (X,Y,Z), y luego, a partir de éstos, las coordenadas de cromaticidad, x, y, z. Dichos valores aparecen recogidos en las Tablas V y VI. La representación gráfica de las coordenadas x, y, aparece en las Figuras 22 y 23, en las cuales, se muestra el diagrama de cromaticidad-(x,y) dividido en sus distintos campos coloreados (100).

Como se puede observar, las muestras A hasta M se sitúan dentro de la zona de color rojo del diagrama, encontrándose sus longitudes de onda dominantes entre 600,5 y 614,5 (Tabla VII).

TABLA V . VALORES TRISTIMULOS Y COORDENADAS DE CROMATICIDAD (Método Oficial).  
MUESTRAS CON DENOMINACION DE ORIGEN (D.O.)

Muestra	X	Y	Z	x	y	z
A	0,276	0,181	0,072	0,521	0,342	0,137
B	0,330	0,210	0,090	0,524	0,333	0,143
C	0,154	0,083	0,002	0,643	0,346	0,010
D	0,363	0,248	0,144	0,481	0,328	0,191
E	0,143	0,074	0,008	0,636	0,330	0,034
F	0,208	0,117	0,027	0,590	0,332	0,078
G	0,134	0,067	0,001	0,662	0,331	0,007
H	0,039	0,019	8,4 10 <sup>-5</sup>	0,677	0,322	0,001
I	0,230	0,134	0,029	0,586	0,340	0,074
J	0,228	0,122	0,019	0,618	0,330	0,052
K	0,186	0,094	0,011	0,639	0,323	0,038
L	0,102	0,049	0,002	0,666	0,323	0,011
M	0,351	0,248	0,115	0,492	0,347	0,161



TABLA VI . VALORES TRISTIMULOS Y COORDENADAS DE CROMATICIDAD (Método Oficial).  
MUESTRAS DE VINOS TINTOS Y ROSADOS ANDALUCES.

Muestra	X	Y	Z	x	y	z
N <sub>1</sub>	0,022	0,010	2,9x10 <sup>-4</sup>	0,672	0,319	0,009
N <sub>2</sub>	0,044	0,021	6,4x10 <sup>-4</sup>	0,671	0,319	0,010
N <sub>3</sub>	0,040	0,019	5,5x10 <sup>-4</sup>	0,672	0,319	0,009
N <sub>4</sub>	0,023	0,011	2,0x10 <sup>-4</sup>	0,674	0,320	0,006
N <sub>5</sub>	0,009	0,004	1,2x10 <sup>-4</sup>	0,672	0,320	0,008
N <sub>6</sub>	0,242	0,115	1,2x10 <sup>-3</sup>	0,675	0,321	0,003
O <sub>1</sub>	0,030	0,014	5,2x10 <sup>-4</sup>	0,670	0,318	0,011
O <sub>2</sub>	0,061	0,029	1,3x10 <sup>-3</sup>	0,668	0,317	0,015
O <sub>3</sub>	0,043	0,020	6,8x10 <sup>-4</sup>	0,671	0,319	0,011
O <sub>4</sub>	0,014	0,006	1,9x10 <sup>-4</sup>	0,672	0,319	0,009
O <sub>5</sub>	0,009	0,004	3,4x10 <sup>-5</sup>	0,676	0,322	0,025
O <sub>6</sub>	0,003	0,001	1,1x10 <sup>-5</sup>	0,676	0,322	0,003

TABLA VI (Cont.).

Muestra	X	Y	Z	x	y	z
P <sub>1</sub>	0,150	0,079	0,035	0,567	0,301	0,132
P <sub>2</sub>	0,194	0,104	0,052	0,553	0,298	0,149
P <sub>3</sub>	0,197	0,102	0,048	0,567	0,294	0,139
P <sub>4</sub>	0,037	0,019	0,030	0,634	0,315	0,051
P <sub>5</sub>	0,084	0,041	0,007	0,634	0,312	0,054
P <sub>6</sub>	0,072	0,035	0,005	0,640	0,316	0,045
Q <sub>1</sub>	0,382	0,256	0,246	0,432	0,289	0,279
Q <sub>2</sub>	0,570	0,394	0,392	0,421	0,291	0,289
Q <sub>3</sub>	0,448	0,288	0,262	0,449	0,289	0,262
Q <sub>4</sub>	0,274	0,170	0,127	0,480	0,298	0,222
Q <sub>5</sub>	0,262	0,161	0,114	0,488	0,300	0,213
Q <sub>6</sub>	0,185	0,115	0,080	0,488	0,302	0,211

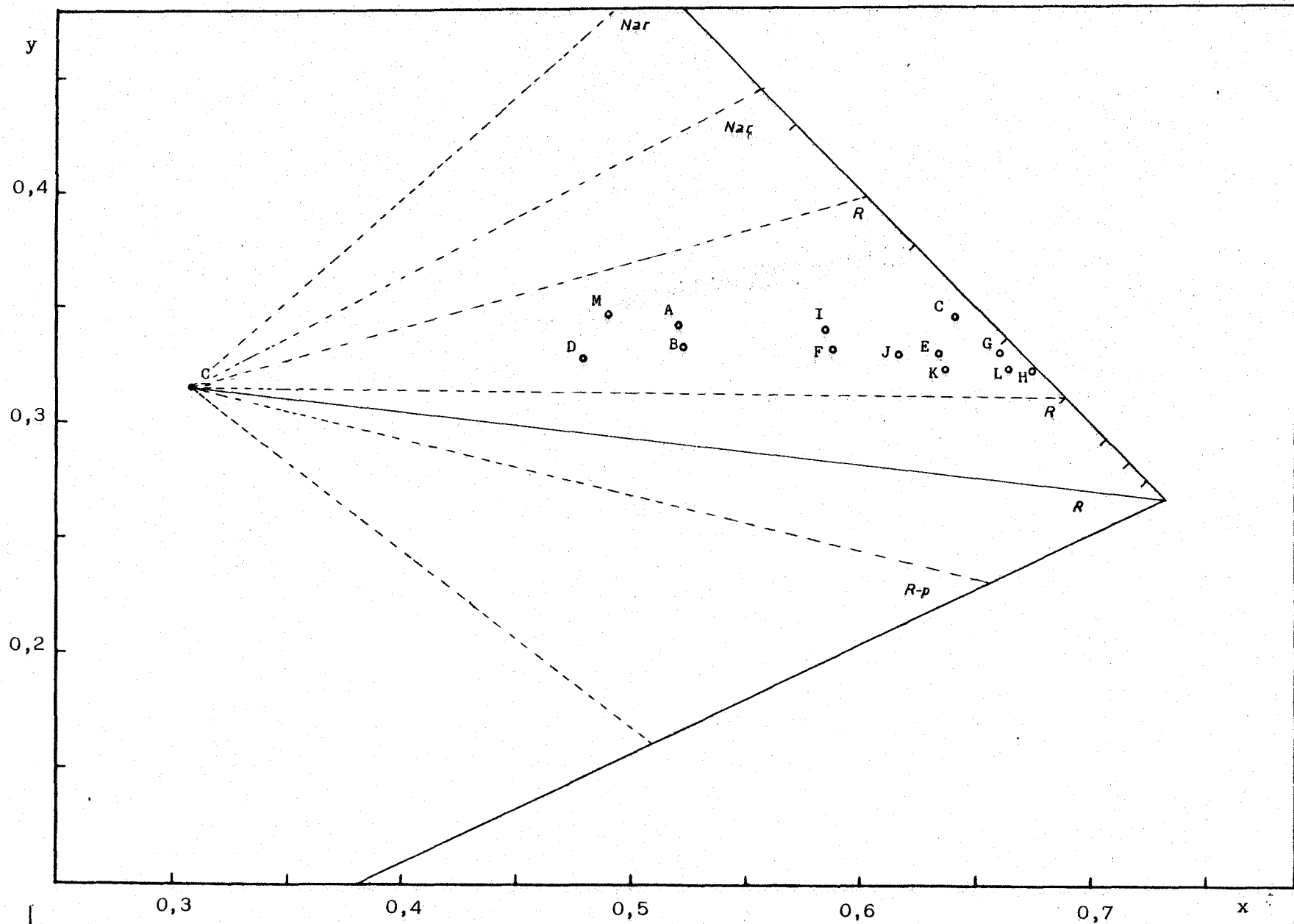


Figura 22 .- Diagrama x,y (O.I.V.V.). Muestras con D.O.

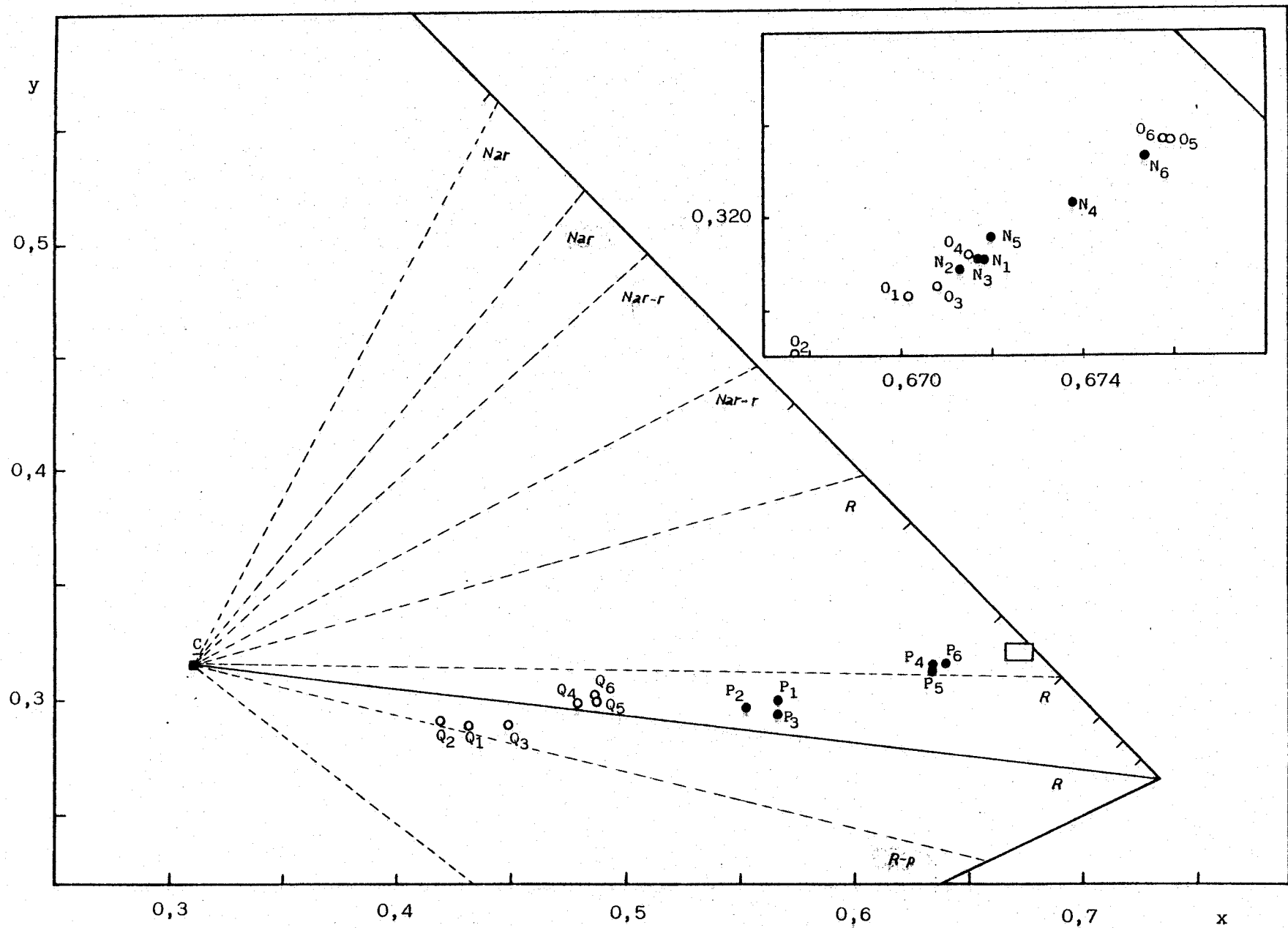


Figura 23 .- Diagrama x,y (O.I.V.V.). Muestras de tintos y rosados andaluzes.

TABLA VII. PARAMETROS CROMATICOS (Método Oficial).  
MUESTRAS CON D.O.

Muestra	Luminosidad (%)	Saturación (%)	Longitud de onda dominante	Intensidad colorante	Tonalidad (°)
A	18,116	63,445	603,5	2,489	0,343
B	20,975	61,754	607	2,321	7,392
C	8,293	97,229	606	5,125	-25,408
D	24,788	48,964	608	1,908	6,378
E	7,433	90,878	611	4,385	11,585
F	11,731	79,204	609	3,383	6,491
G	6,686	98,170	611	5,785	0,286
H	1,867	99,609	614,5	9,790	68,889
I	13,358	80,146	606,5	3,224	1,943
J	12,202	86,039	611	3,630	7,970
K	9,430	89,857	613,5	4,235	18,521
L	4,943	97,091	613,5	5,905	23,989
M	24,769	56,814	600,5	2,052	-2,286

TABLA VIII. PARAMETROS CROMATICOS (Método Oficial).  
MUESTRAS DE VINOS TINTOS Y ROSADOS ANDALUCES.

Muestra	Luminosidad (%)	Saturación (%)	Longitud de onda dominante	Intensidad colorante	Tonalidad (°)
N <sub>1</sub>	1,026	97,566	615	8,930	67,295
N <sub>2</sub>	2,072	97,361	615	8,110	66,225
N <sub>3</sub>	1,911	97,547	615	8,520	68,199
N <sub>4</sub>	1,112	98,434	615	9,490	69,746
N <sub>5</sub>	0,443	97,751	615	8,960	63,435
N <sub>6</sub>	11,511	99,125	614,5	7,560	69,109
O <sub>1</sub>	1,434	96,932	615,5	8,340	65,158
O <sub>2</sub>	2,897	95,915	616	7,300	63,435
O <sub>3</sub>	2,024	97,157	615,5	8,390	68,119
O <sub>4</sub>	0,648	97,517	615	8,640	65,556
O <sub>5</sub>	0,438	99,338	614,5	10,710	70,017
O <sub>6</sub>	0,135	99,329	614,5	11,470	68,277

TABLA VIII (Cont.).

Muestra	Luminosidad (%)	Saturación (%)	Longitud de onda dominante	Intensidad colorante	Tonalidad (°)
P <sub>1</sub>	7,947	64,622	630	3,411	23,419
P <sub>2</sub>	10,433	60,050	636	3,048	23,419
P <sub>3</sub>	10,198	62,938	640	3,224	30,491
P <sub>4</sub>	1,863	86,356	617	5,500	31,383
P <sub>5</sub>	4,128	85,536	619	4,880	36,502
P <sub>6</sub>	3,536	88,064	617	5,120	33,024
Q <sub>1</sub>	25,565	25,445	493,5 *	1,564	16,383
Q <sub>2</sub>	39,392	22,714	494 *	1,153	15,908
Q <sub>3</sub>	28,797	29,837	493 *	1,551	19,341
Q <sub>4</sub>	17,021	40,668	670	2,076	19,965
Q <sub>5</sub>	16,052	43,146	645	2,188	19,762
Q <sub>6</sub>	11,469	43,567	637	2,463	19,356

\* Longitud de onda complementaria.

Las muestras N y O presentan un rango muy estrecho de  $\lambda_d$  (614,5-616 nm) (Tabla VIII) lo que demuestra que se trata de dos vinos muy semejantes en su composición y elaboración. Las muestras P y Q exhiben un rango más amplio de  $\lambda_d$  (617-670 nm) (Tabla VIII) situándose algunas de ellas en el campo del rojo púrpuro o púrpuras no espectrales.

Los valores porcentuales para la pureza o saturación vienen ofrecidos en las Tablas VII y VIII. En lugar del procedimiento gráfico que se propone en el método oficial y que puede conducir a medidas erróneas, se ha utilizado un procedimiento original basado en la ecuación de la recta. La fórmula, cuya deducción aparece en el Apéndice I, es la siguiente:

$$\text{Saturación(\%)} = \frac{\overline{CP}}{\overline{CL}} \times 100 = 100 \left[ \frac{(x_p - 0,3101)^2 + (y_p - 0,3163)^2}{(x_L - 0,3101)^2 + (y_L - 0,3163)^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

A la vista de los resultados obtenidos, las muestras C, G, H y L tienen un color muy puro, próximo al 100% de saturación, destacando en este sentido la muestra H sobre todas. El resto de las muestras de la Tabla VII presentan una saturación variable que supera el 50% excepto en la muestra D. Se puede decir que las que presentan menor pureza en el color son A, B, M y D.

En cuanto al segundo grupo, como se puede observar en la Tabla VIII, hemos de distinguir, por una parte, las muestras de tintos N y O, que alcanzan una pureza de color muy alta, entre el 95 y el 100%. Por otra parte, las muestras P, también de tintos, presentan una saturación que oscila entre el 60 y el 90%. Las muestras Q, que pertenecen a los rosados son, lógicamente, de color menos saturado, por debajo del 50%.

Una deducción bastante concluyente, a partir de los resultados reflejados en las Tablas VII y VIII, es que la satura-



ción aumenta con el tiempo transcurrido.

Las muestras menos saturadas, normalmente se corresponden con un mayor porcentaje de luminosidad; esto es lo que ocurre en las muestras A, B, D y M del primer grupo. La muestra H, que es la más saturada, presenta un porcentaje de luminosidad inferior al 2%. Igual comportamiento se observa para las muestras del segundo grupo. En este sentido, los rosados exhiben los mayores porcentajes de luminosidad.

#### III.4 METODO RAPIDO

Este método tomado de la O.I.V.V. sólo es aplicable a vinos con las características de color (tintos y rosados) que ofrecen las muestras en estudio. En realidad, es un método orientativo pero importante, sobre todo porque puede ofrecer una información valiosa, directamente, a partir de las absorbancias a 420 y 520 nm. Por lo tanto, la simplicidad del método no le resta utilidad.

Se puede observar (Tablas VII y VIII) que el total de las muestras correspondientes a los vinos N y O presentan una intensidad colorante ( $I_c$ ) superior a las de D. O., siendo similar la intensidad a la de la muestra H, vino que viene presentando para otros parámetros valores singulares. Las muestras P ofrecen una intensidad colorante similar a las muestras seleccionadas de D. O. Los rosados, Q, exhiben los valores más bajos de  $I_c$ .

En general, igual que sucedía con la saturación, la intensidad colorante aumenta con el tiempo transcurrido.

La O.I.V.V. realiza un intento de clasificación de los vinos tomando como base la tonalidad, parámetro que resulta de la comparación en el espectro de las absorbancias a 420 y 520 nm. En definitiva, depende del predominio de la intensidad de absorción a una de las longitudes de onda citadas.

De acuerdo con los datos obtenidos, la clasificación por tonalidades, por este método rápido, para nuestras muestras sería:

- Vinos tintos: A, B, D, E, F, G, I, J, K, L, P, Q
- Vinos tintos púrpuras: H, N, O
- Vinos tintos pálidos: C, M

La mayoría de las muestras quedan clasificadas, así, como vinos tintos. Existen, sin embargo, tres tipos de muestras que se clasifican como tintos púrpuras, de ellos sólo uno de los de D. O., la muestra H, y las N y O, que pertenecen a los tintos andaluces.

Es curioso observar como las muestras Q, que por su elaboración y apreciación visual se consideran como rosados, en esta clasificación aparecen como tintos. Por otro lado, las muestras C y M ofrecen un ángulo negativo para la tonalidad, lo que se corresponde con el tono pálido observado en su examen visual.

### III.5 SISTEMA COLORIMETRICO C.I.E. 1931 (x,y)

De los métodos generales que ha propuesto la C.I.E. para el cálculo de las coordenadas de cromaticidad, hemos escogido el de las ordenadas ponderadas, por ser el que se usa más asiduamente en los estudios cromáticos. Comoquiera que es necesario manejar una gran cantidad de datos, hemos confeccionado un programa de cálculo (cuyo listado y dos ejemplos de su ejecución aparecen en el Apéndice II) que aplicamos en la determinación de los distintos parámetros cromáticos a partir de ahora.

Se obtuvieron, para todas y cada una de las muestras, los cuarenta valores de absorbancia experimental necesarios para el desarrollo del método, entre 380 y 770 nm, a intervalos regu-

lares de 10 nm. Estas absorbancias experimentales se corrigieron debidamente por el paso de luz y luego se pasaron a transmitancias. Dichos valores de transmitancia se multiplican por los factores tabulados (Tabla II), y los productos obtenidos se suman para obtener los valores tristímulos. A partir de éstos, por la fórmula general que ya vimos, se consiguen las coordenadas de cromaticidad (x,y,z).

En las Tablas IX y X se dan conjuntamente, para cada muestra de vino, los valores tristímulos y sus coordenadas de cromaticidad correspondientes. En las Figuras 24 y 25 se representan dichas coordenadas en el diagrama cromático CIE 1931 (x,y). Si comparamos los puntos que representan a las coordenadas en el sistema CIE con los análogos para el método de referencia O.I.V.V. (Figuras 22 y 23), se observa:

- Las muestras G, L y H se encuentran menos agrupadas por el sistema CIE, fundamentalmente por lo que se refiere a la H
- La situación de los puntos en el diagrama cromático para las muestras del segundo grupo ofrece una clara disposición en función del tiempo transcurrido hasta la realización del estudio cromático
- Las muestras N y O se encuentran en una zona muy estrecha del diagrama; sus características cromáticas no parecen afectarse demasiado por el tiempo transcurrido
- Hay que destacar un hecho diferenciativo para las muestras  $Q_1$ ,  $Q_2$  y  $Q_3$ , que se sitúan en la zona de los púrpuras no espectrales, cuando se aplica el método de la O.I.V.V.

Las longitudes de onda dominante, aparecen en las Tablas XI y XII. Para las muestras con D.O. se aprecia que estas

TABLA IX . VALORES TRISTIMULOS Y COORDENADAS DE CROMATICIDAD (Sistema C.I.E 1931).  
MUESTRAS CON D.O.

Muestra	X	Y	Z	x	y	z
A	27,614	18,348	7,115	0,520	0,345	0,135
B	33,439	21,857	8,981	0,520	0,340	0,140
C	15,183	8,081	0,253	0,646	0,344	0,011
D	37,126	25,934	14,437	0,479	0,335	0,186
E	13,751	6,943	0,774	0,641	0,323	0,036
F	20,200	11,341	2,745	0,589	0,331	0,080
G	12,788	6,160	0,143	0,670	0,323	0,008
H	5,243	2,074	0,001	0,716	0,283	0,001
I	22,563	13,318	2,926	0,582	0,343	0,075
J	22,012	11,984	1,961	0,612	0,333	0,055
K	17,565	8,904	1,123	0,637	0,323	0,041
L	10,014	4,440	0,170	0,685	0,304	0,012
M	35,912	25,697	11,510	0,491	0,351	0,157

TABLA X . VALORES TRISTIMULOS Y COORDENADAS DE CROMATICIDAD (Sistema C.I.E. 1931).  
 MUESTRAS DE VINOS TINTOS Y ROSADOS ANDALUCES.

Muestra	X	Y	Z	x	y	z
N <sub>1</sub>	2,478	1,001	0,030	0,706	0,285	0,009
N <sub>2</sub>	4,892	1,987	0,067	0,704	0,286	0,010
N <sub>3</sub>	4,312	1,760	0,056	0,704	0,287	0,009
N <sub>4</sub>	2,672	1,075	0,021	0,709	0,285	0,006
N <sub>5</sub>	1,669	0,651	0,013	0,715	0,279	0,006
N <sub>6</sub>	35,874	14,102	0,138	0,716	0,281	0,003
O <sub>1</sub>	3,125	1,288	0,052	0,700	0,288	0,012
O <sub>2</sub>	6,181	2,571	0,142	0,695	0,289	0,016
O <sub>3</sub>	4,384	1,805	0,068	0,701	0,289	0,011
O <sub>4</sub>	2,508	0,976	0,022	0,715	0,278	0,006
O <sub>5</sub>	1,710	0,662	0,004	0,720	0,279	0,002
O <sub>6</sub>	0,577	0,223	0,001	0,720	0,278	0,002

TABLA X (Cont.)

Muestra	X	Y	Z	x	y	z
P <sub>1</sub>	14,542	7,891	3,488	0,561	0,304	0,135
P <sub>2</sub>	18,917	10,471	5,225	0,547	0,303	0,151
P <sub>3</sub>	19,122	10,250	4,787	0,560	0,300	0,140
P <sub>4</sub>	3,748	1,761	0,301	0,645	0,303	0,052
P <sub>5</sub>	8,049	3,819	0,720	0,640	0,303	0,057
P <sub>6</sub>	6,907	3,268	0,505	0,647	0,306	0,047
Q <sub>1</sub>	39,636	27,669	24,788	0,430	0,300	0,269
Q <sub>2</sub>	60,104	43,186	39,508	0,421	0,302	0,277
Q <sub>3</sub>	46,857	31,638	26,303	0,447	0,302	0,251
Q <sub>4</sub>	27,263	17,282	12,651	0,477	0,302	0,221
Q <sub>5</sub>	26,228	16,658	13,391	0,483	0,307	0,210
Q <sub>6</sub>	18,458	11,682	8,025	0,484	0,306	0,210

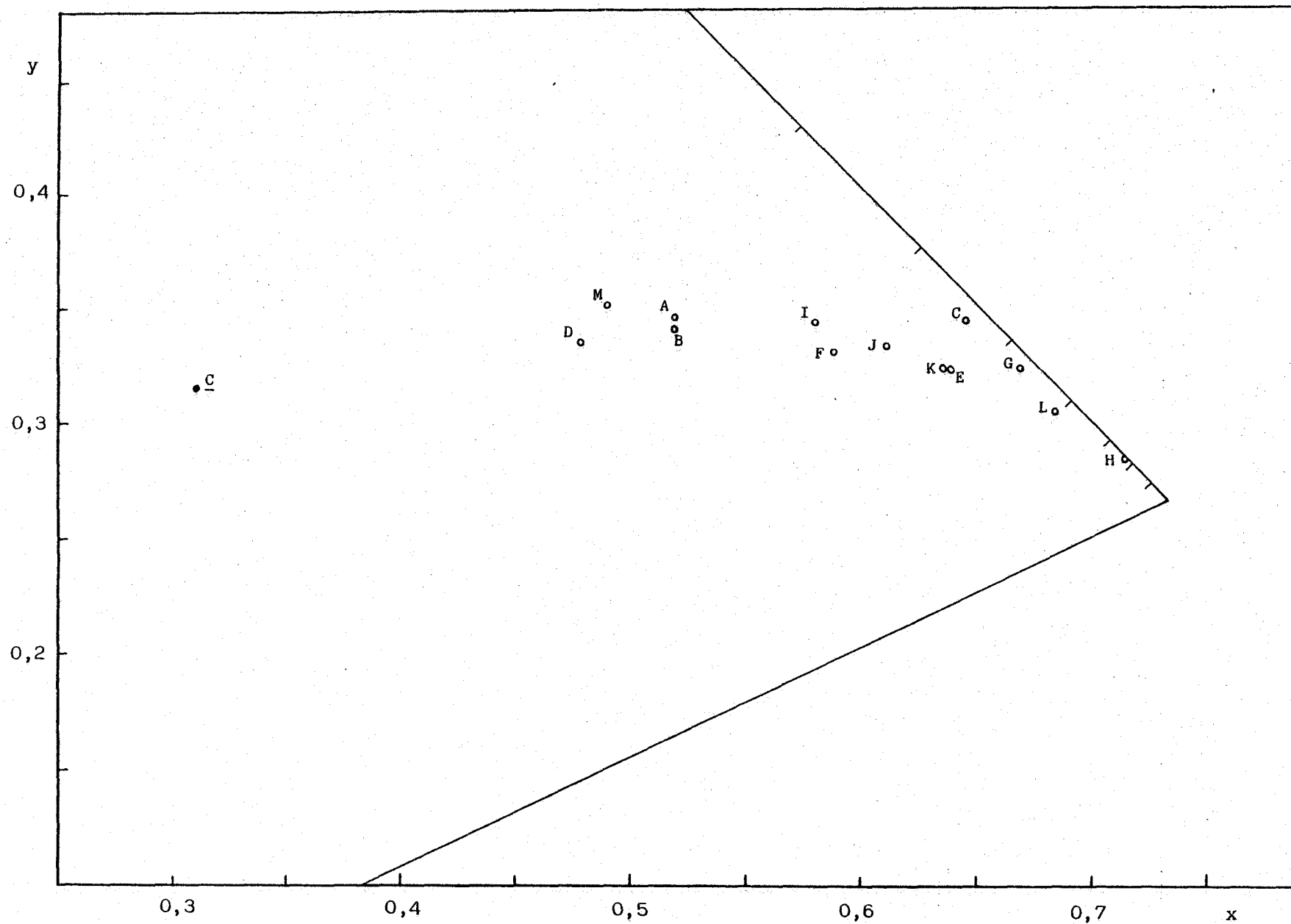


Figura 24 .- Diagrama x,y (C.I.E. 1931). Muestras con D.O.

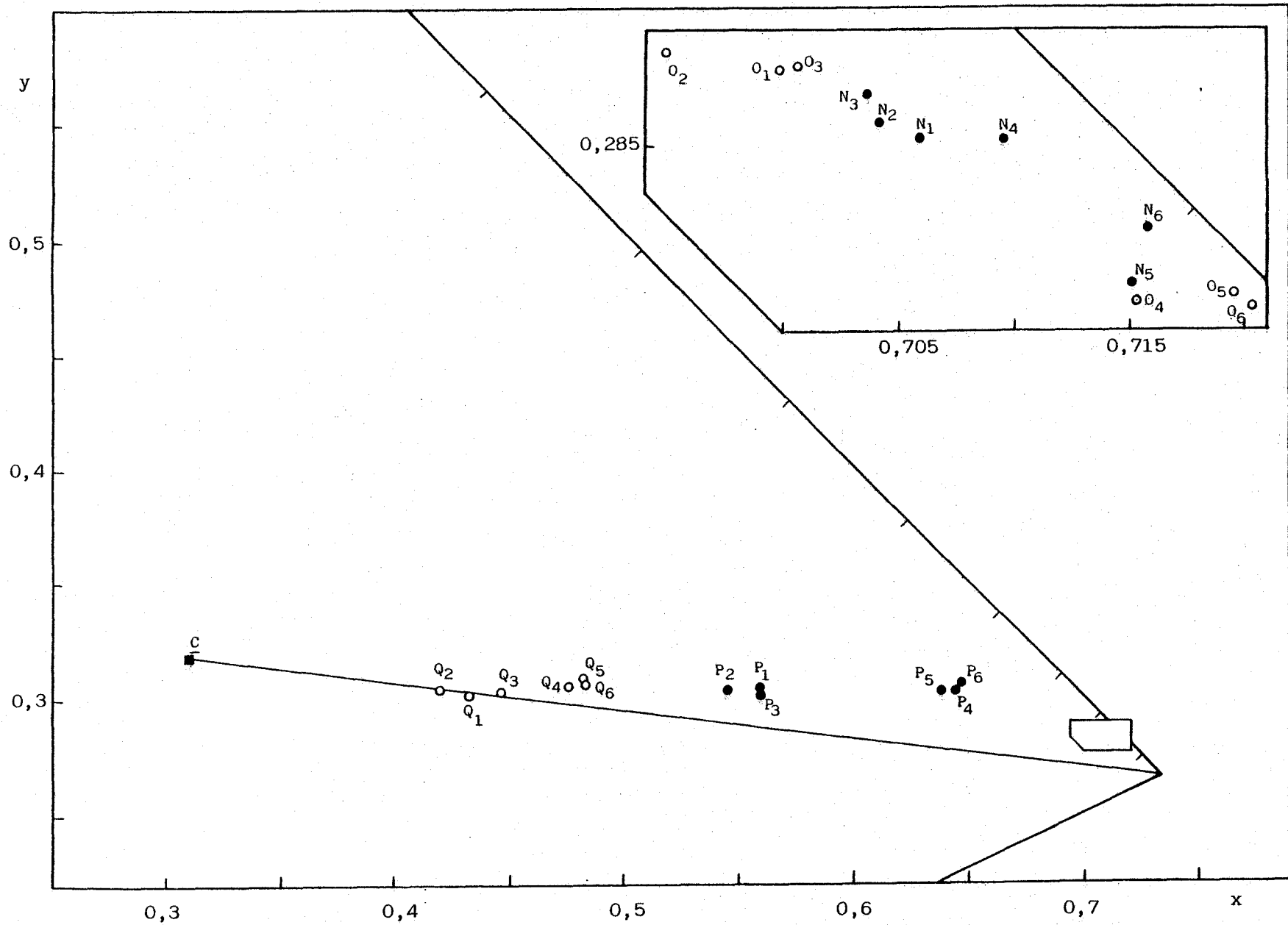


Figura 25 .- Diagrama x,y (C.I.E. 1931). Muestras de tintos y rosados andaluces.



TABLA XI. LONGITUD DE ONDA DOMINANTE.  
 PROCEDIMIENTO GRAFICO. Sistema C.I.E. 1931  
 MUESTRAS CON D.O.

Muestra	Coordenadas del punto L		Longitud de onda dominante
	x	y	
A	0,638	0,362	602,5
B	0,646	0,354	604,5
C	0,656	0,344	607
D	0,647	0,353	604,5
E	0,676	0,324	613,5
F	0,665	0,335	610
G	0,677	0,323	614
H	0,717	0,283	638
I	0,650	0,350	605,6
J	0,664	0,336	609,5
K	0,677	0,324	613,5
L	0,697	0,303	623
M	0,623	0,377	599

TABLA XII. LONGITUD DE ONDA DOMINANTE.  
 PROCEDIMIENTO GRAFICO. Sistema C.I.E. 1931  
 MUESTRAS DE VINOS TINTOS Y ROSADOS ANDALUCES

Muestras	Coordenadas del punto L		Longitud de onda dominante
	x	y	
N <sub>1</sub>	0,715	0,285	636
N <sub>2</sub>	0,715	0,285	636
N <sub>3</sub>	0,714	0,286	634
N <sub>4</sub>	0,715	0,285	636
N <sub>5</sub>	0,722	0,279	643
N <sub>6</sub>	0,719	0,281	640
O <sub>1</sub>	0,713	0,287	634
O <sub>2</sub>	0,712	0,288	633
O <sub>3</sub>	0,712	0,288	633
O <sub>4</sub>	0,722	0,278	645
O <sub>5</sub>	0,722	0,279	643
O <sub>6</sub>	0,722	0,278	645
P <sub>1</sub>	0,702	0,298	626
P <sub>2</sub>	0,708	0,293	629,5
P <sub>3</sub>	0,710	0,290	631
P <sub>4</sub>	0,699	0,301	624
P <sub>5</sub>	0,699	0,301	624
P <sub>6</sub>	0,696	0,305	622
Q <sub>1</sub> *	-	-	492,5
Q <sub>2</sub> *	-	-	492
Q <sub>3</sub>	0,727	0,273	660
Q <sub>4</sub>	0,718	0,282	639
Q <sub>5</sub>	0,705	0,295	628
Q <sub>6</sub>	0,707	0,293	629,5

\* Longitud de onda complementaria

$\lambda_d$  son muy similares a las que se obtuvieron con el método de referencia (Tablas VII y VIII), salvo para el caso de los vinos H y L donde se producen diferencias para  $\lambda_d$ , por ambos métodos, ya destacables. Paralelamente, los vinos N y O ofrecen un comportamiento similar al observado en la muestra H, mientras que en las muestras P y Q la diferencia de  $\lambda_d$  por ambos métodos no es tan significativa, aunque sí apreciable. En definitiva, se intuye que un tratamiento menos riguroso para la obtención de los parámetros cromáticos, tal como utilizan los métodos oficiales, puede conducir a resultados que presentan diferencias notables con los obtenidos con el método más riguroso de la C.I.E.

La luminosidad, expresada por el valor tristímulo Y en %, obtenida por ambos métodos, como se puede observar en las Tablas VII - X, ofrece una buena concordancia. Vale, pues, el mismo comentario que ya se hizo en III.3. Lo mismo podemos decir de la saturación, lo que es evidente si se contemplan las Tablas VII, VIII y XIII, XIV.

La saturación real, a la que nos hemos referido en el párrafo anterior, se ha obtenido mediante la fórmula de la ecuación de la recta, deducida en el Apéndice y ya comentada. La C.I.E. propone dos expresiones simplificadas para el cálculo de la pureza ( $P_e$  y  $P_c$ ), que se han aplicado en nuestras muestras y los resultados aparecen en las Tablas XIII y XIV. A simple vista se observa una excelente concordancia en los valores de la pureza de excitación y de la saturación real. No se aprecia ninguna diferencia entre los valores de  $P_e(x)$  y  $P_e(y)$ , aunque los valores de  $P_e(x)$  se acercan más que los de  $P_e(y)$  a los de la saturación real. Es lógico por la orientación predominante que presentan los puntos en el diagrama a lo largo del eje x.

En cuanto a la pureza colorimétrica, se encuentran valores experimentales análogos o un poco por encima de los correspondientes a los de pureza de excitación. En realidad, si se ob-

TABLA XIII. SATURACION REAL, PUREZAS DE EXCITACION Y COLORIMETRICAS (Sistema C.I.E. 1931).  
MUESTRAS CON D.O.

Muestra	Saturación real (%)	Purezas de excitación (%)		Purezas colorimétricas (%)	
		Pe(x)	Pe(y)	Pc(x)	Pc(y)
A	63,961	63,957	63,850	67,010	66,898
B	62,615	62,610	62,477	65,238	65,099
C	97,119	97,119	97,105	97,349	97,335
D	50,161	50,155	49,971	52,908	52,713
E	90,355	90,354	90,184	90,570	90,401
F	78,579	78,576	78,416	79,523	79,361
G	97,991	97,990	97,946	98,031	97,987
H	99,639	99,639	99,641	99,596	99,598
I	79,825	79,822	79,741	81,404	81,321
J	85,411	85,410	85,309	86,160	86,058
K	89,114	89,112	88,901	89,333	89,121
L	96,884	96,883	96,918	96,755	96,789
M	57,884	57,879	57,787	62,106	62,008

TABLA XIV. SATURACION REAL, PUREZAS DE EXCITACION Y COLORIMETRICAS (Sistema C.I.E. 1931).  
 MUESTRAS DE VINOS TINTOS Y ROSADOS ANDALUCES

Muestra	Saturación real (%)	Purezas de excitación (%)		Purezas colorimétricas (%)	
		Pe(x)	Pe(y)	Pc(x)	Pc(y)
N <sub>1</sub>	97,693	97,693	97,704	97,444	97,455
N <sub>2</sub>	97,422	97,422	97,434	97,151	97,164
N <sub>3</sub>	97,551	97,551	97,563	97,304	97,315
N <sub>4</sub>	98,503	98,503	98,511	98,342	98,349
N <sub>5</sub>	98,473	98,473	98,479	98,270	98,276
N <sub>6</sub>	99,265	99,265	99,268	99,175	99,178
O <sub>1</sub>	96,859	96,858	96,874	96,555	96,571
O <sub>2</sub>	95,729	95,728	95,750	95,328	95,349
O <sub>3</sub>	97,089	97,089	97,104	96,810	96,824
O <sub>4</sub>	98,301	98,301	98,307	98,070	98,077
O <sub>5</sub>	99,556	99,556	99,557	99,496	99,498
O <sub>6</sub>	99,585	99,585	99,586	99,528	99,529

TABLA XIV. (Cont.)

Muestra	Saturación real (%)	Purezas de excitación (%)		Purezas colorimétricas (%)	
		Pe(x)	Pe(y)	Pc(x)	Pc(y)
P <sub>1</sub>	63,997	63,994	64,271	62,607	62,878
P <sub>2</sub>	59,614	59,610	59,859	57,787	58,029
P <sub>3</sub>	62,507	62,504	62,710	60,494	60,694
P <sub>4</sub>	86,160	86,159	86,287	85,562	85,690
P <sub>5</sub>	84,701	84,700	84,842	84,056	84,198
P <sub>6</sub>	87,339	87,338	87,490	86,917	87,068
Q <sub>1</sub>	27,989	27,983	28,168	24,216	24,377
Q <sub>2</sub>	25,980	25,973	26,176	22,613	22,789
Q <sub>3</sub>	32,852	32,846	33,068	29,673	29,874
Q <sub>4</sub>	40,827	40,821	41,067	38,079	38,309
Q <sub>5</sub>	43,852	43,846	44,222	42,154	42,516
Q <sub>6</sub>	43,747	43,741	44,087	41,893	42,224

servan las fórmulas para ambas se podrá deducir que la analogía depende del factor  $y_1/y$ . Si este factor es igual a la unidad, esto es, si el punto considerado coincidiera con el de su  $\lambda_d$ ,  $P_e = P_c$ . Cuanto mayor sea la separación entre ambos puntos, tanto mayor será la diferencia a favor de la pureza colorimétrica sobre la de excitación.

### III.6 ESCALAS DE CROMATICIDAD UNIFORME UCS 1960 Y UCS 1976

La intención del Comité de Colorimetría de la C.I.E. al pasar de las coordenadas CIE 1931 (x,y) a otros espacios coloreados, fue la de conseguir un espacio perceptualmente más uniforme que el diagrama (x,y). Todo ello venía inducido por la necesidad del desarrollo de una fórmula satisfactoria de diferencia de color, problema que comienza a incluirse en los programas de trabajo de la C.I.E. en los años cincuenta.

La Escala de Cromaticidad Uniforme CIE UCS 1960 fue propuesta originalmente por Judd y Wyszecki (91) que la escogen como una de las más adecuadas en aquel tiempo para resolver situaciones prácticas en la industria.

En las Tablas XV y XVI, y en las Figuras 26 y 27 se ofrecen los datos de las coordenadas y las representaciones de las mismas, respectivamente. Comparando estos puntos con los que se ofrecen en el diagrama CIE (x,y) se observa, en primer lugar, cierta similitud. Se hace más patente, quizás, el desplazamiento que sufren algunas muestras, como la H, por ejemplo, con respecto a su posición por el método oficial.

En las Tablas XV y XVI, y en las Figuras 28 y 29 se dan los resultados correspondientes al diagrama UCS 1976 ( $u',v'$ ). En realidad, la diferencia entre esta nueva escala y la UCS 1960, de la que deriva, se reduce a una expansión en el eje de ordenadas, lo que es evidente por la relación matemática que existe entre las coordenadas de ambas escalas.

TABLA XV. COORDENADAS DE CROMATICIDAD.  
Espacios UCS 1960 y UCS 1976.  
MUESTRAS CON D.O.

Muestra	$u = u'$	$v$	$v'$
A	0,341	0,340	0,509
B	0,344	0,338	0,507
C	0,443	0,354	0,530
D	0,316	0,331	0,497
E	0,458	0,347	0,520
F	0,407	0,343	0,514
G	0,484	0,350	0,525
H	0,576	0,342	0,513
I	0,391	0,346	0,519
J	0,424	0,346	0,519
K	0,455	0,346	0,519
L	0,519	0,345	0,518
M	0,315	0,338	0,507



TABLA XVI . COORDENADAS DE CROMATICIDAD.  
 Espacios UCS 1960 y UCS 1976  
 MUESTRAS DE VINOS TINTOS Y ROSADOS ANDALUCES

Muestra	$u = u'$	$v$	$v'$
N <sub>1</sub>	0,563	0,342	0,512
N <sub>2</sub>	0,561	0,342	0,512
N <sub>3</sub>	0,559	0,342	0,513
N <sub>4</sub>	0,567	0,342	0,513
N <sub>5</sub>	0,582	0,340	0,511
N <sub>6</sub>	0,579	0,341	0,512
O <sub>1</sub>	0,553	0,342	0,513
O <sub>2</sub>	0,547	0,341	0,512
O <sub>3</sub>	0,554	0,342	0,513
O <sub>4</sub>	0,583	0,340	0,510
O <sub>5</sub>	0,587	0,341	0,511
O <sub>6</sub>	0,589	0,341	0,511
P <sub>1</sub>	0,406	0,330	0,495
P <sub>2</sub>	0,395	0,328	0,492
P <sub>3</sub>	0,409	0,328	0,493
P <sub>4</sub>	0,483	0,340	0,510
P <sub>5</sub>	0,477	0,340	0,509
P <sub>6</sub>	0,481	0,341	0,512
Q <sub>1</sub>	0,300	0,314	0,471
Q <sub>2</sub>	0,291	0,314	0,470
Q <sub>3</sub>	0,312	0,316	0,474
Q <sub>4</sub>	0,336	0,320	0,479
Q <sub>5</sub>	0,338	0,322	0,483
Q <sub>6</sub>	0,339	0,322	0,483

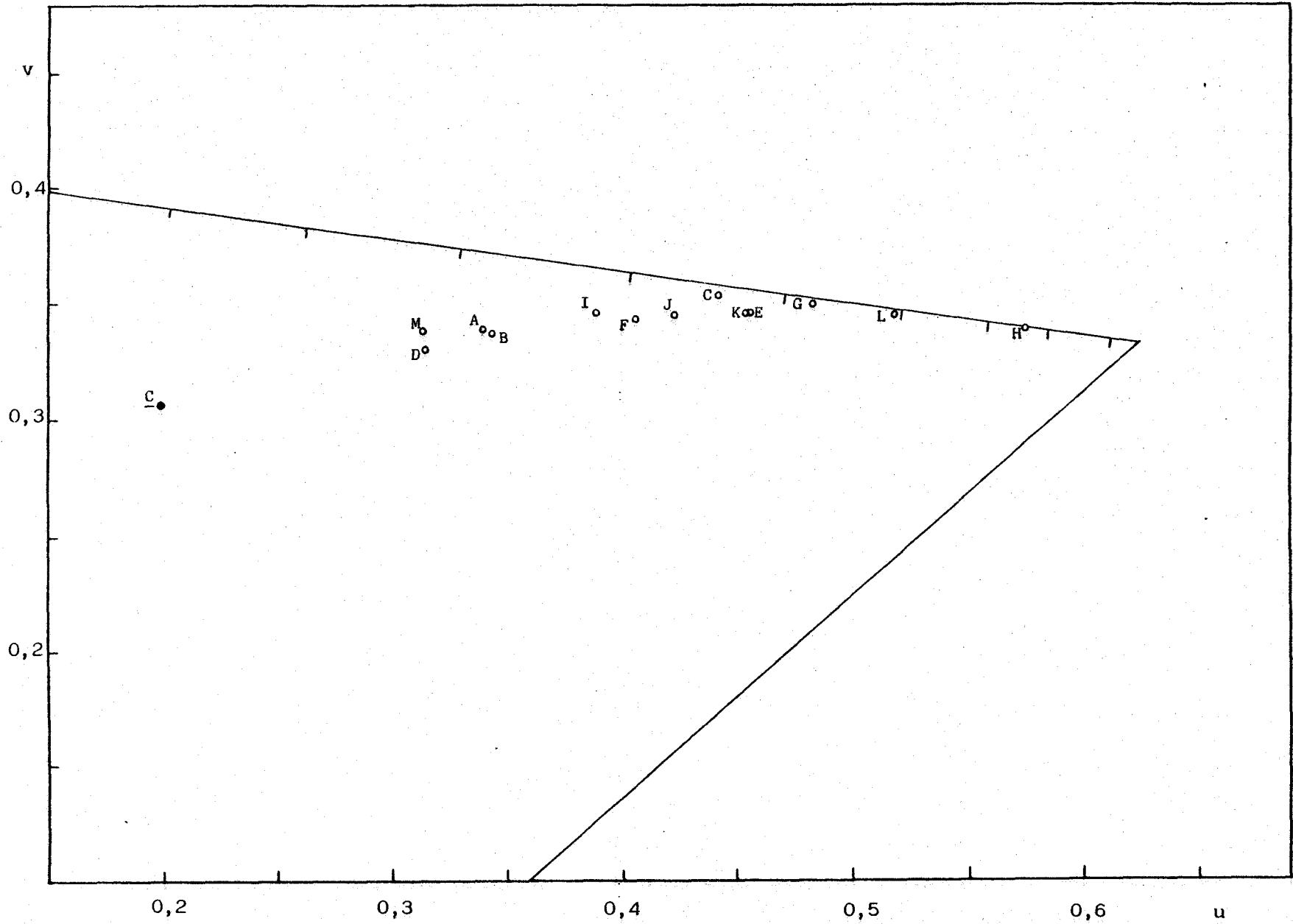


Figura 26 .- Diagrama u,v (UCS 1960). Muestras con D.O.

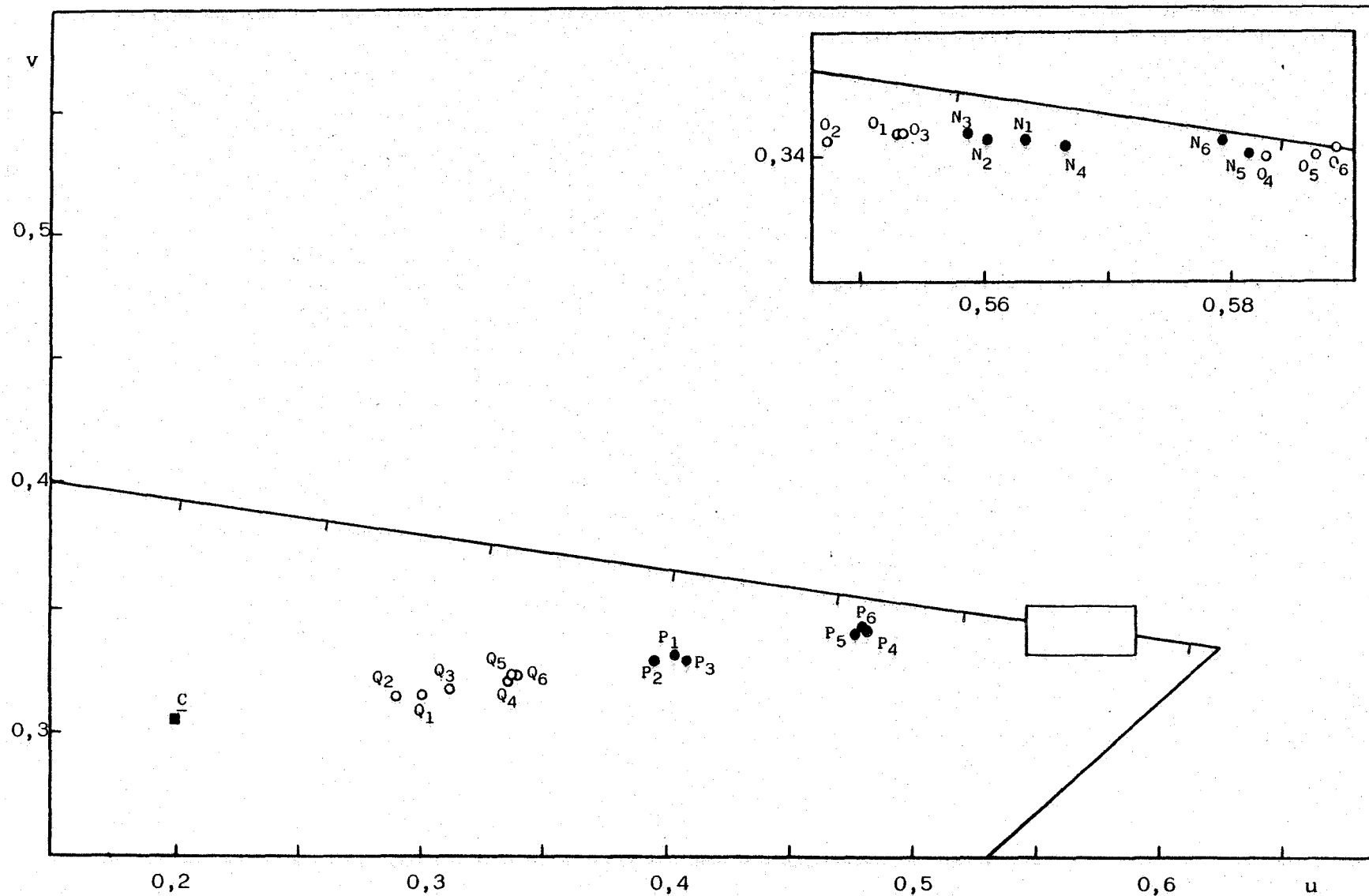


Figura 27 .- Diagrama  $u,v$  (UCS 1960). Muestras de tintos y rosados andaluces.

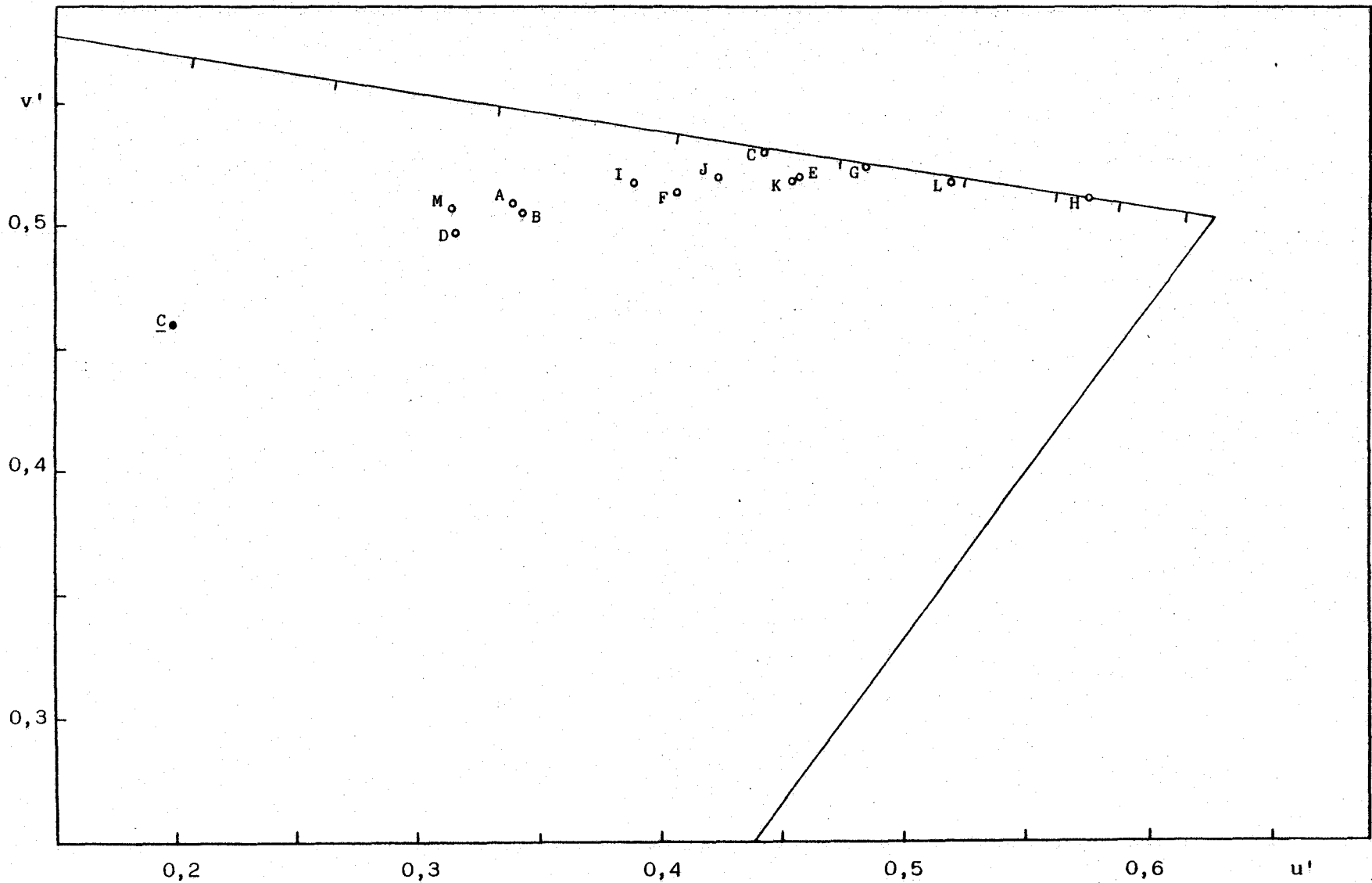


Figura 28 .- Diagrama  $u', v'$  (UCS 1976). Muestras con D.O.

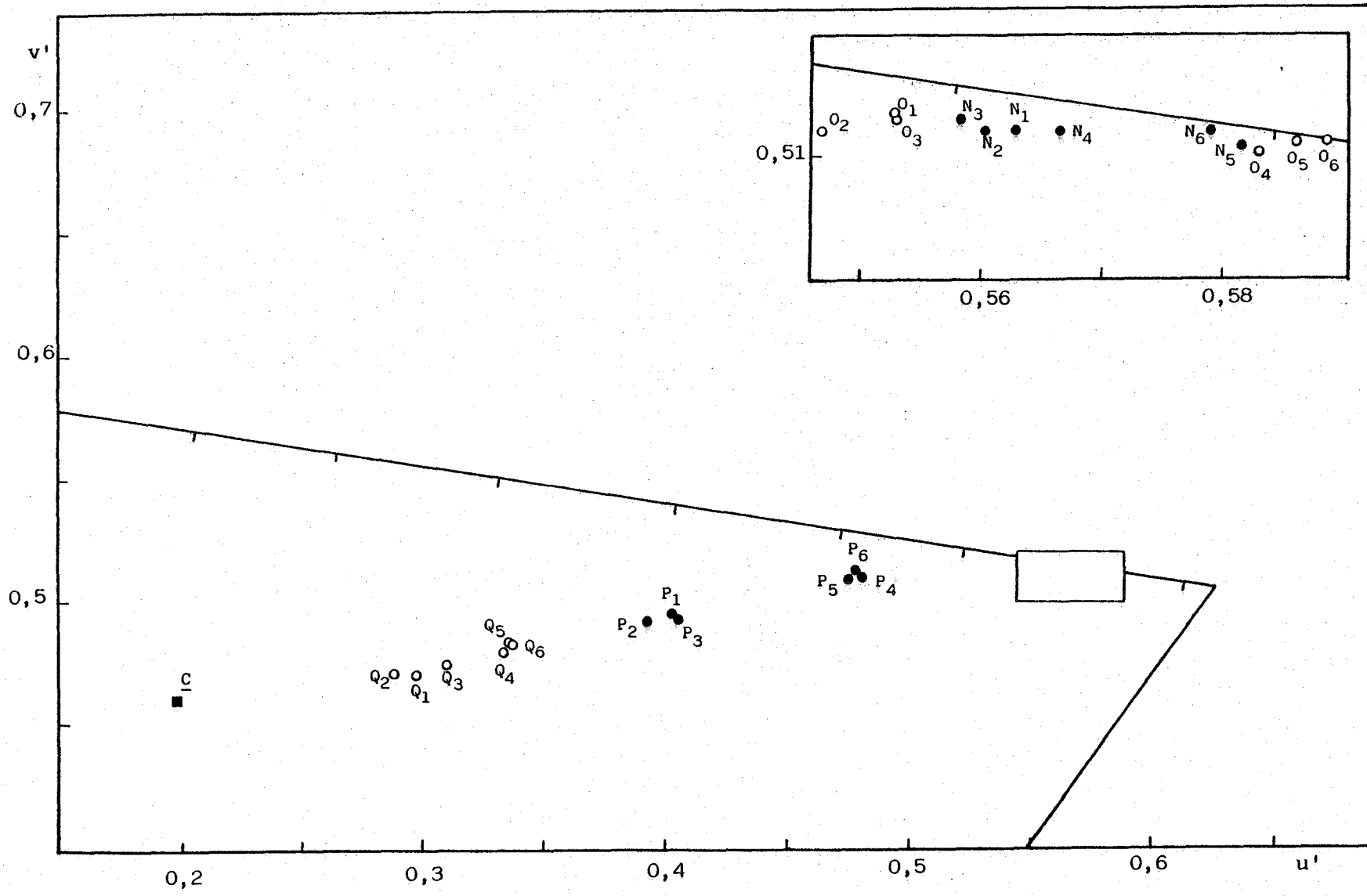


Figura 29 .- Diagrama  $u',v'$  (UCS 1976). Muestras de tintos y rosados andaluces.

Hay que hacer notar cómo todos los puntos de los tintos estudiados se extienden a lo largo de una estrecha franja, prácticamente paralela a la línea fronteriza entre los colores espectrales y los púrpuras no espectrales.

### III.7 ESPACIO U\*V\*W\*

Las escalas UCS 1960 y UCS 1976 tienen, en parte, limitado su uso a la evaluación de diferencias de cromaticidad. Para involucrar el factor luminosidad se hace necesario expandir el diagrama uniforme bidimensional a un espacio tridimensional. Este propósito lo lleva a la práctica Wyszecki (101), quien propone el espacio U\*V\*W\*. Este espacio se define a partir de la UCS 1960, donde las coordenadas U\*V\* aquí vienen matizadas por el valor de la luminosidad, W\*, cosa que no ocurría cuando se obtuvo la UCS 1960 a partir del espacio CIE 1931 (x,y).

En las Tablas XVII y XVIII y Figuras 30-32 se relacionan y aparecen representadas, respectivamente, los puntos correspondientes a los distintos vinos en el diagrama U\*V\*. Aquí nos encontramos con una situación distinta a la que se daba en los espacios anteriores, pues al estar considerada la luminosidad (W\*) dentro del parámetro cromaticidad, este nuevo espacio viene a presentar una diferenciación de los colores conceptualmente distinta, donde cada punto del color define, de acuerdo con su localización en el diagrama, al matiz coloreado correspondiente de una forma bastante concreta. Así, si observamos la Figura 30 se aprecia claramente que la muestra H tiene un matiz distintivo, que se separa bastante del resto. Podríamos considerar tres agrupaciones separadas en el espacio que indican otras tantas zonas de color predominante. Esto es, las muestras J y K presentarían un matiz de color análogo, lo mismo sucedería para C,F,G,I,etc.

TABLA XVII. ESPACIO COLORIMETRICO C.I.E. 1964 (U\*V\*W\*).  
MUESTRAS CON D.O.

Muestra	W*	U*	V*
A	48,938	88,898	20,448
B	52,899	98,764	20,953
C	33,168	104,313	19,914
D	56,999	85,567	17,888
E	30,694	102,405	15,642
F	39,168	104,935	18,021
G	28,829	106,214	15,974
H	14,883	72,648	6,716
I	42,248	104,260	21,095
J	40,210	116,643	20,359
K	34,816	114,924	17,416
L	24,091	99,736	11,931
M	56,773	84,301	22,785

TABLA XVIII. ESPACIO COLORIMETRICO C.I.E. 1964 (U\*V\*W\*).  
MUESTRAS DE VINOS TINTOS Y ROSADOS ANDALUCES

Muestra	W*	U*	V*
N <sub>1</sub>	8,012	37,765	3,570
N <sub>2</sub>	14,431	67,490	6,438
N <sub>3</sub>	13,183	61,317	5,935
N <sub>4</sub>	8,612	40,941	3,883
N <sub>5</sub>	4,671	23,126	2,011
N <sub>6</sub>	43,399	213,371	19,242
O <sub>1</sub>	10,198	46,718	4,582
O <sub>2</sub>	17,249	77,687	7,663
O <sub>3</sub>	13,439	61,663	6,067
O <sub>4</sub>	7,796	38,709	3,329
O <sub>5</sub>	4,793	24,049	2,093
O <sub>6</sub>	-1,843	-9,290	-0,801
P <sub>1</sub>	32,773	87,263	9,763
P <sub>2</sub>	37,693	95,039	10,036
P <sub>3</sub>	37,306	100,702	10,256
P <sub>4</sub>	13,188	48,312	5,624
P <sub>5</sub>	22,077	79,251	9,236
P <sub>6</sub>	20,098	73,185	8,889
Q <sub>1</sub>	58,614	75,301	4,940
Q <sub>2</sub>	70,711	82,774	5,717
Q <sub>3</sub>	62,069	89,841	7,166
Q <sub>4</sub>	47,636	83,758	7,602
Q <sub>5</sub>	46,848	83,593	9,020
Q <sub>6</sub>	39,726	71,357	7,517



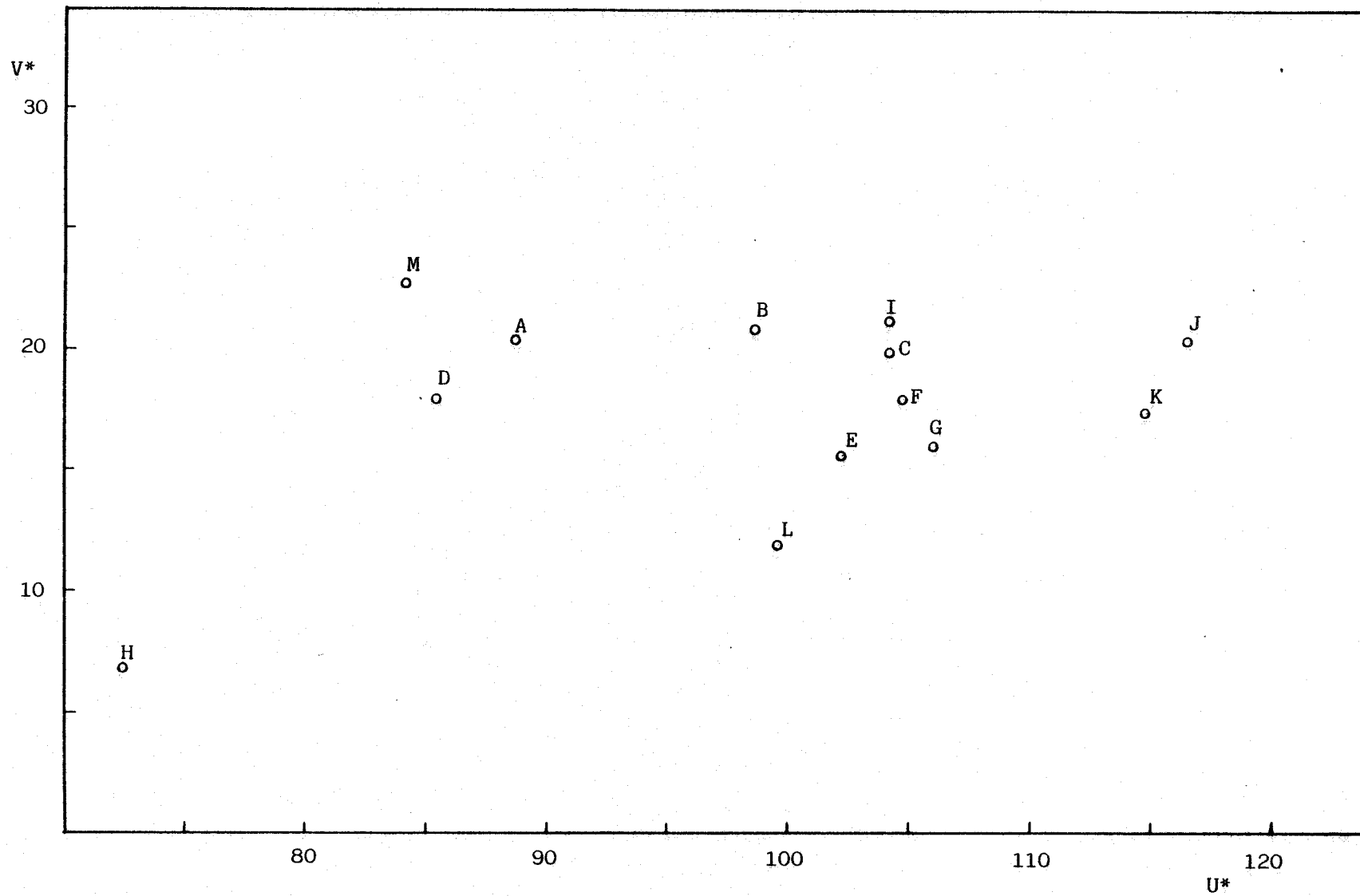


Figura 30 .- Diagrama  $U^*, V^*$  (C.I.E. 1964  $U^*V^*W^*$ ). Muestras con D.O.

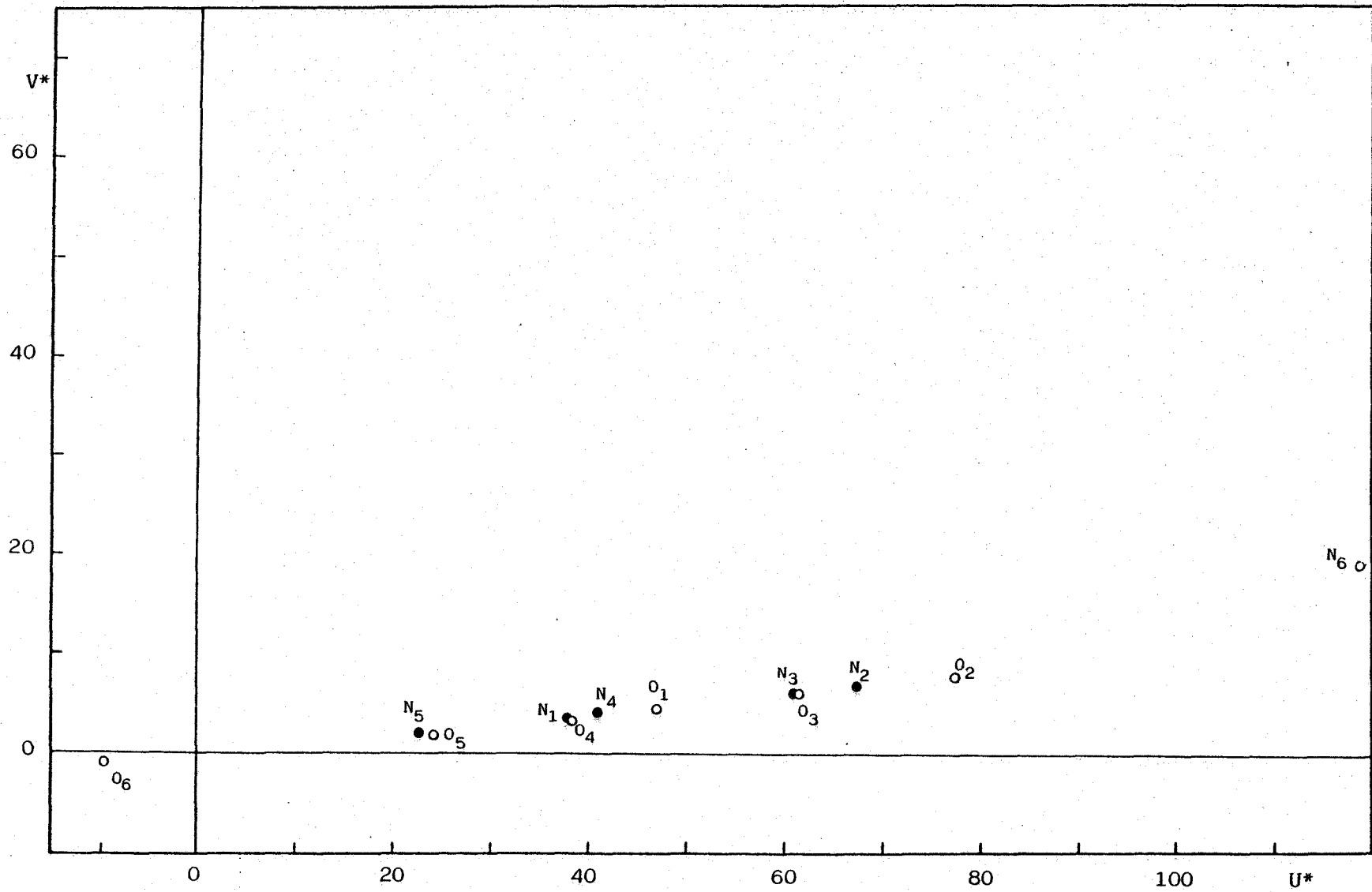


Figura 31 .- Diagrama  $U^*, V^*$  (C.I.E. 1964  $U^*V^*W^*$ ). Muestras N y O.

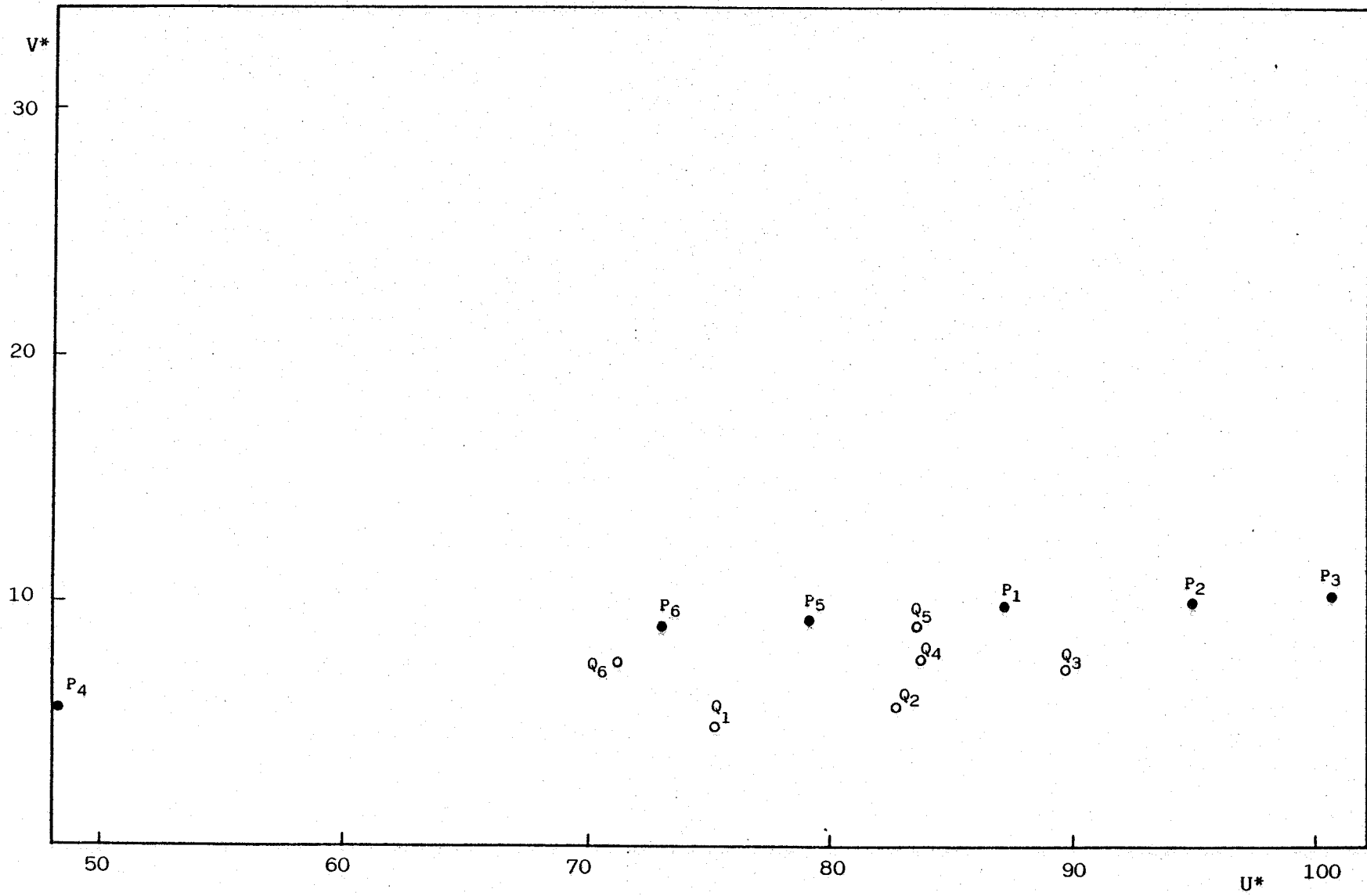


Figura 32 .- Diagrama  $U^*,V^*$  (C.I.E. 1964  $U^*V^*W^*$ ). Muestras P y Q.

Los tintos y rosados andaluces se disponen en el diagrama  $U^*,V^*$  observando una linealidad evidente de los distintos puntos en las muestras N, O y P, mientras que en la muestra Q este hecho no es tan apreciable. La variación a lo largo del eje  $U^*$  es mucho más significativa que a lo largo del eje  $V^*$ . La muestra  $N_6$  presenta un valor de abscisas muy alto, adquiriendo unas propiedades coloreadas distintas de los demás.

Curiosamente, tanto la muestra  $O_6$  como la  $N_6$  corresponden a los vinos cuando se ha dejado transcurrir un tiempo considerable (más de tres semanas) antes de trazar su espectro de absorción. Se demuestra, pues, la utilidad de estos diagramas para el diagnóstico del estado de las muestras. Otro hecho destacado es que colores similares evolucionan de la misma forma, lo que se hace evidente por los agrupamientos de los puntos en el diagrama  $U^*,V^*$ , para las muestras N y O.

### III.8 ESPACIO CIELUV

Las dos últimas recomendaciones de la C.I.E. vienen recogidas bajo las siglas CIELUV y CIELAB. En realidad, el espacio CIELUV surge como una corrección del  $U^*V^*W^*$ , ya comentado. Aquí, la luminosidad psicométrica viene expresada, igual que  $W^*$ , en función de la raíz cúbica de la luminosidad clásica ( $Y$ ) del CIE-31. Prácticamente la única diferencia entre  $W^*$  y  $L^*$  se encuentra en el factor de corrección (17 para  $W^*$  y 16 para  $L^*$ ), ya que siendo  $Y_n = 100,00$ , se cumple que

$$25 Y^{1/3} = 116 ( Y/Y_n )^{1/3}$$

Como se ve, en el espacio CIELUV queda explicitado el valor  $Y_n$ , cosa que no ocurre en el  $U^*V^*W^*$ .

En las Tablas XIX y XX aparecen los datos de  $L^*$ , similares a los de  $W^*$ . Las muestras D y M, que corresponden a un Jumilla y un Valdepeñas, son las de mayor luminosidad. También presentan luminosidad cercana al 50% los vinos seleccionados de Alicante y Cariñena. En general, la luminosidad de las muestras se sitúa entre el 25 y el 60%, haciendo la salvedad del Ribeiro, que con un 15% de luminosidad psicométrica se destaca del resto.

Los vinos N y O exhiben baja luminosidad, similar a la de la muestra H. En general, las medidas de luminosidad se ven afectadas por el tiempo transcurrido antes de la medida, lo que se pone claramente de manifiesto en las muestras O, en las que la opacidad aumenta de forma gradual. Las muestras P dan luminosidades psicométricas que entran en el rango de las obtenidas para, aproximadamente, la mitad menos luminosa de los vinos de D.O. La muestra Q es la que presenta los valores más altos de  $L^*$ , circunstancia usual de los rosados; sin embargo, con el transcurso del tiempo los niveles de luminosidad se acercan a los normales en los tintos.

La muestra N presenta, otra vez, un comportamiento singularizado, sobre todo por lo que se refiere al dato de  $L^*$  para  $N_6$ , que supone un incremento anormal de la luminosidad con respecto a las inmediatamente anteriores ( $N_4$  y  $N_5$ ).

Contemplando los puntos en el diagrama  $u^*,v^*$  (Tablas XIX y XX, Fig. 33-35), se observa para los vinos un agrupamiento prácticamente idéntico al que se vió por el diagrama  $U^*,V^*$ .

### III.9 ESPACIO CIELAB

El espacio CIELAB presenta la misma definición para luminosidad psicométrica ( $L^*$ ) que la que ofrecía el espacio CIELUV. En cuanto a las coordenadas de cromaticidad,  $a^*$ ,  $b^*$  (Tablas XIX

TABLA XIX. LUMINOSIDAD Y COORDENADAS DE CROMATICIDAD. Sistemas CIELUV y CIELAB.  
MUESTRAS CON D.O.

Muestra	L*	u*	v*	a*	b*
A	49,916	90,674	31,285	43,634	35,097
B	53,875	100,586	32,009	48,145	35,740
C	34,151	107,404	30,756	52,337	55,541
D	57,974	87,030	27,290	42,884	28,283
E	31,678	105,687	24,216	54,275	44,410
F	40,149	107,563	27,708	53,294	39,730
G	29,814	109,804	24,779	56,097	49,512
H	15,872	77,477	10,744	50,995	27,234
I	43,228	106,678	32,376	51,116	43,813
J	41,190	119,487	31,282	57,380	47,584
K	35,799	118,166	26,862	58,601	46,941
L	25,077	103,817	18,629	56,668	40,990
M	57,748	85,748	34,765	39,870	35,113

TABLA XX. LUMINOSIDAD Y COORDENADAS DE CROMATICIDAD. Sistemas CIELUV y CIELAB.  
 MUESTRAS DE VINOS TINTOS Y ROSADOS ANDALUCES

Muestra	L*	u*	v*	a*	b*
N <sub>1</sub>	9,004	42,438	6,017	38,957	15,125
N <sub>2</sub>	15,420	72,116	10,319	48,638	25,704
N <sub>3</sub>	14,173	65,920	9,571	46,445	23,696
N <sub>4</sub>	9,603	45,654	6,494	40,108	16,279
N <sub>5</sub>	5,884	29,130	3,799	34,310	9,968
N <sub>6</sub>	44,378	218,186	29,514	97,375	74,699
O <sub>1</sub>	11,188	51,256	7,541	41,349	18,599
O <sub>2</sub>	18,237	82,138	12,153	51,428	29,571
O <sub>3</sub>	14,430	66,203	9,771	46,308	23,983
O <sub>4</sub>	8,788	43,633	5,628	40,474	14,857
O <sub>5</sub>	5,984	30,023	3,915	34,920	10,265
O <sub>6</sub>	2,013	10,148	1,312	14,255	3,454

TABLA XX (Cont.)

Muestra	L*	u*	v*	a*	b*
P <sub>1</sub>	33,756	89,880	15,083	50,206	23,964
P <sub>2</sub>	38,674	97,513	15,445	53,260	23,530
P <sub>3</sub>	38,288	103,351	15,788	55,965	24,898
P <sub>4</sub>	14,178	51,937	9,068	38,357	20,481
P <sub>5</sub>	23,064	82,793	14,473	48,928	30,273
P <sub>6</sub>	21,086	76,781	13,989	46,649	29,690
Q <sub>1</sub>	59,588	76,552	7,533	43,902	11,468
Q <sub>2</sub>	71,681	83,910	8,962	46,817	12,337
Q <sub>3</sub>	63,042	91,249	10,917	50,224	15,050
Q <sub>4</sub>	48,613	83,478	11,638	47,851	16,420
Q <sub>5</sub>	47,826	85,338	13,812	47,058	18,325
Q <sub>6</sub>	40,707	73,118	11,553	42,142	16,159



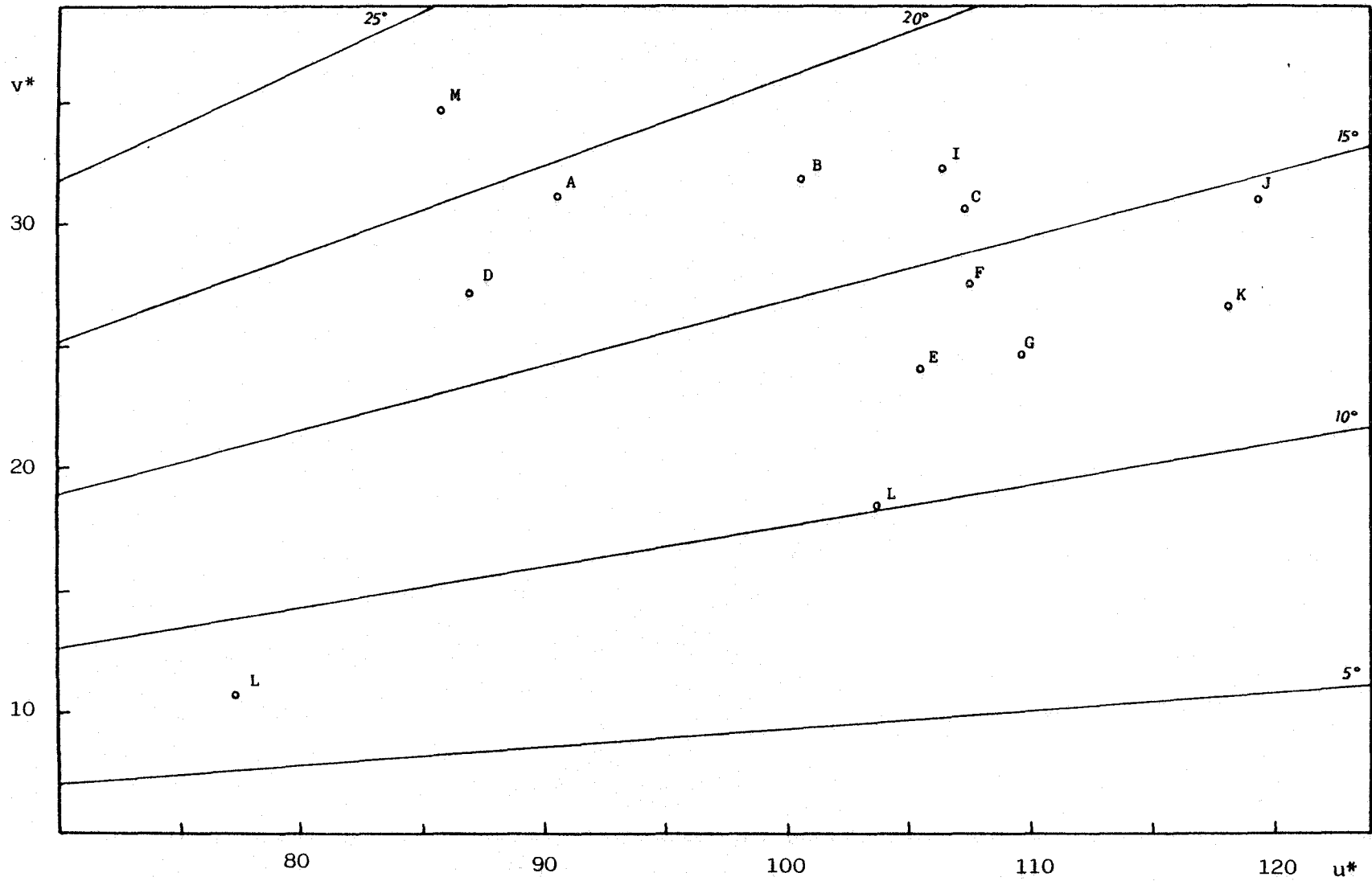


Figura 33 .- Diagrama  $u^*,v^*$  (CIELUV). Muestras con D.O.

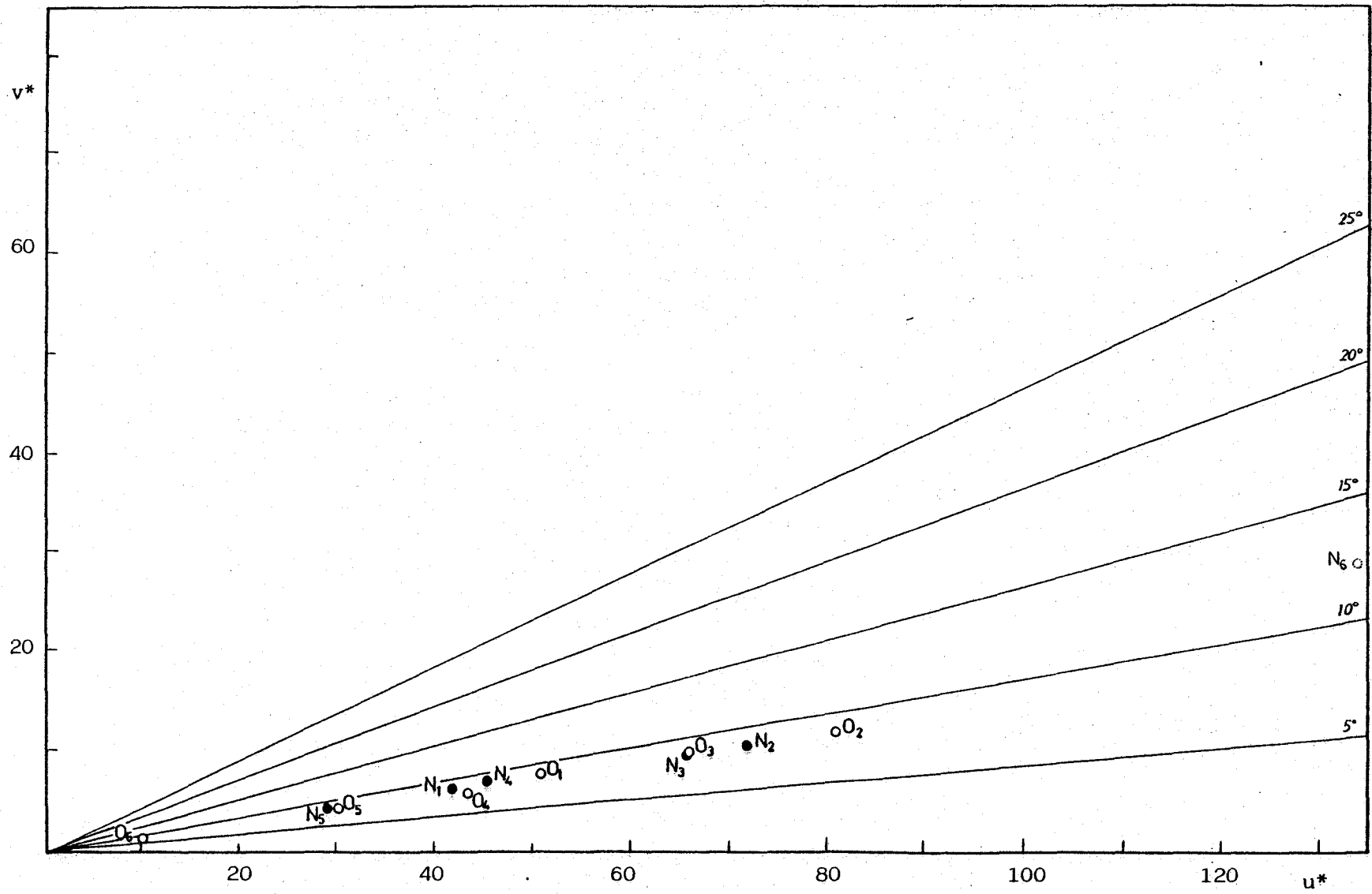


Figura 34 .- Diagrama  $u^*, v^*$  (CIELUV). Muestras N y O.

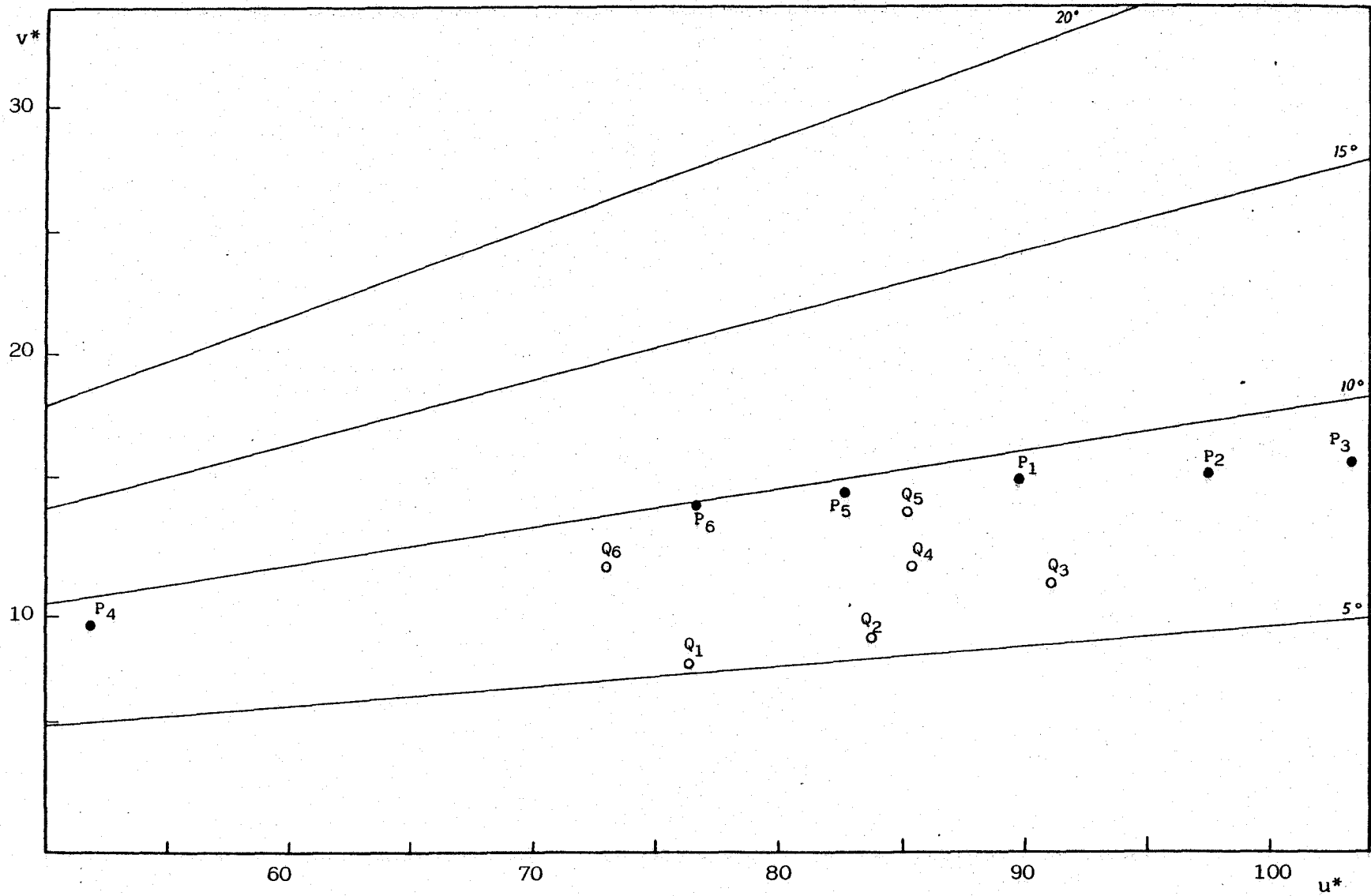


Figura 35 .- Diagrama  $u^*,v^*$  (CIELUV). Muestras P y Q.

y XX, Fig. 36-40), vienen definidas en función de los valores de los cocientes entre los valores tristímulos correspondientes al vino en cuestión y los de referencia ( $X/X_n$ ,  $Y/Y_n$ ,  $Z/Z_n$ ).

La norma UNE 72031 (102) contempla el método CIELAB. En este nuevo espacio colorimétrico las distancias entre dos estímulos distinguibles por un personal bien entrenado es de 0,1 en condiciones óptimas. Hemos de tener en cuenta que una distancia entre estímulos del orden de la unidad se considera como aceptable para que puedan distinguirse por el ojo humano sin dificultad.

Como en los otros dos espacios uniformes, se observa una distribución más amplia de las muestras de D.O. a lo largo de los dos ejes. El agrupamiento por zonas, sin embargo, está mejor definido en los espacios CIELUV y  $U^*V^*W^*$ , aunque las muestras H y C continúan diferenciadas de las demás.

Para los tintos y rosados andaluces permanece el agrupamiento por parejas observado en los espacios cromáticos anteriores, lo que corrobora la relación entre el color y el tiempo transcurrido hasta el registro del espectro; se confirma, así, la utilidad de estos sistemas en el estudio de estas relaciones. Análogamente, como era de esperar, se exceptúan las muestras  $N_6$  y  $O_6$ . La muestra  $N_6$  presenta un comportamiento singularizado, que podría ser asignable a las características intrínsecas de la propia muestra o bien a deficiencias en la medida espectral.

Para las muestras P y Q se aprecia una mayor dispersión de los puntos correspondientes, lo que favorece una mejor discriminación de las mismas. Por otro lado, y con referencia al espacio CIELUV, observamos que en el CIELAB los puntos P se encuentran más agrupados, con una menor distancia entre ellos, y a su vez separados del conjunto de muestras Q.

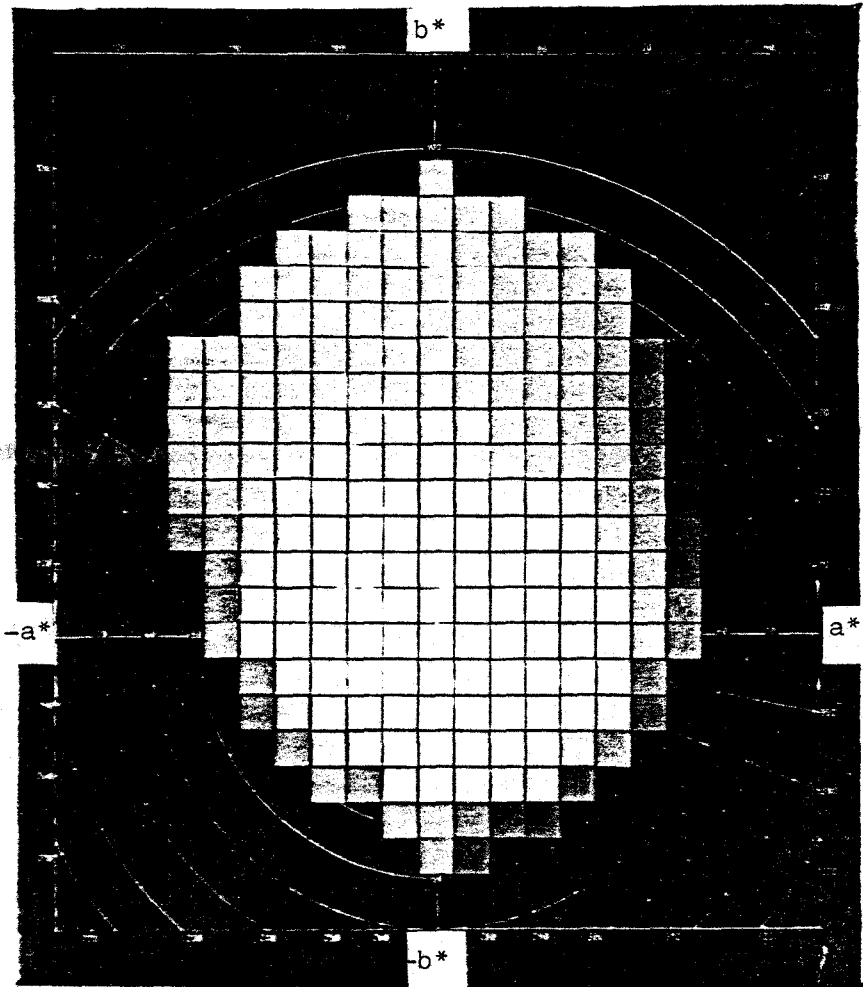


Figura 36 .- Diagrama  $a^*b^*$ .

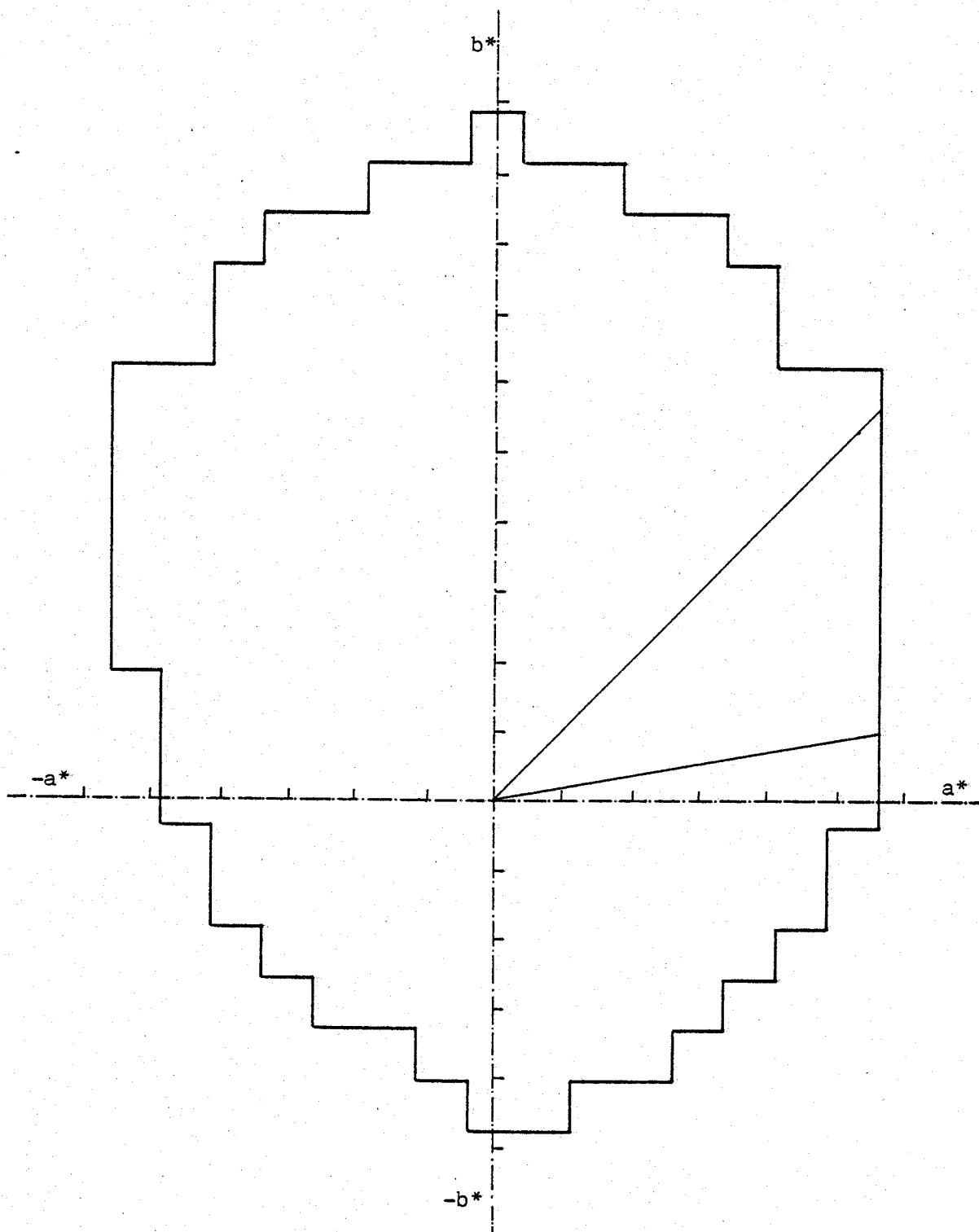


Figura 37 .- Zona donde se localizan en el diagrama  $a^*b^*$  los tintos que se estudian.

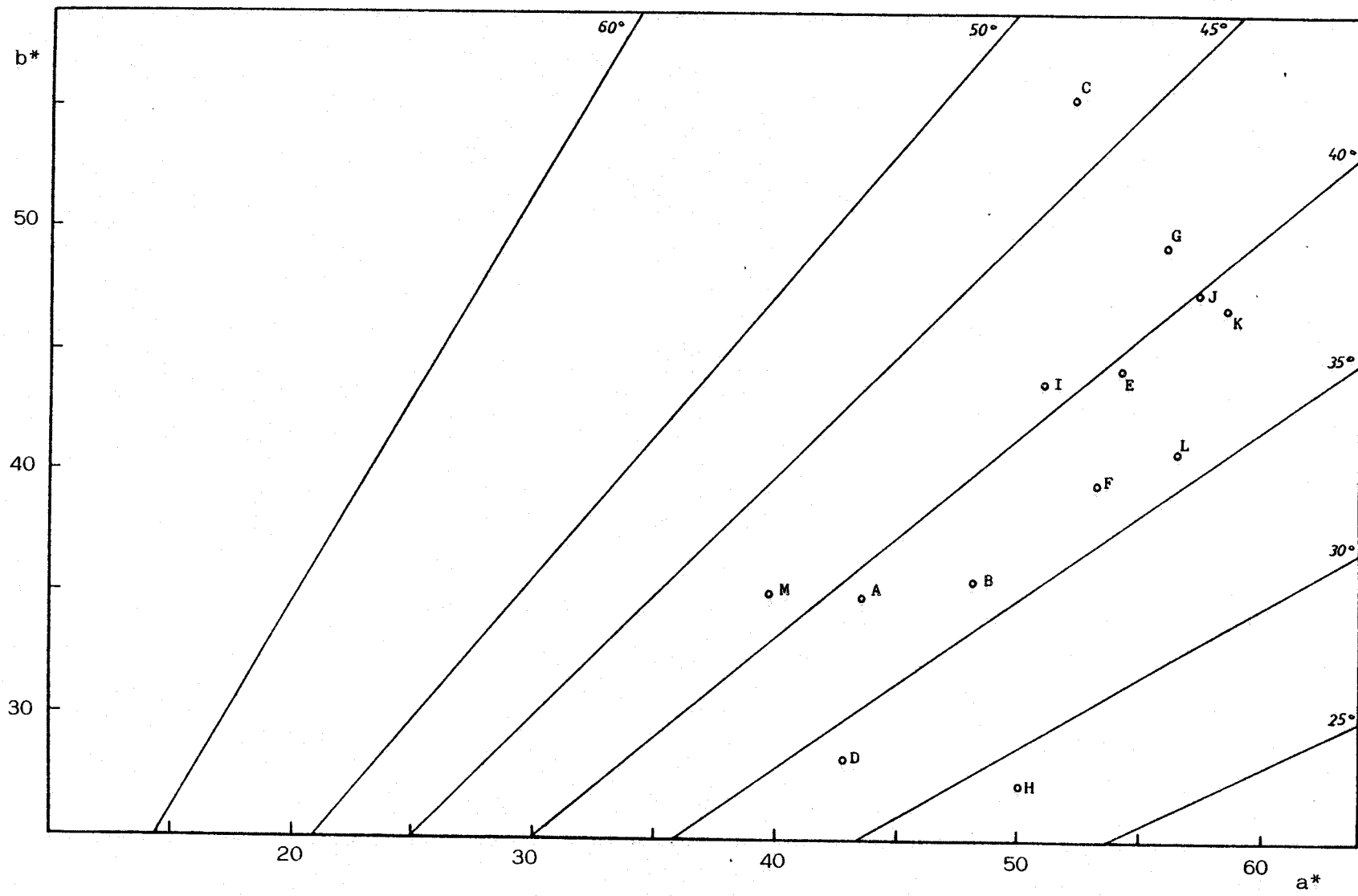


Figura 38 .- Diagrama  $a^*, b^*$  (CIELAB). Muestras con D.O.

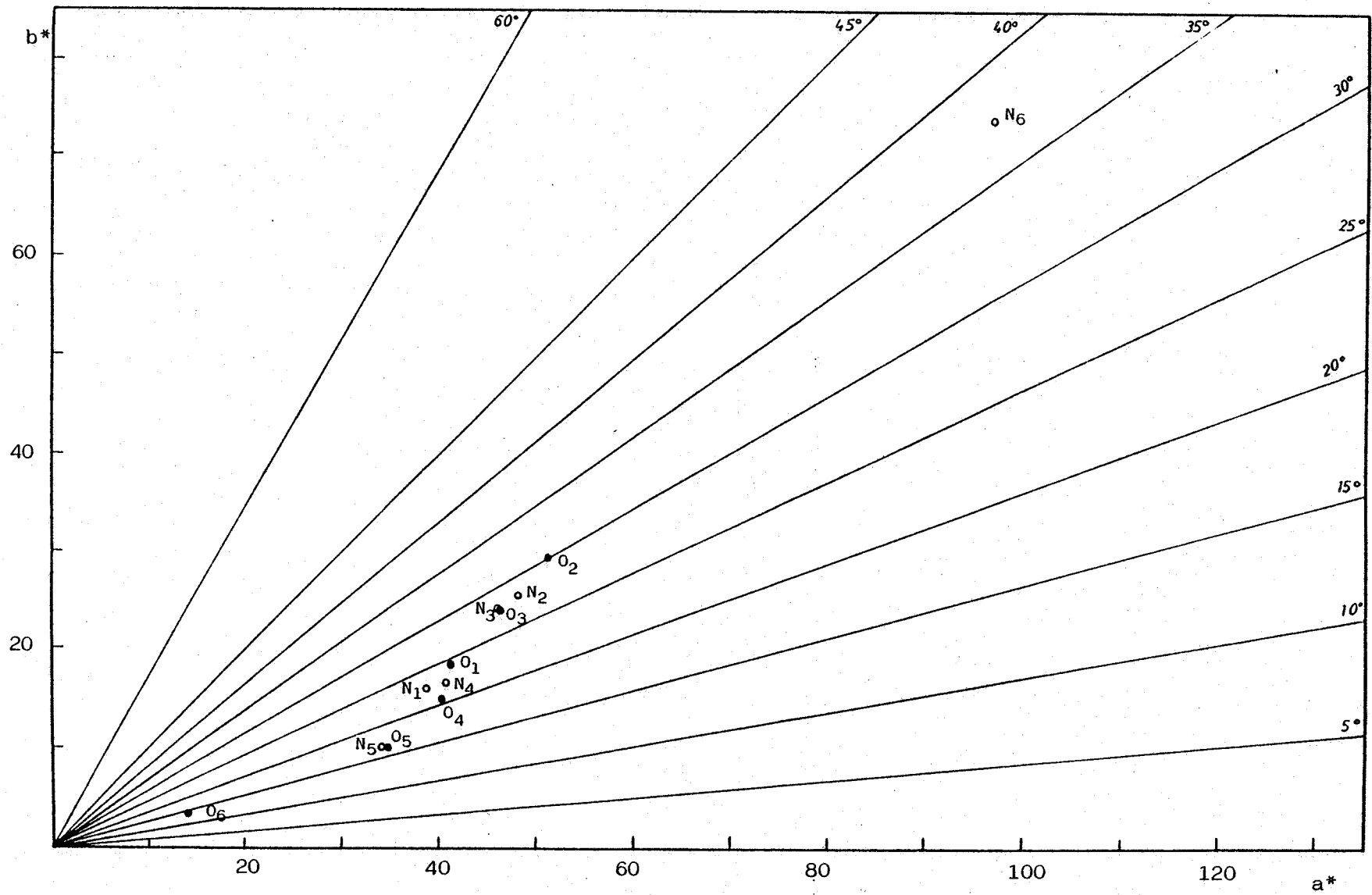


Figura 39 .- Diagrama  $a^*, b^*$  (CIELAB). Muestras N y O.



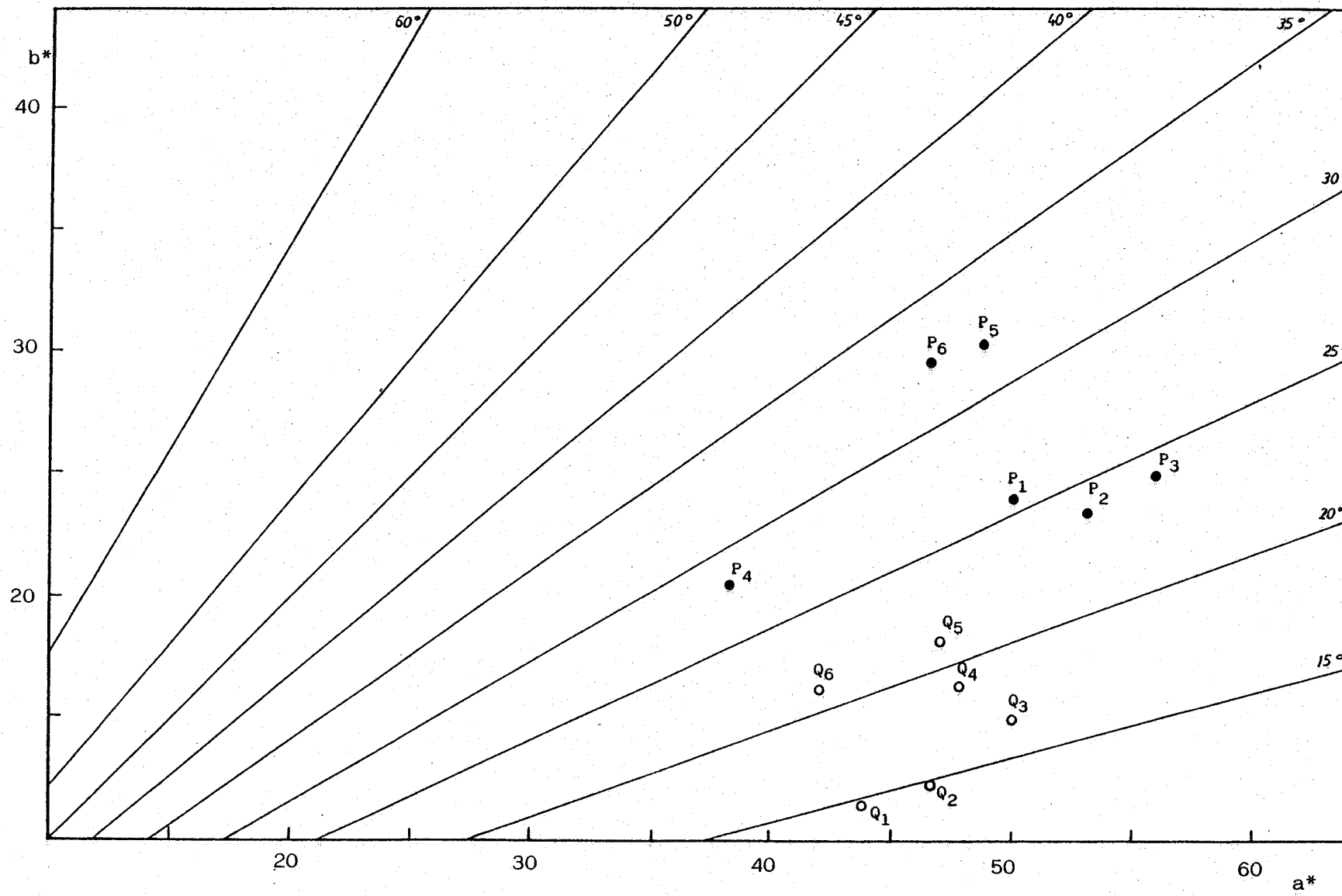


Figura 40 .- Diagrama  $a^*, b^*$  (CIELAB). Muestras P y Q.

### III.10 CROMA, SATURACION, ANGULO DE MATIZ

Aunque Munsell llegó a proponer una analogía entre los términos cromáticos saturación y croma, realmente, como se deduce de los valores obtenidos, esta analogía se pierde, al menos en la definición de estos dos parámetros que proporcionan actualmente los sistemas CIELUV y CIELAB (Tablas XXI y XXII).

El croma es un parámetro que tiene en cuenta la posición del punto en el diagrama cromático, a través de sus coordenadas, que a su vez vienen influenciadas por la luminosidad. Su valor depende, en definitiva, de la distancia entre el punto del color y el punto acromático. Las muestras J y K, que corresponden a dos de los Riojas, son las que presentan mayor croma ( $C_{uv}^*$ ), dentro de las de D.O. La muestra H (Ribeiro), es la que ofrece el valor más pequeño para este parámetro. Las muestras D (Jumilla) y M (Valdepeñas), también dan valores bajos. En general, aparecen valores inferiores para el croma en los tintos y rosados jóvenes andaluces.

Si se comparan  $C_{uv}^*$  con  $C_{ab}^*$ , se adelanta una buena correlación, aunque los valores máximos y mínimos quedan más amortiguados.

La saturación sólo se contempla en el sistema CIELUV. Es un parámetro relacionado directamente con el croma e inversamente con la luminosidad. Las muestras H y L, que presentaban ya valores muy altos para la saturación según el sistema CIE 1931, destacan también en el mismo parámetro definido por el sistema CIELUV. Por lo que se refiere a la muestra H, es de destacar la influencia decisiva de la baja luminosidad. Se confirman así las bajas saturaciones calculadas para D (Jumilla) y M (Valdepeñas).

Las muestras N y O dan valores destacados para la saturación, si se comparan con los que aparecen para las muestras de D.O. Las muestras Q, rosados, se caracterizan por una mayor in-

TABLA XXI. CROMA, SATURACION Y ANGULO DE MATIZ. Sistemas CIELUV y CIELAB,  
MUESTRAS CON D.O.

Muestra	$C^*_{uv}$	$C^*_{ab}$	$S^*_{uv}$	$h_{uv}$	$h_{ab}$
A	95,919	55,997	1,922	19,036	38,811
B	105,556	59,960	1,959	17,652	36,588
C	111,720	76,315	3,271	15,979	46,701
D	91,208	51,371	1,573	17,410	33,406
E	108,425	70,129	3,423	12,905	39,292
F	111,074	66,473	3,767	14,445	36,705
G	112,601	74,822	3,777	12,713	41,432
H	78,218	57,812	4,928	7,895	28,105
I	111,483	67,323	2,579	16,883	40,601
J	123,514	74,544	2,999	14,671	39,668
K	121,181	75,083	3,385	12,807	38,696
L	105,475	69,939	4,206	10,173	35,880
M	92,527	53,128	1,602	22,069	41,370

TABLA XXII.CROMA, SATURACION Y ANGULO DE MATIZ. Sistemas CIELUV y CIELAB.  
MUESTRAS DE VINOS TINTOS Y ROSADOS ANDALUCES

Muestra	C* <sub>uv</sub>	C* <sub>ab</sub>	S* <sub>uv</sub>	h <sub>uv</sub>	h <sub>ab</sub>
N <sub>1</sub>	42,862	41,790	4,760	8,070	21,219
N <sub>2</sub>	72,851	55,012	4,724	8,143	27,856
N <sub>3</sub>	66,611	52,141	4,700	8,261	27,030
N <sub>4</sub>	46,113	43,286	4,802	8,096	22,091
N <sub>5</sub>	29,376	35,728	4,993	7,431	16,201
N <sub>6</sub>	220,173	122,727	4,961	7,704	37,493
O <sub>1</sub>	51,808	45,340	4,631	8,370	24,218
O <sub>2</sub>	83,032	59,323	4,553	8,416	29,899
O <sub>3</sub>	66,920	52,150	4,638	8,396	27,380
O <sub>4</sub>	43,994	43,115	5,006	7,350	20,157
O <sub>5</sub>	30,277	36,398	5,060	7,438	16,381
O <sub>6</sub>	10,232	14,668	5,083	7,369	13,621

TABLA XXII (Cont.)

Muestra	$C^*_{uv}$	$C^*_{ab}$	$S^*_{uv}$	$h_{uv}$	$h_{ab}$
P <sub>1</sub>	91,137	55,632	2,700	9,526	25,515
P <sub>2</sub>	98,728	58,227	2,553	9,000	23,836
P <sub>3</sub>	104,550	61,253	2,731	8,686	23,984
P <sub>4</sub>	52,723	43,483	3,719	9,904	28,101
P <sub>5</sub>	84,048	57,537	3,644	9,916	31,747
P <sub>6</sub>	78,045	55,296	3,701	10,326	32,475
Q <sub>1</sub>	76,922	45,375	1,291	5,620	14,640
Q <sub>2</sub>	84,360	48,415	1,177	5,914	1,177
Q <sub>3</sub>	91,900	52,431	1,458	6,823	16,681
Q <sub>4</sub>	86,266	50,590	1,775	7,753	18,939
Q <sub>5</sub>	86,449	50,500	1,808	9,194	21,277
Q <sub>6</sub>	74,025	45,134	1,818	8,979	20,978

fluencia del componente acromático en la igualación de su color, lo que proporciona valores bajos de saturación. Se destaca el aumento general, más o menos regular, de la saturación con el tiempo que transcurre previamente a la realización del análisis cromático.

Un parámetro muy importante en la caracterización y comprensión del color es el ángulo de matiz, definido análogamente para los sistemas CIELUV y CIELAB (Tablas XXI y XXII, Figs. 33-35, 38-40). Los diagramas cromáticos  $u^*v^*$  y  $a^*b^*$  se han dividido en sectores angulares de  $5^\circ$  de amplitud para facilitar la clasificación por matices. Se consigue así encuadrar las muestras por su semejanza de matiz. La mayoría de los vinos de D.O. estudiados, en ambos sistemas, se sitúan dentro de un intervalo de  $20^\circ$  de  $h_{UV}$  ó  $h_{ab}$ .

Por primera vez se observa, a través de este parámetro, que las muestras N, O, P y Q, vinos jóvenes, se acercan más a los tonos púrpuras (ángulos de matiz pequeños).

### III.11 DIFERENCIAS DE COLOR Y DIFERENCIAS DE MATIZ

Para cada una de las escalas tridimensionales uniformes del color se dan, a su vez, las fórmulas de diferencia de color ( $\Delta E$ ). Estas representan la magnitud de la diferencia de color percibido entre dos estímulos coloreados, que están definidos por sus respectivas coordenadas. Estas expresiones son importantes en los problemas sobre el control de calidad y en el establecimiento de las tolerancias de color. Los valores de  $\Delta E$  calculado por las diferentes expresiones, a partir del mismo par de estímulos coloreados, difieren en las aproximaciones usadas por los autores en las diferentes escalas. La relación numérica entre los valores de  $\Delta E$  que ofrecen las diferentes fórmulas es algo complicada.

Se pueden correlacionar diferencias de luminosidad con diferencias de cromaticidad mediante la aplicación de factores que ponderen las dos escalas. Sobre la base del sistema Munsell, el cómputo de pequeñas diferencias de color viene notificado en el sistema U\*V\*W\*. Bajo el mismo modelo, los sistemas CIELUV y CIELAB incorporan fórmulas de diferencias de color que tienen en cuenta las coordenadas de cromaticidad y el factor luminosidad.

Observando la situación de los puntos que representan las diferentes muestras de vinos en el diagrama a\*b\*, y con el fin de averiguar las posibilidades de discriminación tal como lo contempla la norma UNE (102), hemos escogido distintas parejas de puntos para determinar  $\Delta E^*$ . Esta selección se ha hecho considerando los pares de puntos más próximos en los diagramas (Figs. 38-40); concretamente, se han elegido las parejas K-J, N<sub>3</sub>-O<sub>3</sub>, N<sub>5</sub>-O<sub>5</sub>, N<sub>4</sub>-O<sub>4</sub> y Q<sub>4</sub>-Q<sub>5</sub>.

Los valores obtenidos son:

	<u><math>\Delta E^*_{ab}</math></u>
K - J	5,565
N <sub>3</sub> - O <sub>3</sub>	0,409
N <sub>5</sub> - O <sub>5</sub>	0,686
N <sub>4</sub> - O <sub>4</sub>	1,679
Q <sub>4</sub> - Q <sub>5</sub>	2,209

De acuerdo con estos resultados, todos los vinos de D.O. son perfectamente discriminables entre sí. La misma conclusión se extrae para las muestras P y Q. En el caso de N y O vemos que incluso las parejas N<sub>3</sub>-O<sub>3</sub> y N<sub>5</sub>-O<sub>5</sub>, que corresponden prácticamente a puntos solapados en el diagrama, serían diferenciables por el ojo de un experto, ya que

$$0,1 < \Delta E^*_{ab} < 1$$

Una comparación global entre los distintos parámetros cromáticos significativos que hasta ahora hemos visto se ofrece en la Tabla XXIII. En esta Tabla se incluyen las diferencias de color por los diversos espacios, así como las diferencias de matiz definidas. Estas últimas expresan la distancia cromática entre dos estímulos dados en función de las coordenadas cilíndricas,  $L^*$ ,  $C^*$  e  $\Delta E^*$  (103).

La selección de las parejas de vinos para esta comparación se ha basado en diversos criterios, como pueden ser la proximidad geográfica, su difusión, etc., aunque se podrían haber elegido otros criterios igualmente válidos. Concretamente son:

- Valdepeñas - La Mancha (M-E)
- Rioja - Navarra (I-F)
- Rioja - Ribeiro (I-H)
- Valdepeñas - Rioja (M-I)

Las conclusiones que se podrían deducir de estos datos son:

- Los vinos de Rioja y Navarra apenas presentan diferencia según los distintos parámetros considerados, dado que los procedimientos de vinificación, materia prima empleada, etc., guardan una estrecha analogía
- Para otras muestras, no existe un comportamiento generalizado y uniforme en todos los parámetros cromáticos que se comparan. Así, un Rioja y un Ribeiro muestran una diferencia apreciable en el máximo del espectro de absorción y parámetros como tonalidad, croma o matiz
- Se deduce, igualmente, que determinados parámetros parecen más significativos o fidedignos en un sistema



TABLA XXIII. DIFERENCIAS DE VARIOS PARAMETROS PARA DISTINTAS MUESTRAS

PARAMETROS CROMATICOS	M - E	I - F	I - H	M - I
$\Delta \lambda_{\text{máx}}$	1,6	2	12,8	4
$\Delta \lambda_{\text{d}}$ (OIVV)	10,5	2,5	8	5
$\Delta$ Luminosidad (OIVV)	17,337	1,627	11,491	11,411
$\Delta$ Saturación (OIVV)	34,064	0,942	19,463	23,332
$\Delta$ Intensidad colorante (OIVV)	2,333	0,160	6,566	1,171
$\Delta$ Tonalidad (OIVV)	13,871	4,547	66,945	4,229
$\Delta \lambda_{\text{d}}$ (CIE 31)	14,5	4,4	32,4	6,6
$\Delta$ Luminosidad (CIE 31)	18,754	1,970	11,237	12,386
$\Delta$ Saturación (CIE 31)	32,471	1,246	19,814	21,941

TABLA XXIII (Cont.)

PARAMETROS CROMATICOS	M - E	I - F	I - H	M - I
$\Delta W^*$	26,079	3,080	27,366	14,525
$\Delta L^*$	26,070	3,079	27,356	14,520
$\Delta C_{uv}^*$	15,898	0,409	33,265	18,956
$\Delta C_{ab}^*$	17,002	0,850	9,511	14,196
$\Delta S_{uv}^*$	1,820	0,188	2,349	0,977
$\Delta h_{uv}$	9,164	2,438	8,988	5,186
$\Delta h_{ab}$	2,078	3,896	12,496	0,769

TABLA XXIII (Cont.)

PARAMETROS CROMATICOS	M - E	I - F	I - H	M - I
Distancia entre puntos (OIVV)	0,146	$8,6 \cdot 10^{-3}$	0,092	0,094
Distancia entre puntos (CIE 31)	0,152	0,015	0,147	0,091
$\Delta E_{U^*V^*W^*}$	32,541	4,403	44,214	24,743
$\Delta E_{uv}$	34,475	5,662	45,487	25,586
$\Delta E_{ab}$	31,203	5,558	31,988	20,322
$\Delta H_{uv}$	16,003	4,734	14,633	9,190
$\Delta H_{ab}$	2,211	4,548	13,580	0,802

que en otro. Tal ocurre, por ejemplo, para la comparación Rioja-Ribeiro con los parámetros de diferencia de color o diferencia de matiz

- Se aprecia que existe una mayor diferencia cromática general entre una denominación Valdepeñas y una La Mancha que entre las denominaciones Rioja y Navarra
- Entre las muestras de Valdepeñas y Rioja, las diferencias de luminosidad y saturación parecen ser similares a las que se dan entre un Rioja y un Ribeiro. La diferencia de tonalidad es similar a la que se da entre el Rioja y el Navarra, pero la diferencia de intensidad colorante es mayor, semejante a la que aparece entre uno de Valdepeñas y uno de La Mancha, aunque mucho menor que la ya mencionada Rioja-Ribeiro. Las diferencias de color Valdepeñas-Rioja son inferiores a las obtenidas para las parejas Valdepeñas-La Mancha, aunque 4-5 veces superiores a las de Rioja-Navarra.

### III.12 CORRELACIONES

#### III.12.1 Consideraciones estadísticas globales

En la Tabla XXIV se ofrecen, a modo de recopilación, algunas consideraciones estadísticas simples sobre todas las muestras estudiadas por los diferentes métodos. La longitud de onda de máxima absorción de los tintos españoles considerados en este trabajo, oscila entre 503-529 nm; hay una muestra (C) que ofrecía una  $\lambda_{\text{máx}}$  de 380 nm, posiblemente porque estaba afectada por un proceso oxidativo, como ya comentamos. Se justifica, en parte, la elección tradicional de  $\lambda = 520$  nm como representativa de

TABLA XXIV. CONSIDERACIONES ESTADISTICAS DE LOS PARAMETROS CROMATICOS MAS SIGNIFICATIVOS  
 PARA EL TOTAL DE LAS 37 MUESTRAS ESTUDIADAS

PARAMETRO CROMATICO	Valor máximo	Valor mínimo	Media	Desviación estándar	Coefficiente de variación
$\lambda_{m\acute{a}x}$	529,4	380,0	515,2	24,1	0,04
$\lambda_d$ (OIVV)	770,0	600,5	630,2	44,1	0,07
S,%(OIVV)	99,609	22,714	77,733	24,364	0,313
Ic (OIVV)	11,470	1,153	5,319	3,017	0,567
Tn (OIVV)	70,017	-25,407	32,983	27,856	0,845
$\lambda_d$ (CIE 31)	770,0	599,0	633,9	36,0	0,06
S,%(CIE 31)	99,639	25,980	77,976	23,743	0,304
w* (U*v*w*)	70,710	-1,843	30,740	19,003	0,618
L* (L*u*v*,L*a*b*)	71,681	2,013	31,786	18,822	0,592
C* <sub>uv</sub>	220,173	10,232	84,927	35,775	0,412
C* <sub>ab</sub>	122,727	14,668	56,174	16,954	0,302
S* <sub>uv</sub>	5,083	1,177	3,370	1,320	0,392
h <sub>uv</sub>	22,069	5,620	10,576	4,052	0,383
h <sub>ab</sub>	46,701	13,621	28,479	9,219	0,324

los tintos.

La longitud de onda dominante se encuentra muy definida en el rango aprox. de 600-770 nm. Este concepto incluye, de forma ponderada, las contribuciones al color del vino de cada una de las radiaciones monocromáticas a lo largo de todo el espectro visible.

La saturación es muy variable, existiendo casos donde es incluso inferior al 50%, mientras que en otros se acerca al 100%.

Los datos de longitud de onda dominante y de  $\lambda_{\text{máx}}$  son los que presentan un menor coeficiente de variación. Saturación, croma y matiz vienen a ofrecer unos valores que están afectados por una dispersión similar, deducción que se apoya en los valores del coeficiente de variación. La mayor dispersión se da para el parámetro tonalidad.

### III.12.2 Correlaciones lineales

En la Tabla XXV y Figura 41 se ofrecen los coeficientes de correlación lineal entre todos los parámetros cromáticos estudiados. Vamos a proceder a la discusión de estos resultados.

Se confirma la existencia de una pobre correlación lineal entre las coordenadas análogas de los sistemas uniformes y no uniformes. Los sistemas no uniformes de la O.I.V.V. y C.I.E. 1931 presentan buena correlación por lo que se refiere a las coordenadas "x" y "z", siendo las coordenadas "y" las menos relacionadas. Este hecho ya se presumía cuando observábamos el comportamiento de la muestra H en los respectivos diagramas. La buena correlación que parece existir entre las coordenadas "x" de los sistemas no uniformes con las coordenadas "u (u')" de las UCS (1960 y 1976) parece evidenciar que estas escalas no son tan uniformes como en principio se presentaban. Lógicamente, entre las coordenadas de los sistemas U\*V\*W\* y CIELUV existe una muy buena

TABLA XXV. CORRELACIONES LINEALES DE DATOS CROMATICOS

	XXC	YYJ	ZZO	XC	YD	ZG	LOG	SC	IC	TN	LM	XXC	YYC	
	19	20	21	22	23	24	1	6	4	5	3	25	26	
XXU	19	1.000												
YYU	20	0.992	1.000											
ZZU	21	0.872	0.998	1.000										
XU	22	-0.890	-0.909	-0.373	1.000									
YU	23	-0.233	-0.232	-0.512	0.418	1.000								
ZU	24	0.356	0.873	0.393	-0.938	-0.553	1.000							
LOU	1	0.657	0.656	0.369	-0.663	-0.739	0.734	1.000						
SO	6	-0.356	-0.873	-0.392	0.938	0.553	-1.000	-0.734	1.000					
IC	4	-0.349	-0.823	-0.565	0.859	0.226	-0.936	-0.441	0.836	1.000				
TN	5	-0.660	-0.630	-0.395	0.609	-0.195	-0.525	-0.148	0.525	0.833	1.000			
LM	3	-0.110	-0.002	0.061	0.017	-0.461	0.063	0.157	-0.663	0.191	0.580	1.000		
XXC	25	0.991	0.975	0.860	-0.853	-0.227	0.323	0.529	-0.823	-0.797	-0.592	-0.086	1.000	
YYC	26	0.389	0.978	0.919	-0.900	-0.255	0.368	0.680	-0.868	-0.795	-0.591	-0.074	0.583	1.000
ZZC	27	0.876	0.911	0.999	-0.877	-0.310	0.391	0.870	-0.891	-0.662	-0.391	0.060	0.865	0.721
XC	28	-0.891	-0.335	-0.339	0.502	0.384	-0.975	-0.619	0.575	0.921	0.697	0.065	-0.845	-0.381
YC	29	0.435	0.410	0.117	-0.535	0.499	0.223	-0.154	-0.223	-0.573	-0.762	-0.423	0.380	0.371
ZC	30	0.852	0.866	0.381	-0.598	-0.552	1.000	0.721	-1.000	-0.845	-0.535	0.061	0.817	0.36
LDC	2	0.354	0.394	0.675	-0.366	-0.346	0.445	0.841	-0.445	-0.081	0.169	0.254	0.383	-0.331
SC	7	-0.352	-0.856	-0.381	0.598	0.552	-1.000	-0.721	1.000	0.345	0.535	-0.061	-0.817	-0.36
PEX	8	-0.352	-0.856	-0.381	0.598	0.552	-1.000	-0.721	1.000	0.345	0.535	-0.061	-0.817	-0.36
PEY	9	-0.354	-0.856	-0.381	0.598	0.549	-1.000	-0.720	1.000	0.845	0.537	-0.060	-0.819	-0.36
PCX	10	-0.836	-0.845	-0.884	0.577	0.500	-0.998	-0.752	0.598	0.823	0.506	-0.075	-0.802	-0.34
PCY	11	-0.838	-0.851	-0.885	0.578	0.597	-0.998	-0.752	0.598	0.823	0.510	-0.074	-0.804	-0.34
U1	31	-0.884	-0.932	-0.759	0.550	0.255	-0.911	-0.506	0.511	0.964	0.805	0.184	-0.828	-0.35
V1	32	-0.636	-0.651	-0.329	0.828	0.323	-0.899	-0.823	0.899	0.559	0.137	-0.313	-0.629	-0.37
V2	33	-0.636	-0.651	-0.329	0.828	0.323	-0.900	-0.823	0.500	0.559	0.137	-0.314	-0.629	-0.37
W	12	0.975	0.952	0.777	-0.881	-0.177	0.838	0.533	-0.838	-0.913	-0.742	-0.170	0.561	0.741
UU	34	0.490	0.391	0.103	-0.201	0.099	0.168	0.924	-0.168	-0.491	-0.452	-0.214	0.535	0.381
VV	35	0.460	0.395	-0.007	-0.220	0.593	0.101	-0.302	-0.101	-0.544	-0.727	-0.460	0.447	0.361
L	13	0.978	0.955	0.781	-0.894	-0.180	0.841	0.537	-0.841	-0.910	-0.741	-0.170	0.564	0.74
U	36	0.461	0.355	0.063	-0.158	0.120	0.125	-0.002	-0.125	-0.450	-0.427	-0.211	0.509	0.351
V	37	0.442	0.331	-0.027	-0.198	0.512	0.078	-0.321	-0.078	-0.523	-0.715	-0.466	0.429	0.341
A	38	0.259	0.156	-0.057	0.040	0.015	-0.040	-0.014	0.040	-0.238	-0.166	-0.083	0.325	0.16
B	39	0.132	0.041	-0.301	0.207	0.561	-0.295	-0.396	0.295	-0.177	-0.405	-0.434	0.166	0.121
CU	14	0.470	0.370	0.065	-0.167	0.152	0.127	-0.020	-0.127	-0.463	-0.452	-0.229	0.516	0.361
CA	15	0.231	0.128	-0.155	0.106	0.263	-0.142	-0.170	0.142	-0.232	-0.299	-0.269	0.286	0.121
SU	18	-0.885	-0.834	-0.769	0.555	0.257	-0.920	-0.522	0.520	0.962	0.796	0.170	-0.830	-0.36
HU	16	0.293	0.285	-0.073	-0.189	0.754	0.045	-0.456	-0.045	-0.425	-0.682	-0.468	0.250	0.24
HA	17	0.064	0.006	-0.355	0.187	0.756	-0.300	-0.555	0.300	-0.213	-0.525	-0.516	0.052	-0.12

TABLA XXV (Cont.)

	ZZC	XC	YC	ZC	LDC	SC	PEX	PEY	PCX	PCY	U1	V1	V2	
	27	28	29	30	2	7	8	9	10	11	31	32	33	
ZZC	27	1.000												
XC	28	-0.837	1.000											
YC	29	0.116	-0.407	1.000										
ZC	30	0.379	-0.977	0.232	1.000									
LDC	2	0.678	-0.296	-0.370	0.429	1.000								
SC	7	-0.879	0.977	-0.232	-1.000	-0.429	1.000							
PEX	8	-0.879	0.977	-0.232	-1.000	-0.429	1.000	1.000						
PEY	9	-0.880	0.978	-0.235	-1.000	-0.427	1.000	1.000	1.000					
PCX	10	-0.882	0.965	-0.191	-0.998	-0.465	0.998	0.998	0.998	1.000				
PCY	11	-0.863	0.966	-0.194	-0.998	-0.464	0.998	0.998	0.998	1.000	1.000			
U1	31	-0.757	0.930	-0.550	-0.916	-0.160	0.916	0.916	0.918	0.997	0.898	1.000		
V1	32	-0.828	0.781	0.167	-0.896	-0.633	0.896	0.896	0.894	0.916	0.914	-0.645	1.000	
V2	33	-0.823	0.781	0.167	-0.895	-0.638	0.896	0.896	0.894	0.916	0.915	0.645	1.000	1.000
W	12	0.781	-0.901	0.517	0.839	0.220	-0.839	-0.839	-0.841	-0.820	-0.821	-0.918	-0.581	-0.581
UU	34	0.110	-0.258	0.383	0.176	-0.155	-0.176	-0.176	-0.177	-0.166	-0.167	-0.335	0.020	0.020
VV	35	-0.002	-0.297	0.782	0.111	-0.506	-0.111	-0.111	-0.114	-0.065	-0.068	-0.454	0.297	0.297
L	13	0.785	-0.902	0.515	0.841	0.224	-0.842	-0.842	-0.843	-0.322	-0.824	-0.918	-0.585	-0.581
U	36	0.075	-0.215	0.363	0.133	-0.169	-0.133	-0.133	-0.135	-0.123	-0.124	-0.293	0.057	0.057
V	37	-0.022	-0.276	0.782	0.088	-0.513	-0.088	-0.088	-0.092	-0.042	-0.045	-0.435	0.319	0.319
A	38	-0.049	-0.004	0.135	-0.033	-0.105	0.033	0.033	0.033	0.029	0.025	-0.054	0.103	0.103
B	39	-0.296	0.132	0.477	-0.277	-0.464	0.277	0.277	0.274	0.299	0.297	-0.015	0.537	0.537
CU	14	0.073	-0.225	0.400	0.135	-0.190	-0.135	-0.135	-0.137	-0.123	-0.124	-0.309	0.071	0.071
CA	15	-0.147	0.046	0.305	-0.135	-0.259	0.135	0.135	0.134	0.142	0.141	-0.050	0.298	0.298
SU	18	-0.766	0.984	-0.533	-0.525	-0.176	0.925	0.925	0.926	0.907	0.908	1.000	0.662	0.662
HU	16	-0.074	-0.252	0.805	0.054	-0.521	-0.054	-0.054	-0.058	0.006	0.002	-0.413	0.375	0.375
HA	17	-0.354	0.097	0.650	-0.289	-0.647	0.289	0.289	0.286	0.323	0.326	-0.087	0.647	0.647

	W	UU	VV	L	U	V	A	B	CU	CA	SU	HU	HA
	12	34	35	13	36	37	38	39	14	15	18	16	17
W	12	1.000											
UU	34	0.600	1.000										
VV	35	0.579	0.741	1.000									
L	13	1.000	0.594	0.574	1.000								
U	36	0.567	0.996	0.739	0.563	1.000							
V	37	0.559	0.730	0.999	0.555	0.731	1.000						
A	38	0.359	0.938	0.535	0.350	0.939	0.523	1.000					
B	39	0.253	0.841	0.828	0.247	0.358	0.832	0.794	1.000				
CU	14	0.578	0.995	0.767	0.574	0.999	0.759	0.927	0.869	1.000			
CA	15	0.343	0.947	0.700	0.235	0.955	0.695	0.959	0.932	0.953	1.000		
SU	18	-0.917	-0.328	-0.435	-0.918	-0.287	-0.416	-0.051	0.001	-0.301	-0.041	1.000	
HU	16	0.391	0.322	0.866	0.387	0.315	0.871	0.070	0.541	0.355	0.288	-0.392	1.000
HA	17	0.198	0.615	0.880	0.190	0.521	0.887	0.500	0.895	0.646	0.704	-0.066	0.794



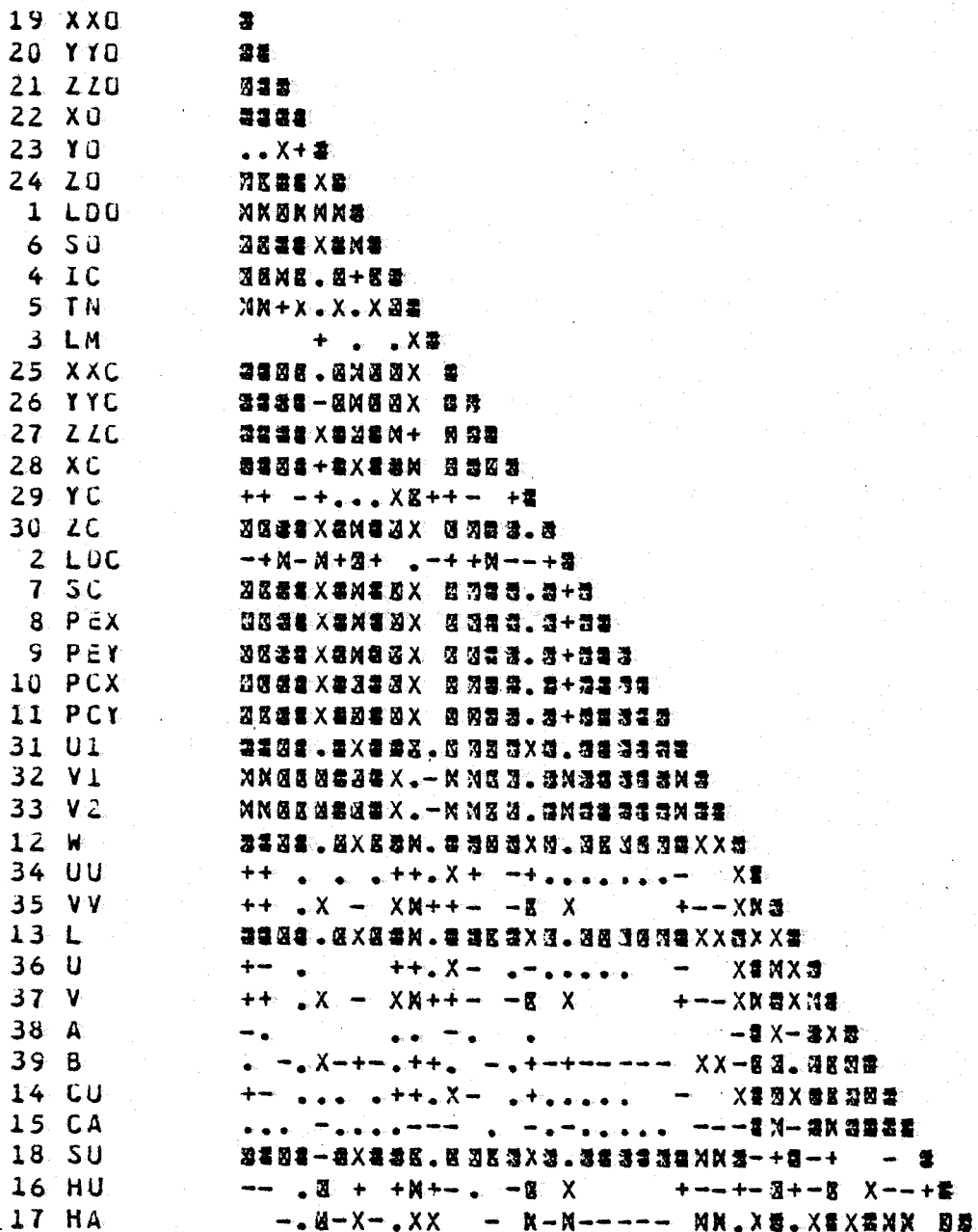


Figura 41 .- Valores absolutos de las correlaciones lineales en forma "sombreada", de acuerdo con la siguiente simbología:

.	$r \leq 0,125$
.	$0,125 < r < 0,250$
-	$0,250 < r < 0,375$
+	$0,375 < r < 0,500$
X	$0,500 < r < 0,625$
M	$0,625 < r < 0,750$
■	$0,750 < r < 0,875$
■	$r \geq 0,875$

LISTA DE SIMBOLOS

XXO	X (OIVV)	U1	u, u'
YYO	Y (OIVV)	V1	v
ZZO	Z (OIVV)	V2	v'
XO	x (OIVV)	W	W*
YO	y (OIVV)	UU	U*
ZO	z (OIVV)	VV	V*
LDO	$\lambda_d$ (OIVV)	L	L*
SO	Saturación,% (OIVV)	U	u*
IC	Intensidad colorante	V	v*
TN	Tonalidad	A	a*
LM	$\lambda_{m\acute{a}x}$	B	b*
XXC	X (CIE 31)	CU	$C_{uv}^*$
YYC	Y (CIE 31)	CA	$C_{ab}^*$
ZZC	Z (CIE 31)	SU	$S_{uv}^*$
XC	x (CIE 31)	HU	$h_{uv}$
YC	y (CIE 31)	HA	$h_{ab}$
ZC	z (CIE 31)	PH	pH
LDC	$\lambda_d$ (CIE 31)	AV	Acidez volátil
SC	Saturación,% (CIE 31)	AT	Acidez total
PEX	Pureza de excitación, x	SL	Anhídrido sulfuroso libre
PEY	" " " , y	ST	Anhídrido sulfuroso total
PCX	Pureza colorimétrica, x	PF	Comp. fenólicos totales
PCY	" " " , y	GA	Título alcohométrico

correspondencia dado que, como es sabido, uno de los sistemas surge como evolución del otro.

La luminosidad de los distintos espacios presenta, en general, mala correlación. Hay que hacer la excepción para los sistemas uniformes donde la definición de la luminosidad es prácticamente idéntica, haciéndola depender de los mismos factores. De acuerdo con lo que acontecía con las coordenadas cromáticas, la correlación entre las luminosidades de los sistemas O.I.V.V. y C.I.E. 1931 es inferior a 0,5. Hay que destacar de entre los valores para la regresión, obtenidos con otros distintos parámetros, que la luminosidad y la intensidad colorante parecen guardar una estrecha relación.

La saturación, definida en los distintos sistemas, presenta una buena correlación entre todos ellos. Esta correlación llega a ser máxima ( $r=1,000$ ) para las comparaciones saturación (OIVV) - saturación (CIE 31), saturación (OIVV) - Pureza de excitación (o colorimétrica), saturación (CIE 31) - Pureza de excitación (o colorimétrica). También parece existir una cierta correlación ( $r$  entre 0,8 y 0,9) entre saturación y luminosidad, y saturación e intensidad colorante. Recordemos que la intensidad colorante estaba relacionada con la luminosidad. Un hecho significativo, por ser una coordenada no muy considerada normalmente, es la relación entre la coordenada "z" y la saturación, que llega a alcanzar valores máximos.

Como se dice en el método oficial, en efecto, los parámetros intensidad colorante y tonalidad sólo presentan utilidad en un estudio comparativo de evolución cromática. En un método riguroso de caracterización del color, y de acuerdo con las pobres correlaciones obtenidas con los parámetros propuestos por la C.I.E., creemos que las recomendaciones al respecto podrían sustituirse con ventaja por los nuevos parámetros considerados, por ejemplo, en los espacios CIELUV y CIELAB.

Por último, un estudio comparativo entre los nuevos

conceptos sobre el color de los sistemas CIELUV y CIELAB demuestra su independencia y singularidad con respecto a los sistemas más clásicos. Verdaderamente, los nuevos términos cromáticos, ángulo de matiz..., vienen a introducir consideraciones más complejas sobre el concepto del color, pero no por ello exentos de una gran utilidad a la hora de caracterizar con rigurosidad y objetividad un color. Los datos obtenidos para las correlaciones corroboran esta impresión.

En la Tabla XXVI se ofrecen los datos analíticos obtenidos para doce de los vinos de D.O., y en la Tabla XXVII las correlaciones con los parámetros cromáticos más importantes.

Tal como pensábamos, la influencia de algún factor físico-químico sobre el color de los vinos no es absoluta, al menos considerado individualmente. Sin embargo, y tal como intuyen algunas publicaciones, la relación entre los datos analíticos en el vino y el color podrían ser de utilidad al estudiar las modificaciones en el color de una muestra de vino considerada aisladamente. No obstante, existen dos parámetros que parecen ejercer cierta influencia, para la diversidad de vinos considerada, en algunos parámetros cromáticos. Se trata del contenido en compuestos fenólicos totales y el grado alcohólico (posiblemente, como consecuencia directa de su relación con la extracción de la materia colorante). Aunque, aun en el caso más favorable, no se sobrepasa el valor de 0,8 para el coeficiente de regresión lineal.

### III.12.3 Correlaciones canónicas

La correlación simple nos permite la comparación entre sí de variables unidimensionales. Si queremos realizar una comparación más completa, hemos de considerar las variables multidimensionales y su correlación con los distintos parámetros. Con este fin se puede aplicar la correlación canónica, cuyo fundamento explicamos sucintamente a continuación.

TABLA XXVI. DATOS ANALITICOS DE LOS VINOS DE D.O.

Muestra	Título alcohométrico (°)	Acidez total (g/l)	Acidez volátil (g/l)
A	14,5	3,37	0,72
B	12,4	3,88	0,92
C	16,5	3,98	1,27
D	11,8	3,47	0,65
E	13,8	3,57	0,65
F	12,5	4,08	1,08
G	11,9	3,86	0,98
H	10,0	3,76	0,56
I	12,1	3,47	0,81
J	11,9	3,66	0,81
L	12,7	4,08	1,23
M	12,4	3,06	0,74

TABLA XXVI (Cont.)

Muestra	pH	Anhídrido sulfuroso libre (mg/l)	Anhídrido sulfuroso total (mg/l)	Compuestos fenólicos totales (mg/l)
A	3,69	12,8	124,8	1 318
B	3,28	19,2	89,6	1 318
C	3,73	32,0	99,2	1 629
D	3,51	89,6	476,8	1 008
E	3,60	19,2	73,6	1 706
F	3,68	57,6	163,2	3 567
G	3,47	19,2	144,0	2 249
H	3,42	44,8	201,6	2 714
I	3,56	57,6	294,4	2 094
J	3,44	76,8	374,4	1 861
L	3,77	44,8	115,2	2 869
M	3,67	12,8	102,4	1 396

TABLA XXVII. CORRELACIONES LINEALES DE DATOS ANALITICOS CON PARAMETROS CROMATICOS

	PH	AV	AT	SL	ST	PF	GA	
	1	2	3	4	5	6	7	
PH	1	1.000						
AV	2	0.437	1.000					
AT	3	-0.002	0.711	1.000				
SL	4	-0.132	-0.070	0.132	1.000			
ST	5	-0.297	-0.352	-0.206	0.901	1.000		
PF	6	0.226	0.380	0.635	0.166	-0.152	1.000	
GA	7	0.585	0.491	0.083	-0.275	-0.437	-0.301	1.000
LM	8	-0.367	-0.550	-0.240	0.174	0.263	0.199	-0.789
IC	9	-0.067	0.044	0.461	-0.049	-0.191	0.543	-0.280
TN	10	-0.339	-0.450	0.123	0.160	0.093	0.422	-0.729
SD	11	0.127	0.381	0.612	-0.085	-0.298	0.602	0.049
SC	12	0.124	0.380	0.611	-0.093	-0.303	0.594	0.048
PEX	13	0.124	0.380	0.611	-0.093	-0.303	0.594	0.048
PEY	14	0.124	0.331	0.610	-0.093	-0.304	0.594	0.048
PCX	15	0.130	0.379	0.595	-0.114	-0.319	0.588	0.053
PCY	16	0.131	0.379	0.595	-0.115	-0.320	0.588	0.053
W	17	-0.079	-0.204	-0.583	0.045	0.258	-0.656	0.138
L	18	-0.085	-0.201	-0.579	0.052	0.263	-0.653	0.131
CU	19	0.052	0.544	0.365	0.112	-0.003	0.136	0.343
CA	20	0.136	0.611	0.594	0.001	-0.188	0.371	0.331
HU	21	0.105	-0.107	-0.648	-0.182	0.042	-0.659	0.343
HA	22	0.382	0.485	-0.084	-0.245	-0.303	-0.276	0.735
SU	23	0.015	0.192	0.582	-0.016	-0.222	0.641	-0.209
LDD	24	-0.251	0.055	0.634	0.242	0.139	0.574	-0.436
LDC	25	-0.135	-0.064	0.470	0.102	-0.073	0.602	-0.460

Se puede conseguir una combinación lineal para cada serie de variables, de la forma:

$$z_1 = a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_nx_n$$

$$z_2 = b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n$$

de modo que se obtenga una correlación lineal máxima entre ambas variables canónicas ( $z_1$ ,  $z_2$ ). El estudio de los valores de la matriz obtenida ("autovalores")

$$a_1, a_2, \dots, a_n$$

$$b_1, b_2, \dots, b_n$$

nos permite determinar el "peso" de cada variable simple en la variable canónica correspondiente, así como la posibilidad de contemplar las distintas relaciones entre variables simples y canónicas.

Hemos aplicado, con el concurso del "paquete estadístico" BMDP (\*), la correlación canónica para algunos casos concretos, que pueden servir como ejemplo de las posibilidades de este método.

Como se puede observar en la Figura 42, la correlación entre las variables canónicas obtenida por optimización de los autovalores para el conjunto de variables de cada serie, es muy grande, alcanzando un valor de 0,99972 para el caso de la comparación de las estructuras tridimensionales de los espacios X,Y,Z (O.I.V.V.) y X,Y,Z (CIE 1931). La contribución de cada variable simple en su canónica viene reflejada por los valores de la correlación lineal entre ambas variables (Tabla XXVIII). Un ejemplo gráfico de esta correlación viene representado en la Figura 43.

---

\* BMDP Statistical Software. Department of Biomathematics. University of California, Los Angeles. University of California Press.



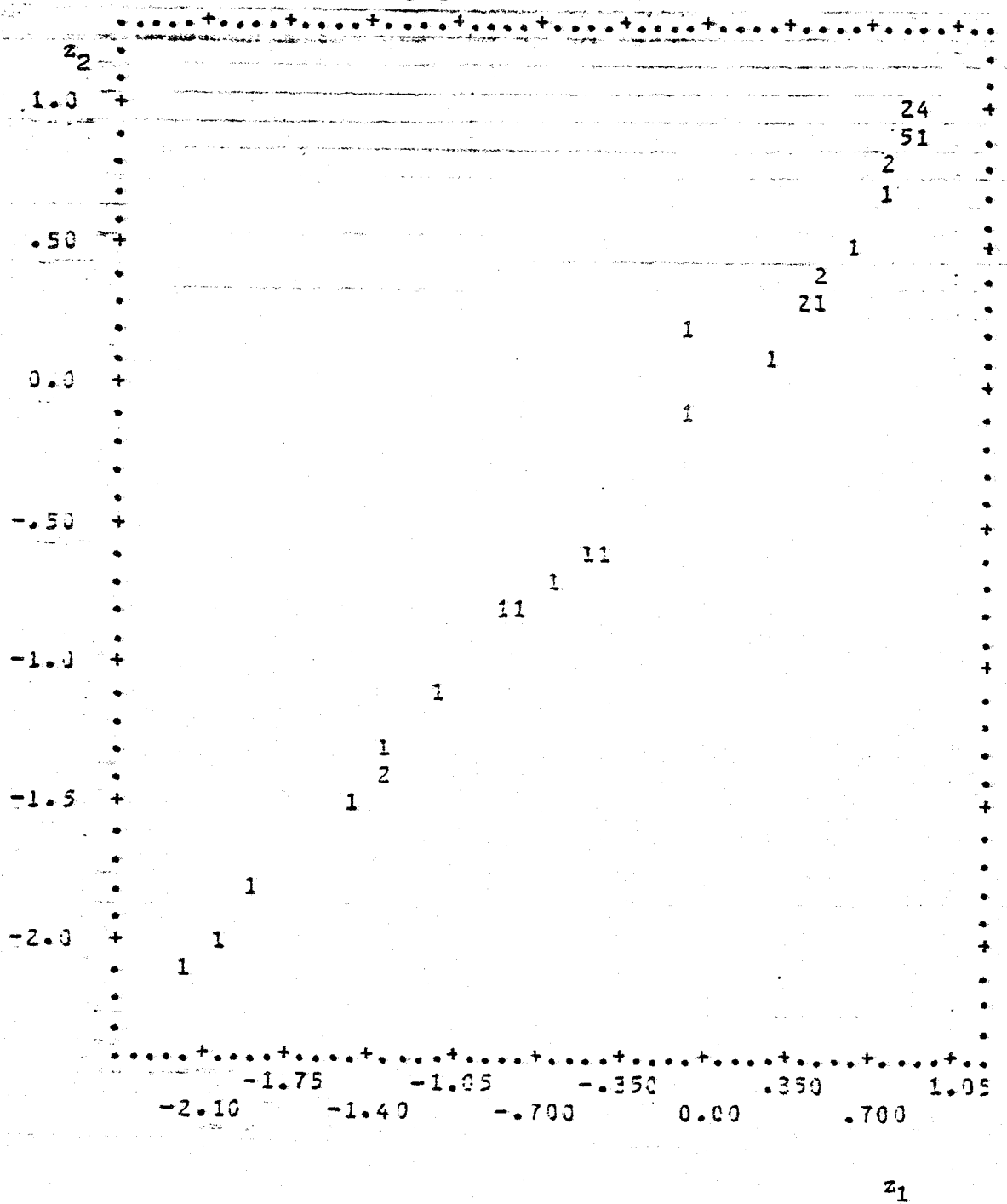


Figura 42 .- Correlación  $z_1 - z_2$  (XYZ,OIVV - XYZ, CIE 31).

TABLA XXVIII. CORRELACION CANONICA.  
 ESPACIOS X,Y,Z (O.I.V.V.) - X,Y,Z (CIE 1931)

O.I.V.V.		CIE 1931		
<u>z<sub>1</sub></u>		<u>z<sub>2</sub></u>		<u>z<sub>1</sub></u>
X	0,967	X	0,954	z <sub>2</sub> 0,99972
Y	0,990	Y	0,992	
Z	0,953	Z	0,955	

TABLA XXIX. CORRELACION CANONICA.  
 DIAGRAMAS u\*v\* (CIELUV) - a\*b\* (CIELAB)

u*v*		a*b*		
<u>z<sub>1</sub></u>		<u>z<sub>2</sub></u>		<u>z<sub>1</sub></u>
u*	0,953	a*	0,998	z <sub>2</sub> 0,96926
v*	0,489	b*	0,750	

TABLA XXX. CORRELACION CANONICA.  
 DIAGRAMAS x,y (CIE 1931) - u,v (UCS 1960)

x,y		u,v		
<u>z<sub>1</sub></u>		<u>z<sub>2</sub></u>		<u>z<sub>1</sub></u>
x	1,000	u	0,980	z <sub>2</sub> 0,99898
y	-0,403	v	0,784	

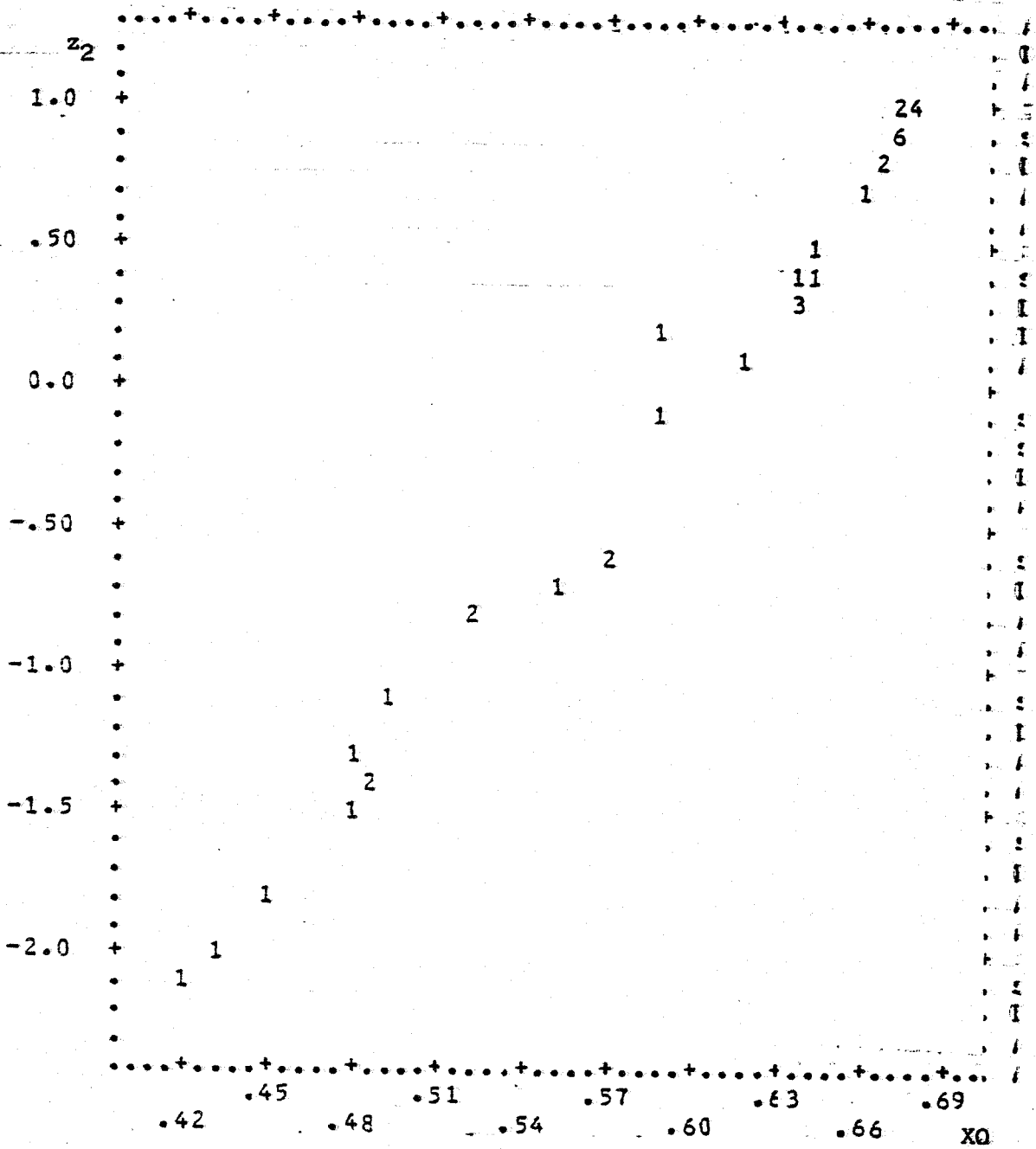


Figura 43 .- Correlación X (OIVV) -  $z_2$  (XYZ, OIVV - XYZ, CIE 31).

En la Tabla XXIX se ofrecen las correlaciones lineales entre variables simples y canónicas correspondientes a la comparación de los diagramas bidimensionales  $u*v*$  y  $a*b*$ . En la Figura 44 aparece la correlación entre las dos variables canónicas; como se puede observar, no es tan grande (0,96926) como para el caso anterior.

Otras correlaciones canónicas llevadas a cabo se ofrecen en las Tablas XXX-XXXIII. Destacan de entre ellas la correlación canónica (0,99995) existente entre los espacios  $U*V*W*$  y CIELUV. La consideración en el cálculo del factor luminosidad, lógicamente aumenta la correlación entre los espacios CIELUV y CIELAB con respecto a la ya mencionada para los diagramas correspondientes, debido a la idéntica definición de dicho factor por ambos sistemas.

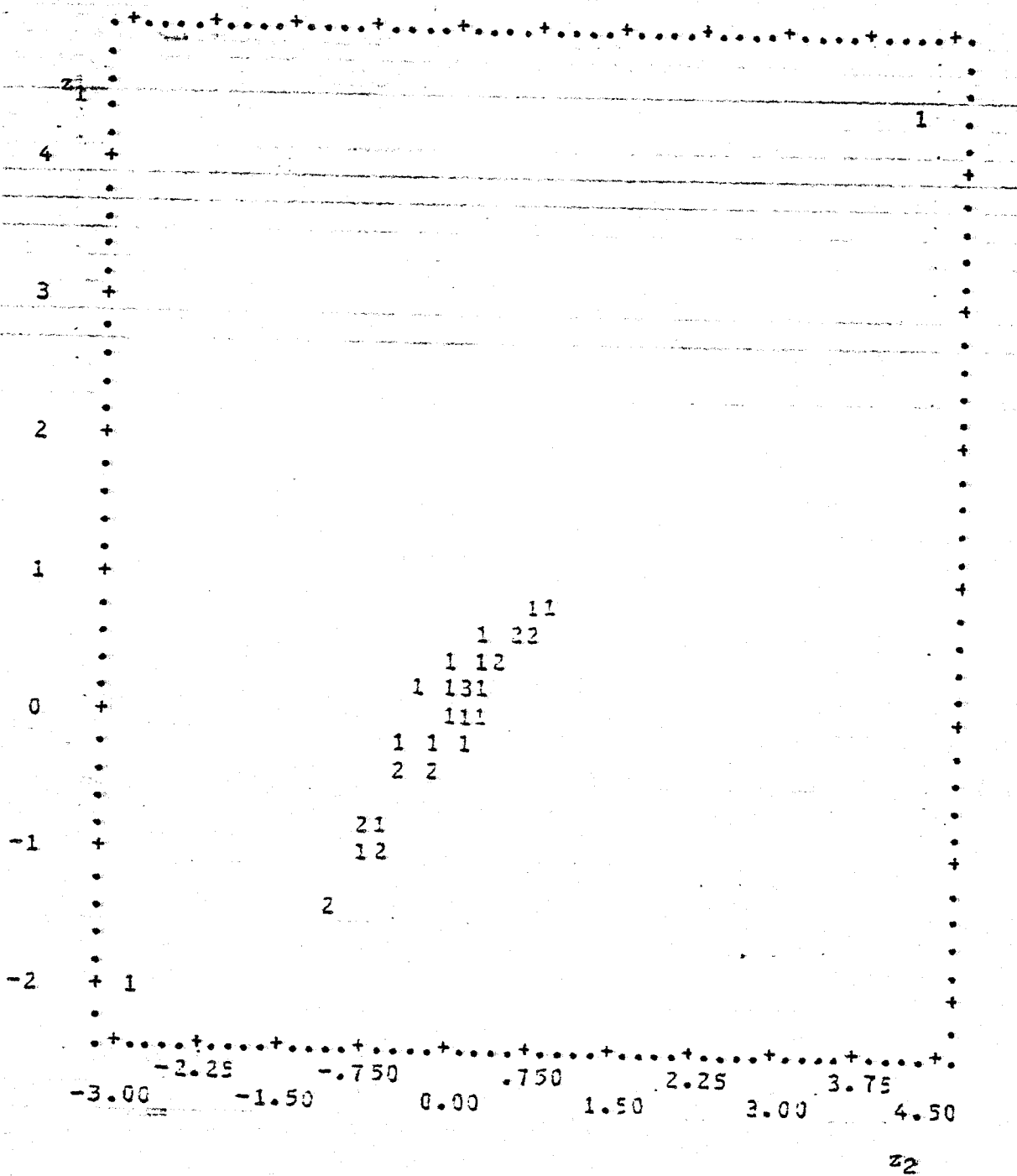


Figura 44 .- Correlación  $z_2 - z_1(u*v* - a*b*)$ .

TABLA XXXI. CORRELACION CANONICA.  
 ESPACIOS U\*V\*W\* (1964) - L\*u\*v\* (CIELUV)

U*V*W*		L*u*v*		
<u>z<sub>1</sub></u>		<u>z<sub>2</sub></u>		<u>z<sub>1</sub></u>
W*	0,605	L*	0,609	z <sub>2</sub> 0,99995
U*	-0,017	u*	-0,053	
V*	-0,299	v*	-0,322	

TABLA XXXII. CORRELACION CANONICA.  
 ESPACIOS U\*V\*W\* (1964) - L\*a\*b\* (CIELAB)

U*V*W*		L*a*b*		
<u>z<sub>1</sub></u>		<u>z<sub>2</sub></u>		<u>z<sub>1</sub></u>
W*	0,997	L*	0,997	z <sub>2</sub> 0,99985
U*	0,654	a*	0,426	
V*	0,594	b*	0,303	

TABLA XXXIII. CORRELACION CANONICA.  
 ESPACIOS L\*u\*v\* (CIELUV) - L\*a\*b\* (CIELAB)

L*u*v*		L*a*b*		
<u>z<sub>1</sub></u>		<u>z<sub>2</sub></u>		<u>z<sub>1</sub></u>
L*	1,000	L*	1,000	z <sub>2</sub> 1,00000
u*	0,563	a*	0,350	
v*	0,555	b*	0,247	

APENDICE

I. OBTENCION GRAFICA DE UNA EXPRESION PARA EL CALCULO  
DE LA SATURACION

Para el caso de estímulos coloreados en los que la longitud de onda dominante ( $\lambda_d$ ) se halla representada en la zona recta del "locus" de cromaticidad (Fig. 45), como ocurre para muchos vinos tintos y rosados, es posible obtener una fórmula válida para calcular la saturación del color por métodos gráficos.

Sea el punto P ( $x_p, y_p$ ) la representación de un estímulo coloreado en el diagrama CIE-(x,y), y el punto C ( $x_C, y_C$ ) el que corresponde a las coordenadas cromáticas del iluminante estándar, tomado como referencia. Podemos establecer:

- Ecuación de la zona recta espectral del diagrama

Pendiente,  $b = -1$

Ordenada en el origen,  $a = 1$

Ecuación explícita de la recta,

$$y = 1 - x \quad (I)$$

Ecuación implícita de la recta,

$$x + y - 1 = 0 \quad (II)$$

- Ecuación de la recta definida por los puntos

P ( $x_p, y_p$ ) y C ( $x_C, y_C$ )

Ecuación implícita de una recta,

$$Ax + By + C = 0 \quad (III)$$

donde

$$A = y_2 - y_1$$



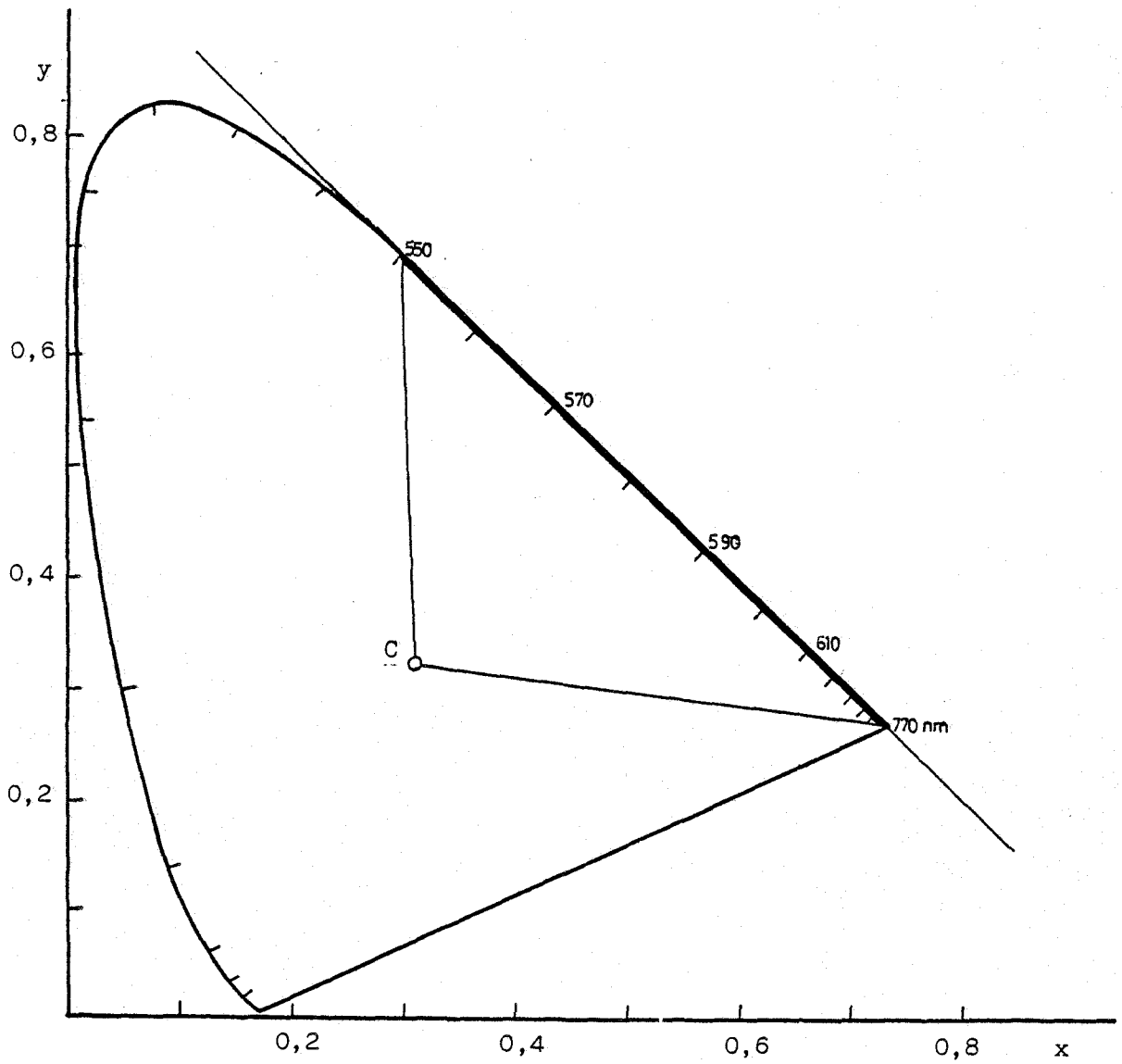


Figura 45 .- Zona recta del "locus" de cromaticidad.

$$B = x_1 - x_2$$

$$C = x_2 y_1 - x_1 y_2$$

para dos puntos cualesquiera  $(x_1, y_1)$ ,  $(x_2, y_2)$ .

En este caso,

$$A = y_P - y_C$$

$$B = x_C - x_P$$

$$C = x_P y_C - x_C y_P$$

Sustituyendo en (III), tenemos

$$(y_P - y_C) x + (x_C - x_P) y + (x_P y_C - x_C y_P) = 0 \quad (IV)$$

- Punto de intersección de ambas rectas, ó  $\lambda_d$

Sustituyendo en (IV) el valor de "y" dado por (I),

$$(y_P - y_C) x + (x_C - x_P) (1-x) + x_P y_C - x_C y_P = 0$$

desarrollando y reordenando términos,

$$y_P x - y_C x + x_C - x_C x - x_P + x_P x + x_P y_C - x_C y_P = 0$$

$$(y_P - y_C - x_C + x_P) x + (x_C - x_P + x_P y_C - x_C y_P) = 0$$

$$(y_P - y_C - x_C + x_P) x = x_P + x_C y_P - x_C - x_P y_C$$

$$x = x_L = \frac{x_P + x_C y_P - x_C - x_P y_C}{y_P - y_C - x_C + x_P} ; y = y_L = 1 - x \quad (V)$$

$x_L$ ,  $y_L$  son las coordenadas del punto de  $\lambda_d$  en el "locus" espectral.

Considerando como referencia el iluminante C, de coordenadas  $x = 0,3101$ ,  $y = 0,3163$ , en el diagrama CIE 1931  $(x,y)$ , se obtiene, sustituyendo en (V),

$$x_L = \frac{0,6837 x_p + 0,3101 y_p - 0,3101}{x_p + y_p - 0,6264} ; y_L = 1 - x_L$$

- Distancia entre dos puntos. Saturación

La saturación viene definida por el cociente,

$$\text{Saturación (\%)} = \frac{\overline{CP}}{\overline{CL}} \times 100$$

donde  $\overline{CP}$  y  $\overline{CL}$  son las distancias respectivas de los puntos P y L al punto C. Para un iluminante determinado estas distancias se pueden obtener en función de las coordenadas de los puntos P  $(x_p, y_p)$  y L  $(x_L, y_L)$ , respectivamente, a partir de las fórmulas:

$$\overline{CP} = [(x_p - x_C)^2 + (y_p - y_C)^2]^{1/2}$$

$$\overline{CL} = [(x_L - x_C)^2 + (y_L - y_C)^2]^{1/2}$$

$$\overline{CP} = [(x_p - 0,3101)^2 + (y_p - 0,3163)^2]^{1/2}$$

$$\overline{CL} = [(x_L - 0,3101)^2 + (y_L - 0,3163)^2]^{1/2}$$

## II. LISTADO DEL PROGRAMA UTILIZADO EN EL CALCULO DE LOS

### PARAMETROS CROMATICOS

```

10 DIM AE(40)
20 DIM XX(40)
30 DIM YY(40)
40 DIM ZZ(40)
50 DIM AC(40)
60 DIM T(40)
70 DIM TX(40)
80 DIM TY(40)
90 DIM TZ(40)
100 DATA 0.004,0.019,0.085,0.329,1.238,2.997,3.975,3.915,3.362,2.272
110 DATA 1.112,0.363,0.052,0.089,0.576,1.523,2.785,4.282,5.880,7.322
120 DATA 8.417,8.984,8.949,8.325,7.070,5.309,3.693,2.349,1.361,0.708
130 DATA 0.369,0.171,0.082,0.039,0.019,0.008,0.004,0.002,0.001,0.001
140 DATA 0.000,0.000,0.002,0.009,0.037,0.122,0.262,0.443,0.694,1.058
150 DATA 1.618,2.358,3.401,4.833,6.462,7.934,9.149,9.832,9.841,9.147
160 DATA 7.992,6.627,5.316,4.176,3.153,2.190,1.443,0.886,0.504,0.259
170 DATA 0.134,0.062,0.029,0.014,0.006,0.003,0.002,0.001,0.001,0.000
180 DATA 0.020,0.089,0.404,1.570,5.949,14.628,19.938,20.638,19.299,14.972
190 DATA 9.461,5.274,2.864,1.520,0.712,0.388,0.195,0.086,0.039,0.020
200 DATA 0.010,0.010,0.007,0.002,0.002,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000
210 DATA 0.000,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000
220 READ XX(1),XX(2),XX(3),XX(4),XX(5),XX(6),XX(7),XX(8),XX(9),XX(10)
230 READ XX(11),XX(12),XX(13),XX(14),XX(15),XX(16),XX(17),XX(18),XX(19),XX(20)
240 READ XX(21),XX(22),XX(23),XX(24),XX(25),XX(26),XX(27),XX(28),XX(29),XX(30)
250 READ XX(31),XX(32),XX(33),XX(34),XX(35),XX(36),XX(37),XX(38),XX(39),XX(40)
260 READ YY(1),YY(2),YY(3),YY(4),YY(5),YY(6),YY(7),YY(8),YY(9),YY(10)
270 READ YY(11),YY(12),YY(13),YY(14),YY(15),YY(16),YY(17),YY(18),YY(19),YY(20)
280 READ YY(21),YY(22),YY(23),YY(24),YY(25),YY(26),YY(27),YY(28),YY(29),YY(30)
290 READ YY(31),YY(32),YY(33),YY(34),YY(35),YY(36),YY(37),YY(38),YY(39),YY(40)
300 READ ZZ(1),ZZ(2),ZZ(3),ZZ(4),ZZ(5),ZZ(6),ZZ(7),ZZ(8),ZZ(9),ZZ(10)
310 READ ZZ(11),ZZ(12),ZZ(13),ZZ(14),ZZ(15),ZZ(16),ZZ(17),ZZ(18),ZZ(19),ZZ(20)
320 READ ZZ(21),ZZ(22),ZZ(23),ZZ(24),ZZ(25),ZZ(26),ZZ(27),ZZ(28),ZZ(29),ZZ(30)
330 READ ZZ(31),ZZ(32),ZZ(33),ZZ(34),ZZ(35),ZZ(36),ZZ(37),ZZ(38),ZZ(39),ZZ(40)
340 INPUT "MUESTRA":M$
350 PRINT "CUBETA (Paso de luz en mm.):"
360 PRINT
370 INPUT C
380 PRINT
390 PRINT
400 F=10/C
410 P=380
420 X=0
430 Y=0
440 Z=0
450 FOR I=1 TO 40
460 PRINT "ABSORBANCIA EXPERIMENTAL (";P;"nm )"
470 INPUT AE(I)
480 AC(I)=F*AE(I)
490 M=-AC(I)
500 T(I)=10^M
510 TX(I)=T(I)*XX(I)
520 TY(I)=T(I)*YY(I)
530 TZ(I)=T(I)*ZZ(I)
540 X=X+TX(I)
550 Y=Y+TY(I)
560 Z=Z+TZ(I)
570 P=P+10
580 NEXT I
590 CX=X/(X+Y+Z)
600 CY=Y/(X+Y+Z)
610 CZ=Z/(X+Y+Z)
620 PRINT "Valores tristimulo"
630 PRINT X,Y,Z
640 PRINT
650 PRINT "COORDENADAS DE CROMATICIDAD"

```

```

660 PRINT CX,CY,CZ
670 LPRINT
680 LPRINT "          MUESTRA : " :M#
690 LPRINT "
700 LPRINT
710 LPRINT "          LON      ABS      ABS"
720 LPRINT "          OND      EXP      CORR      TRANSM      T * X      T * Y      T *
730" LPRINT "
740 LPRINT
750 Q=380
760 FOR I=1 TO 40
770 LPRINT USING "          ###";Q:
780 LPRINT USING "          ###.###";AE(I):
790 LPRINT USING "          ###.###";AC(I):
800 LPRINT USING "          ###.###";T(I):
810 LPRINT USING "          ###.###";TX(I):
820 LPRINT USING "          ###.###";TY(I):
830 LPRINT USING "          ###.###";TZ(I)
840 Q=Q+10
850 NEXT I
860 LPRINT
870 LPRINT "
880 LPRINT
890 LPRINT "          X=" :X;"          Y=" :Y;"          Z=" :Z
900 LPRINT
910 LPRINT "          #####"
920 LPRINT "          #          #"
930 LPRINT "          #          x=" :CX;"          #"
940 LPRINT "          #          y=" :CY;"          #"
950 LPRINT "          #          z=" :CZ;"          #"
960 LPRINT "          #          #"
970 LPRINT "          #          #"
980 LPRINT "          #          #"
990 LPRINT "          #####"
1000 LPRINT
1010 LPRINT
1020 LPRINT
1030 LPRINT "          - UCS 1960 v UCS 1976"
1040 LPRINT "          "
1050 LPRINT
1060 READ X0,Y0,Z0,D
1070 DATA 98.041,100,118.103,0.008856
1080 J0=X0+15*Y0+3*Z0
1090 U0=4*X0/J0
1100 V0=6*Y0/J0
1110 V0A=9*Y0/J0
1120 J=X+15*Y+3*Z
1130 UA=4*X/J
1140 VA=6*Y/J
1150 UB=UA
1160 VB=1.5*VA
1170 W=25*Y^(1/3)-17
1180 U1=13*W*(UA-U0)
1190 V1=13*W*(VA-V0)
1200 IF (Y/Y0) <= D THEN GOTO 1710
1210 L=116*(Y/Y0)^(1/3)-16
1220 U2=13*L*(UB-U0)
1230 V2=13*L*(VB-V0A)
1240 CUV=(U2^2+V2^2)^(1/2)
1250 R=U2/V2
1260 HUW=ATN(R)
1270 HUWG=180*HUW/3.14159
1280 SUW=CUV/L
1290 IF (Y/Y0) <= D THEN GOTO 1730
1300 YA=(Y/Y0)^(1/3)

```

```

1310 IF (X/X0) <= 0 THEN GOTO 1750
1320 XA=(X/X0)^(1/3)
1330 IF (Z/Z0) <= 0 THEN GOTO 1770
1340 ZA=(Z/Z0)^(1/3)
1350 A=500*(XA-YA)
1360 B=200*(YA-ZA)
1370 CAB=(A^2+B^2)^(1/2)
1380 P=B/A
1390 HAB=ATN(P)
1400 HABG=180*HAB/3.14159
1410 LPRINT "          u = u' = ":UA,"v = ":VA,"v' = ":VB
1411 LPRINT
1412 LPRINT
1420 LPRINT "          * CIE UUV (1964) "
1430 LPRINT "          -----"
1440 LPRINT "          W* = ":W
1450 LPRINT "          U* = ":U1
1460 LPRINT "          V* = ":V1
1470 LPRINT "          * CIE Luv (1976) "
1480 LPRINT "          -----"
1490 IF (Y/Y0) <= 0 THEN GOSUB 1790
1500 LPRINT "          L* = ":L
1510 LPRINT "          u* = ":U2
1520 LPRINT "          v* = ":V2
1530 LPRINT "
1540 LPRINT "          Cuv* = ":CUV
1550 LPRINT "          huv* = ":HUV:" ( ":HUVG;" grados
1560 LPRINT "          Suv* = ":SUV
1570 LPRINT "          * CIE Lab (1976) "
1580 LPRINT "          -----"
1580 IF (X/X0) <= 0 THEN GOSUB 1820
1590 IF (Y/Y0) <= 0 THEN GOSUB 1840
1600 IF (Z/Z0) <= 0 THEN GOSUB 1860
1610 IF (Y/Y0) <= 0 THEN GOSUB 1880
1620 IF (X/X0) <= 0 OR (Y/Y0) <= 0 THEN GOSUB 1900
1630 IF (Y/Y0) <= 0 OR (Z/Z0) <= 0 THEN GOSUB 1920
1640 LPRINT "          L* = ":L
1650 LPRINT "          a* = ":A
1660 LPRINT "          b* = ":B
1670 LPRINT "
1680 LPRINT "          Cab* = ":CAB
1690 LPRINT "          hab* = ":HAB:" ( ":HABG;" grados
1700 LPRINT "          *****"
1700 END
1710 L=903.3*Y/Y0
1720 GOTO 1220
1730 YA=7.787*Y/Y0+16/116
1740 GOTO 1310
1750 XA=7.787*X/X0+16/116
1760 GOTO 1330
1770 ZA=7.787*Z/Z0+16/116
1780 GOTO 1350
1790 LPRINT "          (Y/Y0) <= 0.008856"
1800 LPRINT "          L* = Lm*"
1810 RETURN
1820 LPRINT "          (X/X0) <= 0.008856"
1830 RETURN
1840 LPRINT "          (Y/Y0) <= 0.008856"
1850 RETURN
1860 LPRINT "          (Z/Z0) <= 0.008856"
1870 RETURN
1880 LPRINT "          L* = Lm*"
1890 RETURN
1900 LPRINT "          a* = am*"
1910 RETURN
1920 LPRINT "          b* = bm*"
1930 RETURN

```

## EJECUCION DEL PROGRAMA PARA EL ILUMINANTE DE REFERENCIA (C)

LON OND	ABS EXP	ABS CORR	TRANSM	T * X	T * Y	T * Z
390	0.000	0.000	1.000	0.004	0.000	0.020
390	0.000	0.000	1.000	0.019	0.000	0.089
400	0.000	0.000	1.000	0.085	0.002	0.404
410	0.000	0.000	1.000	0.329	0.009	1.570
420	0.000	0.000	1.000	1.238	0.037	5.949
430	0.000	0.000	1.000	2.997	0.122	14.629
440	0.000	0.000	1.000	3.975	0.262	19.938
450	0.000	0.000	1.000	3.915	0.443	20.639
460	0.000	0.000	1.000	3.362	0.694	19.239
470	0.000	0.000	1.000	2.272	1.058	14.972
480	0.000	0.000	1.000	1.112	1.618	9.461
490	0.000	0.000	1.000	0.363	2.358	5.274
500	0.000	0.000	1.000	0.052	3.401	2.864
510	0.000	0.000	1.000	0.089	4.839	1.520
520	0.000	0.000	1.000	0.576	6.462	0.712
530	0.000	0.000	1.000	1.523	7.934	0.388
540	0.000	0.000	1.000	2.735	9.149	0.195
550	0.000	0.000	1.000	4.292	9.832	0.096
560	0.000	0.000	1.000	5.890	9.841	0.039
570	0.000	0.000	1.000	7.322	9.147	0.020
580	0.000	0.000	1.000	8.417	7.992	0.016
590	0.000	0.000	1.000	8.984	6.627	0.010
600	0.000	0.000	1.000	8.949	5.316	0.007
610	0.000	0.000	1.000	8.325	4.176	0.002
620	0.000	0.000	1.000	7.070	3.153	0.002
630	0.000	0.000	1.000	5.309	2.190	0.000
640	0.000	0.000	1.000	3.693	1.443	0.000
650	0.000	0.000	1.000	2.349	0.886	0.000
660	0.000	0.000	1.000	1.361	0.504	0.000
670	0.000	0.000	1.000	0.702	0.259	0.000
680	0.000	0.000	1.000	0.369	0.134	0.000
690	0.000	0.000	1.000	0.171	0.062	0.000
700	0.000	0.000	1.000	0.082	0.029	0.000
710	0.000	0.000	1.000	0.029	0.014	0.000
720	0.000	0.000	1.000	0.019	0.006	0.000
730	0.000	0.000	1.000	0.008	0.003	0.000
740	0.000	0.000	1.000	0.004	0.002	0.000
750	0.000	0.000	1.000	0.002	0.001	0.000
760	0.000	0.000	1.000	0.001	0.001	0.000
770	0.000	0.000	1.000	0.001	0.000	0.000

X= 99.041      Y= 100      Z= 119.103

```
#####
#
#   x= .310115
#
#   y= .316312
#
#   z= .373573
#
#####
```

u = u' = .200968    v = .307322    w = .460983

\* CIE UVM (1964)

```
-----
U* = 99.0397
U* = -1.91955E-05
U* = 0
```

\* CIE Luv (1976)

```
-----
L* = 100
u* = -1.93715E-05
v* = 3.8743E-05
```

```
Uuv* = 4.3316E-05
huv* = -1.10715 ( -63.435 grados )
Suv* = 4.3316E-07
```

\* CIE Lab (1976)

```
-----
L* = 100
a* = 0
b* = 0
```

```
Lab* = 0
hab* = -1.5709 ( -90.0001 grados )
```

#####

EJECUCION DEL PROGRAMA PARA LA MUESTRA H

LON OND	ABS EXP	ABS CORR	TRANSM	T * X	T * Y	T * Z
380	0.499	4.990	0.000	0.000	0.000	0.000
390	0.430	4.300	0.000	0.000	0.000	0.000
400	0.383	3.830	0.000	0.000	0.000	0.000
410	0.360	3.600	0.000	0.000	0.000	0.000
420	0.360	3.600	0.000	0.000	0.000	0.001
430	0.375	3.750	0.000	0.001	0.000	0.003
440	0.394	3.940	0.000	0.000	0.000	0.002
450	0.416	4.160	0.000	0.000	0.000	0.001
460	0.436	4.360	0.000	0.000	0.000	0.001
470	0.460	4.600	0.000	0.000	0.000	0.000
480	0.488	4.880	0.000	0.000	0.000	0.000
490	0.524	5.240	0.000	0.000	0.000	0.000
500	0.565	5.650	0.000	0.000	0.000	0.000
510	0.602	6.020	0.000	0.000	0.000	0.000
520	0.619	6.190	0.000	0.000	0.000	0.000
530	0.613	6.130	0.000	0.000	0.000	0.000
540	0.585	5.850	0.000	0.000	0.000	0.000
550	0.542	5.420	0.000	0.000	0.000	0.000
560	0.481	4.810	0.000	0.000	0.000	0.000
570	0.420	4.200	0.000	0.000	0.001	0.000
580	0.348	3.480	0.000	0.003	0.003	0.000
590	0.274	2.740	0.002	0.016	0.012	0.000
600	0.216	2.160	0.007	0.062	0.037	0.000
610	0.162	1.620	0.024	0.200	0.100	0.000
620	0.121	1.210	0.082	0.436	0.194	0.000
630	0.085	0.850	0.141	0.750	0.309	0.000
640	0.057	0.570	0.269	0.994	0.388	0.000
650	0.038	0.380	0.417	0.979	0.369	0.000
660	0.025	0.250	0.562	0.765	0.283	0.000
670	0.017	0.170	0.676	0.479	0.175	0.000
680	0.012	0.120	0.759	0.280	0.102	0.000
690	0.009	0.090	0.813	0.139	0.050	0.000
700	0.007	0.070	0.851	0.070	0.025	0.000
710	0.005	0.050	0.891	0.035	0.012	0.000
720	0.003	0.030	0.933	0.018	0.006	0.000
730	0.003	0.030	0.933	0.007	0.003	0.000
740	0.002	0.020	0.955	0.004	0.002	0.000
750	0.001	0.010	0.977	0.002	0.001	0.000
760	0.001	0.010	0.977	0.001	0.001	0.000
770	0.001	0.010	0.977	0.001	0.000	0.000

X= 5.24267      Y= 2.07413      Z= 9.89925E-03

```
#####
#
#      x= .715557
#
#      y= .283092
#
#      z= 1.35112E-03
#
#####
```

u = u' = .576366    v = .342037    v' = .513055  
 \* CIE UvW (1964)

```
-----
W* = 14.8825
U* = 72.6484
V* = 6.71638
```

\* CIE Luv (1976)

```
-----
L* = 15.8716
u* = 77.4766
v* = 10.7441
```

Cuv\* = 78.2181  
 huv\* = .137797 ( 7.89518 grados )  
 Suv\* = 4.92819

\* CIE Lab (1976)

```
-----
L* = 15.8716
a* = 50.9954
b* = 27.2342
```

(Z/Z0) <= 0.008856  
 b\* = bm\*

Cab\* = 57.8121  
 hab\* = .490517 ( 28.1046 grados )

#####



MATERIAL, APARATOS

Y REACTIVOS

### MATERIAL Y APARATOS

- Espectrofotómetro Spectrónic 2000 (Bausch & Lomb), de lectura digital, con intervalo de longitud de onda de 200 a 800  $\pm$  1 nm. Equipado con Registrador de x-y continuo Bausch & Lomb 333508
- Medidor de pH Beckman  $\Phi$ <sup>TM</sup> 70 de lectura digital, con precisión de 0,01 unidades de pH ó 1 mv
- Espectrofotómetro Spectronic 20 (Bausch & Lomb)
- Centrífuga "Selecta" hasta 4500 r.p.m.
- Cubetas de precisión "Hellma", de vidrio, de pasos de luz: 1,00 mm, 2,00 mm, 5,00 mm y 10 mm
- Aparato de destilación para la determinación del título alcohólico, compuesto por: matraz de destilación de 1000 ml, columna rectificadora de 40 cm de longitud y refrigerante de West de 40 cm de longitud activa
- Aparato de destilación para la determinación de la acidez volátil, compuesto por: generador de vapor, barbotador cilíndrico de 3 cm de diámetro y 27 cm de altura, columna rectificadora de 40 cm de longitud y refrigerante de West de 40 cm de longitud activa
- ± Alcohómetros de precisión Levesque-Malligand, calibrados a 20 °C entre 5-15  $\pm$  1 y 10-20  $\pm$  1 grados alcohólicos

### DISOLUCIONES Y REACTIVOS

- Disoluciones reguladoras de pH:
  - \* Disolución saturada de tartrato ácido de potasio, 5,7 g/l (pH=3,57 a 20 °C)
  - \* Disolución reguladora CRISON pH=4,02 (ftalato ácido)

de potasio)

\* Disolución reguladora CRISON pH=7,00 (fosfato monopotásico, fosfato monosódico)

- Reactivo de Folin-Ciocalteu (wolframato sódico y molibdato sódico)
- Disoluciones valoradas NaOH (0,1 N, 0,05 N, 4 N) y I<sub>2</sub> (0,01 N, 0,05 N)
- Tanto los reactivos anteriores como los restantes utilizados (ácido gálico, ácido tartárico, yoduro potásico, azul de bromotimol, hidróxido cálcico, etc.) son de pureza analítica, R.A.

-- o --

Para la realización de los cálculos se han empleado los ordenadores:

- Ordenador VAX de DIGITAL del Centro de Cálculo de la Universidad de Sevilla
- Microordenador OSBORNE 1, de Laboratorios COVE, S.A.

RESUMEN Y CONCLUSIONES FINALES

- 1.- Se realiza una revisión y actualización de los sistemas o espacios coloreados, incluyendo el Método Oficial de determinación de color para vinos.
- 2.- Los distintos sistemas cromáticos se han aplicado y discutido para trece muestras de vinos tintos con Denominación de Origen y veinticuatro muestras de tintos y rosados elaborados en la región andaluza. Se han determinado siete parámetros fisicoquímicos representativos de los vinos, así como los distintos parámetros cromáticos propuestos. Se realiza una evaluación crítica de los resultados obtenidos.
- 3.- La longitud de onda media de máxima absorción para los vinos con Denominación de Origen era de 510 nm; los vinos jóvenes andaluces presentaban una media algo superior, 520 nm. La longitud de onda dominante de los vinos con D.O. estaba en el rango de 600-615 nm; dentro de los tintos andaluces, había muestras con un estrecho rango de  $\lambda_d$  (614-616 nm), y otros se localizaban en la zona del rojo purpúreo o de los púrpuras no espectrales.
- 4.- Se deduce una fórmula original para calcular la saturación del color de los vinos tintos. A partir de los datos obtenidos se concluye que existe una cierta variabilidad en la saturación del color para estos vinos. La saturación e intensidad colorante aumentan con el tiempo transcurrido previo a la medida. Las muestras menos saturadas se correspondían con un mayor porcentaje de luminosidad. No resulta significativa la diferencia con la pureza, tanto de excitación como colorimétrica.
- 5.- Se ha confeccionado un programa de cálculo para la determinación de los distintos parámetros cromáticos. Aunque existe una gran analogía entre las posiciones de los puntos del color en los diagramas de la O.I.V.V. y del C.I.E. (x,y) 1931,

se dan diferencias significativas de  $\lambda_d$  para determinados vinos (los de color más puro). Esto se debe a la diferencia de rigurosidad entre los dos sistemas.

- 6.- La representación de los puntos del color en los diagramas no uniformes se extiende, para los tintos estudiados, a lo largo de una estrecha franja, paralela a la línea interfásica entre los colores espectrales y los púrpuras no espectrales. Las diferencias entre las escalas de cromaticidad uniforme, UCS 1960 y UCS 1976, y el diagrama C.I.E. (x,y) 1931 no son significativas.
- 7.- Los espacios uniformes U\*V\*W\*, CIELUV y CIELAB, consiguen una clasificación de las muestras por matices. Se demuestra la utilidad de estos sistemas para el diagnóstico del estado de las muestras. Colores similares evolucionan de forma similar.
- 8.- La luminosidad psicométrica de las muestras oscila entre el 25 y el 60%, haciendo la salvedad de la muestra de Ribeiro (15%), y de dos de los vinos tintos andaluces estudiados. Con el tiempo, la opacidad aumenta de forma gradual.
- 9.- Fueron considerados también los nuevos conceptos introducidos por los espacios uniformes (que, a pesar de su complejidad, demuestran su utilidad). Entre las muestras de Rioja se dieron los valores más altos para el croma, presentando valores inferiores los tintos y rosados andaluces que se estudian. La clasificación por el ángulo de matiz situó estos vinos andaluces dentro de los tonos púrpuras (ángulos de matiz pequeños).
- 10.- Se han seleccionado parejas de vinos para el estudio de las diferencias de color y de matiz. De acuerdo con los resultados obtenidos, los vinos de D.O. son perfectamente discriminables entre si ( $\Delta E_{ab} > 1$ ). Incluso muestras de tintos que presentan puntos de color solapados, podrían ser discrimina-

bles por un experto ( $0,1 < \Delta E_{ab} < 1$ ).

- 11.- Tras el estudio de algunas consideraciones estadísticas generales, se procedió al cálculo de las correlaciones lineales entre los parámetros cromáticos y de éstos con los fisicoquímicos. Destaca la buena correlación entre las coordenadas "x" y "z", luminosidad e intensidad colorante, coordenada "z" y todas las expresiones de saturación. Ninguno de los factores fisicoquímicos estudiados presentó una correlación destacable con los parámetros cromáticos; se intuye una cierta correlación con los compuestos fenólicos totales y el título alcohométrico.
- 12.- Se aplicó otro programa de cálculo para la obtención de las correlaciones canónicas, confirmándose las identidades entre los espacios X,Y,Z (O.I.V.V.) y X,Y,Z (C.I.E. 1931), así como entre los uniformes U\*V\*W\* y CIELUV.

BIBLIOGRAFIA



1. K. McLaren, "The Colour Science of Dyes and Pygments", Adam Hilger Ltd., Bristol, 1983.
2. R. Daniel Lozano, "El color y su medición", Ed. América Lee, Buenos Aires, 1978, p. 21.
3. I. Newton, Phil. Trans. Roy. Soc., 3075-87 (1672).
4. I. Newton, "Optics", W. Innys, Londres, 1704.
5. J. W. Goethe, "Obras completas", Ed. Aguilar, Madrid, 1950.
6. G. L. Walls, J. Hist. Med., 11, 66 (1956)
7. T. Young, Phil. Trans. Roy. Soc., 12 y 37 (1802).
8. H. L. von Helmholtz, Ann. Phys., Lpz., 9, 524 (1852).
9. H. G. Grassman, Poggendorf's Ann., 89, 69 (1853).
10. J. C. Maxwell, Trans. Roy. Scot. Soc. Arts, 4, 394 (1856).
11. J. C. Maxwell, Phil. Trans. Roy. Soc., 150, 57 (1860).
12. P. D. Sherman, "Color Vision in the 19th Century", Adam Hilger, Bristol, 1981.
13. M. A. Amerine y E. B. Roessler, "Wines. Their sensory evaluation", 2ª ed., W. H. Freeman & Co., New York, 1983.
14. J. Lyle, "Visual assessment of meat products", Society Chemical Industry, Londres, 1977, pp. 49-53.
15. E. A. Kazarian, "Food Service Facilities Planning", The Avi Publishing Co., Westport, 1975, pp. 90-5
16. J. A. Maga, Chem. Senses Flavor, 1, 115-9 (1974).
17. E. Peynaud, "Enología práctica", 2ª ed., Ed. Mundi-Prensa, Madrid, 1984; p. 34.
18. G. Wyszecki y W. S. Stiles, "Color Science. Concepts and Methods, Quantitativa Data and Formulae", 2ª ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1982.

19. M. A. Joslyn, "Methods in Food Analysis. Applied to plant products", Academic Press Inc., Publishers, New York, 1950, pp. 219-33.
20. The Tintometer Ltd., "Colorimetry", Milford, Salisbury, 1939.
21. Y. Pomeranz y C. E. Meloan, "Food Analysis: Theory and Practice", Avi Publishing Co., Westport, 1978, pp. 72-83.
22. H. Egan, R.S. Kirk, R. Sawyer, "Pearson's Chemical Analysis of Foods", 8ª ed., Churchill Livingstone, Edinburgo, 1981, p.522
23. R. E. Kirk y D. Othmer, "Enciclopedia de Tecnología Química. Medición del Color", Unión Tipográfica Editorial Hispano Americana, vol. V, México, 1962, pp. 107-17.
24. Hoffman Bros., "Munsell Book of Color", Baltimore, 1929.
25. M. B. Jacobs, "The Chemical Analysis of Foods and Food Products", D. Van Nostrand Co., New York, 1938, pp. 47-51.
26. National Canners Association Research Laboratories, "Laboratory Manual for Food Canners and Processors.II. Analysis, Sanitation and Statistics", The Avi Publishing Co., Westport, 1968, pp. 297-303.
27. J.C. Cheftel, H. Cheftel, P. Besançon, "Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos", Ed. Acribia, Zaragoza, 1982, II, 31-46.
28. J. Guild, Phil. Trans. Roy. Soc., A, 230, 149 (1931).
29. W. D. Wright, Trans. Opt. Soc., 30, 141 (1928-29).
30. L. Roos, Ann. fals., 23, 207-11 (1930)
31. E. Voght, Wein. u. Rebe, 17, 93-101 (1935).
32. F. Montequi, Anales Soc. Esp. Fís. Quím., 31, 663-8 (1933).
33. A. Faure y R. Pallu, Ann. fals., 28, 5-9 (1935).
34. R. Casamada, Mem. Acad. Cienc. Artes, Barcelona, 22, 12, 251-6 (1931).

35. A. Boutaric, L. Ferré, M. Roy, *Ann. fals* 30, 196-209 (1937).
36. A. V. Korotkevich, *Vinodelie i Vinogradarstvo SSSR*, 11, 1, 20-2 (1951).
37. E. Kielhöfer, *Chem. Zentr.*, II, 177-8 (1944).
38. F. Wobish y J Shneyder, *Mitt. Klosterneuburg ser. A. Rebe u. Wein*, 5, 49-52 (1955).
39. M. A. Amerine y A. J. Winkler, *Food Research*, 6, 1-14 (1941).
40. A. J. Winkler y M. A. Amerine, *Food Research*, 3, 429-47 (1938).
41. C. I. E. *Proceedings 1931*, Cambridge University Press, Cambridge, 1932, p. 19.
42. H. W. Berg y G. L. Marsh, *Food Technology*, 10, 4-9 (1956).
43. M. A. Joslyn y A. Little, *Amer. J. Enol. Vitic.* 18, 138 (1967).
44. F. R. Villforth, *Wein-Wiss., Beih. Fachz. deut. Weinbau*, 1-8 y 11-14 (1958).
45. C. S. Ough y H. W. Berg, *Am. J. Enol. Viticult.*, 10, 159-63 (1959).
46. C.M. Crawford, R.J. Bouthilet, A. Caputi, *Am. J. Enol.* 9, 194 (1958).
47. A. C. Hardy, "Handbook of Colorimetry", The Technology Press., Cambridge, MA, 1936.
48. V. V. Kapustina, O.A. Sologub, A.A. Prebrazhenskii, Savodov. *Vinograd. Vinodel. Mold.*, 31 (3), 33-5 (1976).
49. G. G. Valuiko y A. I. Ivanyutina, *Vinodel. Vinograd. SSSR*, 27(3), 21-5 (1967).
50. F. J. Francis y F. M. Clydesdale, *Food Prod. develop.*, 5(1), 34-6, 40, 42, 97 (1971).
51. C. F. Timberlake, *Food Technol. Aust.* 33(3), 139-40, 142, 144 (1981).

52. P. André, S. Aubert, C.R. Hebd., Seances. Acad. Agr. Pr., 56(7) 428-36 (1970).
53. H. Konlechner et al., Weinland, 12, 117-19, 143-7 (1940).
54. P. N. Unguryan y V. N. Nikandrova, Sadovodstro, Vinogradarstvo i Vinodelie Moldavii, 11, 2, 42-5 (1956).
55. C. Llaguno y M. Bourzeix, "Enología. Temas actuales.V. Compuestos fenólicos de uva y vino". Fondo Editorial ANQUE, Madrid, 1982, pp. 177-217.
56. P. André, S. Aubert, C. Pelisse, Ann. Technol. Agr., 19(4), 341(970).
57. P. Ribereau-Gayon, Ann. fals et fraudes, 47, 436-46 (1954).
58. S. V. Durmishidze y O. T. Khachidze, Vinodelie i Vinogradarstvo SSSR, 12, 1, 18-20 (1952).
59. I. Mareca y E. del Amo, Anales Real Soc. Esp. Fís. Quím., 52 B, 651-6 (1956).
60. A. M. Samvelyan, Vinodelie i Vinogradarstvo SSSR, 19, 4, 6-8, (1959).
61. P. Ribereau-Gayon, Ann. fals et fraudes, 49, 381-7 (1956).
62. W. Kain, Mitt. Ser., A 11, 194-202 (1961).
63. F. Antonelli, Riv. Viticolt. Enol., 17(9), 375-9 (1964).
64. I. Mareca, Sem. Vitivinic., 36 (1841), 623-31 (1981).
65. C. Meruyama y T. Kushida, Yam. Daig. Hak. Henk. Hok, 12, 41-6 (1965).
66. H. W. Berg y M. Akiyoshi, Food Research, 23, 511-17 (1958).
67. L. Casale, Ann chim. applicata, 20, 559-66 (1930).
68. A. J. Winkler y M. A. Amerine, Food Research, 3, 439-47 (1938).
69. P. C. Antoniadis, Cyprus. Agr. J., 34, 112-3 (1939).
70. T. Vematsu y M. Kagami, Yam. Daig. Hak. Henk. Hok., 4, 49-57 (1957).

71. M. Sauzeat, Rev. Vit., 77, 125-6 (1932).
72. E. Heide, Chem. Zentr.,II, 3284-5 (1940).
73. A. Harvalia, Chim. Chronika, 30(9), 155-9 (1965).
74. O. 31 de Enero de 1977, B.O.E. nº 174, de 22 de Julio de 1977.
75. Oficina Internacional de la Viña y el Vino, "Recopilación de los métodos internacionales de análisis de vinos". Publicaciones del Ministerio de Agricultura, Madrid, 1979, 49-75
76. O.I.V.V., "Recopilación de los métodos internacionales de análisis de vinos", Publ. M. A., Madrid, 1979, 117-9.
77. P. Jaulmes, Ann. Fals. Fraudes, 43, 110 (1950).
78. O.I.V.V., "Recopilación de los métodos internacionales de análisis de vinos", Publ. M. A., Madrid, 1979, 115-6.
79. O.I.V.V., "Recopilación de los métodos internacionales de análisis de vinos", Publ. M. A., Madrid, 1979, 137-41.
80. O.I.V.V., "Recopilación de los métodos internacionales de análisis de vinos", Publ. M. A., Madrid, 1979, 185-6.
81. M. A. Amerine y C. S. Ough, "Análisis de vinos y mostos", Ed. Acribia, Zaragoza, 1974, 91-2.
82. O. 17 de Septiembre de 1981 (Anexo XI), B.O.E. nº 246, 14 Oct. 1981.
83. O.I.V.V., "Recopilación de los métodos internacionales de análisis de vinos", Publ. M. A., Madrid, 1979, 20-31.
84. E. Sambuc y M. Naudet, Rev. Franç. Corps. gras., 12, 838, 10, 585 (1965).
85. C. Stella, Olearia. Riv. mat. Grasse, 5-6,7 (1966).
86. J. Ribereau-Gayon et al. "Ciencia y técnicas del vino. I. Análisis y control de los vinos", Ed. Hemisferio Sur S.A., Buenos Aires, 1980, 465-9.
87. P. Sudraud, Ann. Technol. agric., 7, 203.

88. J. M. deMan, "Principles of Food Chemistry", The Avi Publishing Co., Connecticut, 1976, 189-203.
89. F. J. Francis, "Theory, determination and control of physical properties of food materials", ed. por Chokyun Rha, D. Reidel Publishing Co., Boston, 1975, 267-74.
90. F. M. Clydesdale, "Theory, determination and control of physical properties of food materials", ed. por Chokyun Rha, D. Reidel Publishing Co., Boston, 1975, 297-309.
91. D. B. Judd y G. Wyszecki, "Color in Business, Science and Industry", John Wiley & Sons, New York, 1963, 290.
92. G. Wyszecki, J. Opt. Soc. Am. 50, 992 (1960).
93. L. G. Glasser y D. J. Troy, J. Opt. Soc. Am., 42, 652 (1952).
94. D. Nickerson y K. F. Stultz, J. Opt. Soc. Am., 34, 550 (1944).
95. R. D. Lozano, Col. Res. Appl., 2, 13 (1977).
96. A. R. Robertson, Col. Res. Appl., 2, 7 (1977).
97. R. G. Kuehni, Col. Res. Appl., 2, 187 (1977).
98. M. R. Pointer, Col. Res. Appl., 6, 108 (1981).
99. K. McLaren, Golden Jubilee of Colour in the C.I.E., 168 (1981).
100. A. M. Cameán Fernández, "4-Nitrofenilhidrazonas de piridín-aldehídos como indicadores colorimétricos del pH", Tesis doctoral, Facultad de Farmacia de Sevilla, 1985.
101. G. Wyszecki, J. Opt. Soc. Am., 53, 1318-9 (1963).
102. Norma UNE 72031, Instituto de Racionalización y Normalización.
103. A. I. Negueruela y J. F. Echavarri, Optica Pura y Aplicada, 16, 97-106 (1983).