

## Contribucion al conocimiento de la evolucion de la materia colorante desde la uva al vino añejo

por

I. MARECA y A. GONZALEZ

### Introducción

Si grande y variada es la importancia de la composición tanoide de los vinos, desde un punto de vista científico, técnicamente, y en un orden higiénico y alimentario, no menores ni menos variadas son sus posibilidades de estudio experimental porque grande y diverso es el desconocimiento que todavía se tiene de estas sustancias que, originadas como una derivación de la fotosíntesis de la materia orgánica (1), sirven, entre otros menesteres, para atraer a los seres dotados del sentido de la vista hacia los órganos del vegetal de agradable colorido, flores y frutos.

Una dificultad específica, cuando se intenta estudiar las sustancias que se agrupan en la denominación genérica de materia tanoide o flavonoides, es la multiplicidad de especies químicas naturales, con diferencias estructurales entre ellas, normalmente y en apariencia al menos, reducidas; diferencias que son de difícil registro y uso, de difícil control con las técnicas habituales de laboratorio, si bien se manifiestan ostensiblemente en colores muy distintos, rojos, amarillos, azules y son incoloras también.

Si múltiples y variadas son las especies químicas que en un momento dado pueden encontrarse en determinado órgano o jugo vegetal, con estructura molecular próxima y propiedades bastante cercanas que inducen a estudiarlas en grupo, no son menores las posibilidades de evolución natural que tienen si se considera un tiempo de observación conveniente, como los periodos en que sucede un proceso natural de consecuencias definitivas en el sistema de que forman parte, así la maduración de la uva, las fermentaciones vinicas, o el tiempo posterior de conservación y añejamiento del vino; esta característica evolutiva es tan importante desde cualquier punto de vista en los flavonoides, como su multiplicidad en sustancias.

Se ha comprobado que la materia tanoide, coloreada e incolora, tiene propiedades redox dominantes en el mosto y en el vino (2) (3). También está comprobado que indefectiblemente adopta el estado coloidal al final de los fenómenos evolutivos naturales en el vino (4) y participa notoriamente en el estado y fenómenos coloidales del vino (4). Los flavonoides son objeto de nuestro estudio actualmente desde tales puntos de vista y con las técnicas especializadas adecuadas a sus propiedades redox (5), a sus propiedades coloidales, y al color en sí que comunican a los vinos (6). Consideramos su evolución natural desde su síntesis en la uva hasta su estado en vino añejo, separadamente según las tres directrices apuntadas. En la presente publicación informamos del último trabajo experimental en el estudio de la evolución del color.

La composición de un vino añejo es el resultado de múltiples fenómenos que se ordenan naturalmente, por sus características más acusadas y en la sucesión del tiempo, en tres procesos fundamentales; dos de ellos han supuesto actividad bioló-

gica, si bien muy diferente; el primero, de carácter esencialmente sintético, es un metabolismo vegetal que se inicia en la fotosíntesis y se completa con la maduración de la uva, notada llamativamente por el aumento del contenido en azúcar, la disminución de la acidez y la aparición del color flavonoide. Variados fenómenos enzimáticos, de tipo anabólico, constructivo, sintético, suceden en la uva hasta su madurez y entre ellos los de síntesis de la materia tanoide. El segundo es marcadamente degradativo, se aprecia el resultado de la acción catabólica de los microorganismos que se desarrollan de manera espectacular en el mosto cuando surge de la uva por rotura de su estructura vegetal. La actividad de los sistemas enzimáticos de estos microorganismos, levaduras en predominio por una selección natural, modifica de forma más o menos definitiva la casi totalidad de la rica composición del mosto durante su fermentación, y como más característico se señala el cambio del azúcar por etanol. A la vez, otras acciones enzimáticas de menor magnitud suceden también, en especial en los primeros momentos, hasta la inactivación de enzimas procedentes de la uva; así la hidrólisis de las sustancias pécticas (7); la intervención de polifenoloxidasas, siempre existente en la uva (8), etc. No hay dificultad en admitir que estas acciones secundarias tengan como sustratos los flavonoides. Un tercer proceso sucesivo comprende las reacciones que, en el vino hecho, durante el tiempo de conservación en que sigue la evolución general, tienen lugar con velocidades mucho más lentas como característica; al principio todavía hay alguna acción enzimática, mientras se conserva la actividad de estos agentes catalíticos. Durante la conservación y el añejamiento siempre hay evolución, aunque han de tomarse tiempos mayores para reconocer los efectos. Los resultados son función de múltiples circunstancias ambientales, entre ellas son sobresalientes: intensidad y forma de los contactos con el aire, y temperatura, con carácter exterior al vino en sí; pH y composición iónica, en especial como agentes floculantes y catalizadores, en el interior.

Los compuestos fenólicos, inicialmente coloreados o incoloros, se encuentran primero en los tejidos vegetales, en especial hollejos, pepitas y raspones, donde se han sintetizado; por el tratamiento mecánico de la vendimia surge el mosto, al que pasan, y se encuentran en este líquido durante las fermentaciones y después en el vino, a mayor o menor concentración según la resultante de dos acciones contrarias: la extracción de las partes sólidas de la vendimia, es decir, según sean las circunstancias que influyen en la maceración, con importancia destacada del tiempo; y en sentido opuesto la insolubilización con las circunstancias que la favorecen.

Los flavonoides coloreados e incoloros reaccionan fácilmente con diversas sustancias de las que forman la composición del mosto o aparecen después por fermentación; particularmente conocida es la combinación de flavonoides con el etanal (9), (10), uno de los caminos seguros hacia la insolubilización. En el momento de romperse el hollejo se establece el contacto con el aire que ya seguirá hasta el consumo del vino, de no evitarlo expresamente la técnica. Otras muchas y diversas circunstancias influyen desde entonces permanentemente y con intensidad más o menos constante.

### **Técnicas Experimentales**

Como este trabajo tiene por objeto fundamental el estudio del color de los vinos y su evolución previa, durante y posterior a la fermentación, usamos técnicas especialmente cromométricas y cromoscópicas; así, diversos tipos de cromatografía, electroforesis y espectrofotometría.

Seguimos la evolución del color durante la maduración con muestras de uva negra, cepa garnacha, de un pago de Tabuena (Zaragoza) (España), tomadas en los últimos días del mes de agosto de 1964, de forma que representa cada una, con la mayor aproximación, una muestra media del pago en el momento que se tomaba. La primera muestra de uva corresponde al momento del envero en el pago, y las siguientes son sucesivos momentos de la maduración hasta la última que corresponde a la madurez; son muestras de un Kg aproximadamente. Pelamos con cuidado la uva grano por grano, lavamos los hollejos varias veces con agua destilada y después los ponemos a macerar durante 24 horas en una mezcla agua-a. acético al 25%. Al final los hollejos quedan sin color.

Tomamos las muestras para estudiar el curso de la fermentación en la Bodega Cooperativa de Tabuena, en ocasión de la vendimia general del pueblo. Prácticamente toda la uva recogida en la Bodega es de la misma cepa, negra garnacha. Las muestras experimentadas son del mismo depósito de fermentación en tinto, tomadas los días 16, 20, 23 y 26 de octubre de 1964, en las que paralizamos la fermentación por adición en el momento de la toma de un antifermeto comercial. La primera muestra es mosto sin iniciar la fermentación y también sin apenas maceración de las partes sólidas de la vendimia. Para completar esta serie añadimos una muestra de vino tinto terminado de la misma Bodega y cosecha.

En cuanto a los vinos en conservación o añejamiento, el tinto de Tabuena procede de uva garnacha, es de mucho color y astringente, y tiene 15' 7<sup>o</sup> de alcohol y 67 miliequivalentes por litro de acidez total; se destina a consumo durante el año en la misma zona productora y para mezclas en la preparación de vinos para embotellar. Los de Rioja corresponden a una mezcla de uvas de las cepas garnacha, tempranillo, mazuelo y graciano; tienen unos 11' 5<sup>o</sup> de alcohol y 75 miliequivalentes por litro de acidez total.

Solubilizamos los sedimentos de materia colorante separados de las botellas de vinos en diverso grado de añejamiento con la mezcla agua-a. acético al 25%, después de haberlos lavado varias veces con agua destilada y haberlos escurrido cada vez por centrifugación. Siempre queda algo de sedimento sin solubilizar.

Parte fundamental del trabajo con la materia colorante de los vinos, en los que está poco concentrada, es su concentración conseguida satisfactoriamente en cualquier caso depositándola sobre tira de papel cromatográfico que disponemos sobre un vaso con la solución de colorante en la que se sumerge el extremo inferior de la tira de papel; este sistema se mantiene al aire (11). En estos concentrados se mantienen en perfecto estado las substancias durante algunos días, como comprobamos realizando esta misma concentración en rigurosas condiciones de aislamiento del aire durante la operación completa: toma de la muestra de la botella, concentración sobre la tira de papel y siguiente conservación del concentrado hasta su uso.

Cuando la muestra tiene mucho azúcar, se deposita mal el colorante en el papel cromatográfico. En este caso impregnamos totalmente una tira del papel en el líquido muestra, la secamos al aire, la lavamos con agua destilada después, la secamos de nuevo y volvemos a impregnarla. Repetimos varias veces este ciclo de operaciones. Finalmente, eluimos toda la tira troceada con a. acético al 25%; con esta solución en a. acético preparamos el concentrado en tira de papel cromatográfico según la técnica general descrita.

Para cromatografía y electroforesis usamos trozos de tira de concentrado, normalmente de 2'5 cm de ancho por 6 mm de alto, que adherimos al papel donde va a realizarse la cromatografía mediante presión con dos trozos de vidrio plano ordinario de análogas dimensiones al trozo de concentrado en papel; los dos trozos de

vidrio se unen fuertemente por sus extremos con papel adhesivo transparente. Cuando realizamos cromatografía en pliego de papel amplio, como en dos dimensiones, hay que practicar unas finas ranuras coincidentes con los extremos del concentrado y de los dos trozos de vidrio para que pase el papel adhesivo.

Normalmente usamos como disolventes de cromatografía la fase no acuosa procedente de la saturación con HCl 2N de butanol-n, para una dimensión, y las dos fases cuando se emplean dos disolventes en la cromatografía de dos dimensiones (12). La cromatografía de dos dimensiones es descendente y la de una dimensión es ascendente.

Realizamos la electroforesis en un aparato Beckman Spinco RD-2 Duostat para ocho bandas de  $3 \times 30$  cm con tampón de pH 2'4 que contiene 19'7 g de a. cítrico y 1'76 g de fosfato disódico disueltos en agua hasta un litro. Las experiencias duran diez horas a 400 V y 8 mA.

Usamos un espectrofotómetro Beckman DU para las medidas en las zonas visible y ultravioleta.

### Resultados

La materia colorante de los vinos está en continua evolución desde su síntesis biológica, durante la maduración de la uva, hasta el consumo del vino.

Como fases distintas y sucesivas del proceso de la continuada evolución de la materia colorante, distinguimos en su estudio experimental: la maduración de la uva, la fermentación del mosto y los fenómenos que suceden durante la conservación y el añejamiento del vino.

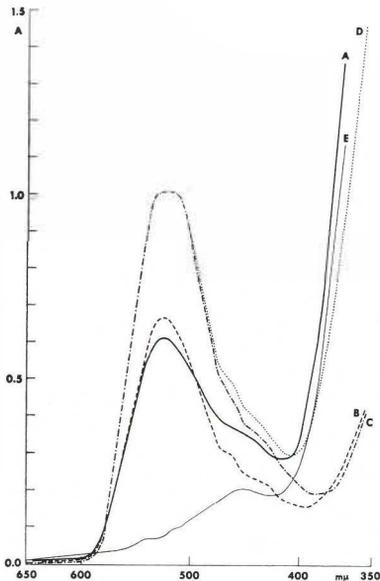


Fig. nº 1: Curvas espectrofotométricas de cinco extractos de hollejos de uva negra garnacha en maduración; E, todavía verde.

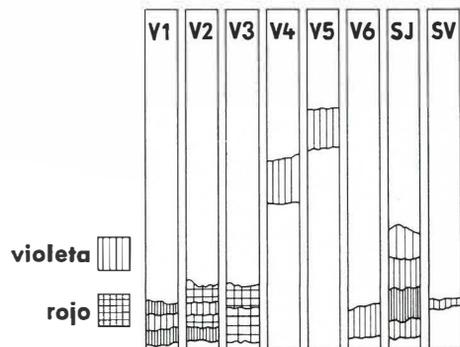


Fig. nº 2: Segundos cromatogramas de las fracciones obtenidas en cromatografía de dos dimensiones de un extracto de hollejo de uva negra garnacha madura (VI-V6). Cromatogramas de dos sedimentos separados de botella y solubilizados con a. acético a 25 p. 100 (SJ y SV).

Expresamos todos los resultados en forma de curvas espectrofotométricas o de cromatogramas en las adjuntas figuras.

Hemos seguido el curso vegetativo de la uva negra cepa garnacha desde verde hasta su madurez. La fig. nº 1 muestra las curvas espectrofotométricas de cuatro estados sucesivos entre el envero y la madurez. E es el extracto de hollejo de uva verde, que intensifica su color amarillo-pardo con el tiempo. No puede verse proporcionalidad entre concentración de materia colorante y valores de absorbancia porque las muestras más coloreadas están más diluidas para su observación al espectrofotómetro; damos estas curvas por su interés más bien cualitativo. La fig. nº 2 contiene las cinco manchas aisladas en cromatografía de dos dimensiones, eluidas, concentradas y cromatografiadas de nuevo, del extracto de hollejo de uva madura C fig. nº 1.

En una segunda fase del proceso total de evolución de la materia colorante, hemos considerado su variación durante la fermentación del mosto de la misma cepa de uva negra garnacha. Es vinificación en tinto, sin raspón, usando estrujadora de tipo centrífugo. Ha de considerarse la superposición de dos fenómenos principales en los sucesivos días que dura la fermentación: la extracción de materia tanoide de las partes sólidas en maceración que, en principio, ha de suponer un continuo aumento de concentración, y las modificaciones que una vez extraída experimenta y, entre ellas, su parcial insolubilización.

La fig. nº 3 da las curvas correspondientes de :mosto sin iniciar la fermentación y sin maceración, de tres semifermentados en estado sucesivamente avanzado, y de vino terminado, seco. De estas curvas se han separado los valores que se representan en las tres figuras siguientes, en función del grado alcohólico de la muestras.

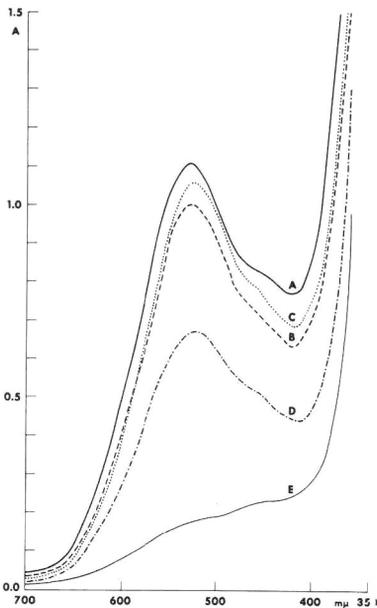


Fig. nº 3: Curvas de un mosto, de tres semifermentados, y de un vino seco de uva negra garnacha.

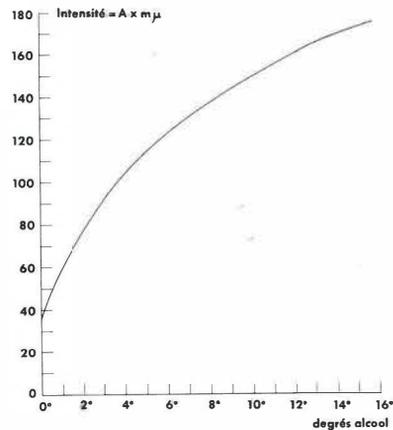


Fig. nº 4: Variación de la Intensidad de color en las muestras de la Fig. nº 3 en función del grado alcohólico.

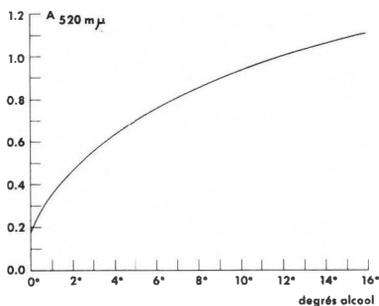


Fig. nº 5: Variación de la Absorbancia a 520 mμ en las muestras de la Fig. nº 3 en función del grado alcohólico.

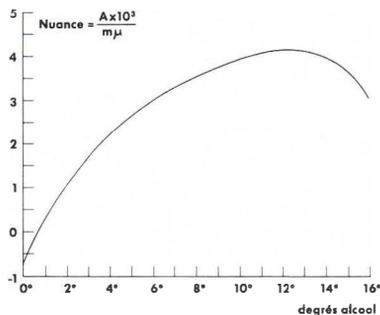


Fig. nº 6: Variación de la Tonalidad del color en las muestras de la Fig. nº 3 en función del grado alcohólico.

La fig. nº 4 da la Intensidad del color, medida con el método propuesto por uno de nosotros (13); la fig. nº 5 da la variación de la Absorbancia a 520 mμ, y la fig. nº 6 representa la evolución de la Tonalidad medida con el método también propuesto por uno de nosotros (13).

Como tercera fase de la totalidad de estos fenómenos, estudiamos los cambios experimentados por la materia colorante durante la conservación y el añejamiento de diferentes muestras de vinos finos y comunes, tintos y blancos, conservados en distintos envases, los normales en las técnicas propias de elaboración, esencialmente de madera, en botella o de hormigón.

Completamos la experimentación en conservación o añejamiento con el análisis de los sedimentos encontrados en botellas correspondientes.

La fig. nº 7 corresponde a cuatro muestras del mismo tipo de vino tinto, de la misma bodega de Rioja: A es del año 1957; B es del año 1960; C es del año 1958, y D es del año 1961.

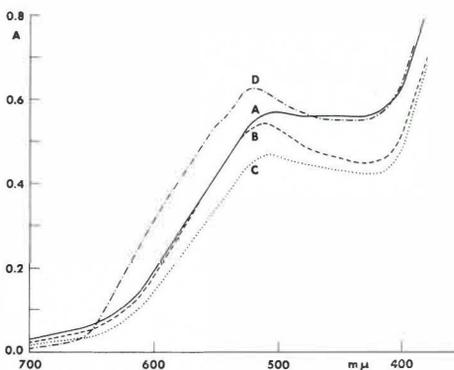


Fig. nº 7: Curvas de cuatro vinos tintos de Rioja en añejamiento, de la misma bodega.

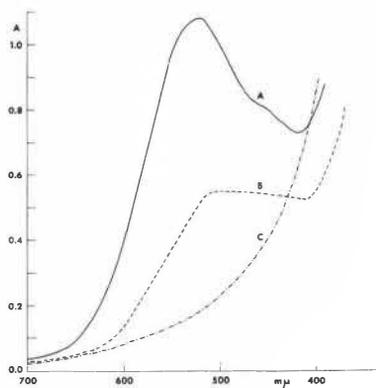


Fig. nº 8: Curvas de tres vinos tintos de muy diferentes origen y estado de añejamiento: A es de 1963; B de 1955; y C de 120 años.

La fig. nº 8 representa las curvas de tres vinos tintos de diferente origen y de muy distinto grado de añejamiento: A es un vino de Tabuena (Zaragoza) (España) de 1963; B es vino de Burdeos de 1955, y C es vino tinto rancio de Ainzón (Zaragoza) de 120 años.

La fig. nº 9 da las curvas obtenidas con los eluidos de las tres zonas típicas que señalamos en los cromatogramas: D es zona alta; A es zona media, y C es zona baja. Comprende también esta figura el eluido de concentrado de este vino tinto de Tabuena (Zaragoza) de 1962 que es la curva B.

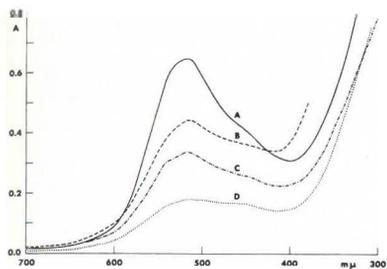


Fig. nº 9: Curvas de un vino tinto de Tabuena (Zaragoza) de 1962 y de los eluidos de tres zonas cromatográficas.

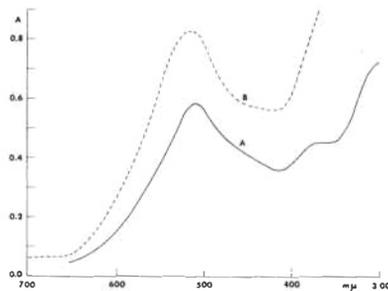


Fig. nº 10: Curvas de las soluciones obtenidas de dos sedimentos separados de botellas de vino tinto de Rioja.

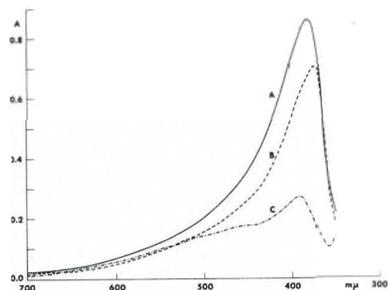


Fig. nº 11: Curvas de tres vinos tintos rancios de Ainzón (Zaragoza), medidos frente a vino blanco de Rioja como patrón.

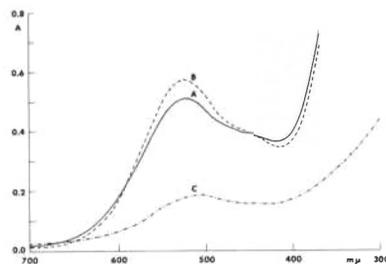


Fig. nº 12: La curva B es vino tinto de Rioja medido en el mes de enero siguiente a su fermentación; A es el mismo vino en el mes de marzo; C es sedimento de la botella de la muestra B.

La fig. nº 10 corresponde a las curvas de soluciones de sedimentos de vino tinto de Rioja, separados de sus botellas.

La fig. nº 11 da las curvas de tres vinos tintos rancios de Ainzón (Zaragoza) de color pardo, medidos frente a vino blanco de Rioja como patrón: A es de 120 años; B es vino de 100 años, y C es vino de 80 años.

Las tres curvas de la fig. nº 12 corresponden al mismo vino tinto de Rioja de 1963, medido a los pocos meses de su obtención: B es en el mes de enero siguiente a la fermentación; A es en el mes de marzo. C es el sedimento producido por la muestra B en su botella.

### Comentario a los Resultados

Apreciamos la evolución de la materia colorante durante la fermentación en las curvas de la fig. nº 3. Las fig. nº 4, 5 y 6 ponen más de relieve la modificación sucesiva. Se nota un aumento continuado de la concentración de antocianos, reconocido especialmente en la fig. nº 5 por ejemplo, siguiendo la Absorbancia a 520 m $\mu$ , típica de estas sustancias.

Sorprende el trazado de las curvas E fig. nº 3 y E fig. nº 1, porque se diferencian netamente del resto de las curvas con las que forman serie y por su parecido entre las dos. Sobresale en ambas un máximo a 450 m $\mu$ , y tienden a prominencia en 520 m $\mu$ . Las muestras correspondientes son bien distintas: La uva de E fig. nº 1 era verde, el color pardo de su extracto indica que materia tanoide incolora que pardea al aire se sintetiza antes que los antocianos; el mosto de E fig. nº 3 procede de uva madura cuyo hollejo, presente en el medio al tomar la muestra, tiene abundancia de antocianos, como se comprueba en las restantes curvas de esta figura, cuando ha habido suficiente maceración. Según esta curva E fig. nº 3, en la maceración se extrae materia tanoide incolora, que pardea al aire, antes que los antocianos. Por otra parte, extracto de hollejo de uva blanca calentado a baño maría a reflujo en presencia de HCl pardea intensamente y sedimenta abundante materia tanoide en forma coposa de color marrón. También se observa intenso pardeamiento al abrir una manzana al aire o airear vendimia estrujada de uva blanca sin protección, con sulfuroso por ejemplo. Decir «materia tanoide incolora» es más bien utilizar un término de expresión definitivo, ya que prácticamente es imposible obtener al aire soluciones totalmente incoloras de estas sustancias; un extracto en ácido acético de pepitas de uva tiene color amarillo como el de un vino blanco. Se han dado explicaciones generalizables a estos fenómenos de pardeamiento al aire (14).

La fig. nº 1 muestra el aumento progresivo en la concentración de antocianos por síntesis durante la maduración de la uva. Es interesante comparar las familias de curvas de las fig. nº 1 y 3: En la fig. nº 3 se elevan gradualmente las curvas en toda su longitud al avanzar la extracción de las partes sólidas de la vendimia; esta elevación es particularmente llamativa en la zona 500–400 m $\mu$ , en comparación con las curvas de la fig. nº 1. Son diferencias en las muestras que han dado las curvas de esta fig. nº 1: que la extracción ha sido exclusivamente de los hollejos y que se ha evitado en lo posible la oxidación de los flavonoides incoloros. Se reconoce la purificación de antocianos en las curvas espectrofotométricas correspondientes a los colorantes aislados en los cromatogramas de la fig. nº 2. Estas curvas no se muestran en esta memoria; son muy parecidas a la correspondiente a un autociano puro en circunstancias similares, de disolvente principalmente. En las curvas de antocianos puros, la iniciación de máximo que coincide con el paso del espectro de la zona visible a la ultravioleta, no se produce a unas 370 m $\mu$ , como es general en extractos de hollejos, mostos en fermentación, vinos y sedimentos solubilizados, sino a menores longitudes de onda.

En los cromatogramas ascendentes de una dimensión que realizamos normalmente, cuando las sustancias son antocianos puros se distribuyen: los diglucósidos en la parte más baja, sin separarse del origen; en una mancha media o central se sitúan los monoglucósidos; las agluconas aparecen en una mancha superior. En todo cromatograma de vino tinto, según la repetida técnica que usamos, se distinguen dos manchas características: una superior más parda y recogida, y otra central o media más extendida, de color rojo típico de antocianos. En la fig. nº 9, la mancha superior fluida es la curva D; la mancha media es la curva A; el colorante sin arrastrar es

la curva C; las tres son fracciones de la materia colorante total de la curva B. Con el añejamiento la mancha superior prácticamente no tiene otra modificación que el paso lento de su color a pardo neto. La mancha media no varía de color y sólo pierde intensidad, hasta desaparecer totalmente en los vinos añejados. La pérdida de concentración de antocianos y la intensificación simultánea del pardeamiento puede comprobarse en las curvas B y A fig. nº 12, y en la serie de la fig. nº 7, que señalan la evolución del color del vino con el tiempo de conservación o añejamiento. La mancha media extendida es de monoglucósidos antocianos. A la mancha superior de los cromatogramas de vino corresponden tres tipos de sustancias: flavonoides inicialmente incoloros que han tomado color pardo en contacto con el aire, a los que se unen antocianos tal vez combinados a ellos en un proceso de polimerización general, quizás los antocianos en una pequeña concentración como agluconas por hidrólisis; también ha de participar en la formación, disposición y recogimiento de la mancha superior de los cromatogramas de vino el ácido succínico, aunque no sea en combinación con la materia tanoide y sólo por efecto cromatográfico. Uno de nosotros ha demostrado la decidida intervención del ácido succínico en los cromatogramas de colorante de vino (15).

Corresponden a sedimentos solubilizados las curvas A y B fig. nº 10 y curva C fig. nº 12. En estas curvas se nota la presencia de antocianos y de flavonoides pardeados, pero no se ve la tendencia a máximo en 450  $m\mu$  propia de todos los vinos tintos, extractos de hollejos y semifermentados; en los cromatogramas correspondientes, no representados aquí, no aparece la mancha superior.

Analizando las curvas espectrofotométricas de vinos tintos en distinto grado de añejamiento, se aprecian tres zonas características: la correspondiente al máximo propio de los antocianos hacia 520  $m\mu$ , muy destacado en los extractos de hollejos, y destacado en los mostos en fermentación y en los vinos jóvenes; la zona entre 500 y 400  $m\mu$ , con una tendencia a máximo en 450  $m\mu$ , notable en los vinos tintos en su mejor estado de añejamiento; y la región próxima a 370  $m\mu$ , característica de los vinos tintos rancios muy viejos y de los vinos blancos. Se destacan estas tres zonas muy marcadas en vinos determinados en la fig. nº 8, y se resaltan artificiosamente en las curvas de la fig. nº 11.

### Conclusiones

Aplicamos una técnica propia de cromatografía de una dimensión, ascendente, con concentración previa de las muestras que da lugar en toda clase de vinos a dos manchas definidas, una superior o alta y otra central o media. Colorante no definido se extiende homogéneamente además como fondo de todos los cromatogramas.

La mancha media, extendida, no cambia de color y sí sólo de intensidad en la evolución; aumenta hasta final de la fermentación y disminuye con el añejamiento. Está producida por antocianos monoglucósidos.

La mancha superior, recogida, varía poco en intensidad con la evolución, aparece al final de la fermentación, de color rojo-pardo y varía de color con el añejamiento, hacia pardo definido; es la única coloración que se mantiene en el cromatograma de un vino viejo. Está producida por flavonoides pardeados, algo de antocianos, posiblemente agluconas, y ácido succínico. En cromatografía de dos dimensiones, esta mancha avanza mucho con los dos disolventes. En los vinos blancos rancios aparece esta mancha sobre fondo difuso amarillo.

Los sedimentos separados de botellas de vino tinto en distinto grado de añejamiento no dan por cromatografía la mancha superior. Presentan la mancha media de antocianos junto con flavonoides pardeados.

Los cromatogramas de muestras muy concentradas tienen bastante coloración en la base que no responde a mancha cromatográfica determinada; es mezcla de antocianos monoglucósidos y flavonoides pardeados.

Se produce un pardeamiento de todos los cromatogramas con el tiempo de conservación de los mismos. Este pardeamiento de conservación es particularmente notable en la base de los de extracto de hollejos.

Los antocianos puros en este tipo de cromatografía se distribuyen: en la base los diglucósidos, sin mover del origen; como mancha central extendida se disponen los monoglucósidos, y también como mancha extendida superior aparecen las agliconas.

En las curvas espectrofotométricas de vinos tintos se distinguen tres zonas características, en función de la longitud de onda: una próxima a 520  $m\mu$ , máximo típico de antocianos; otra comprendida entre 500 y 400  $m\mu$ , con tendencia a máximo hacia 450  $m\mu$ . Esta prominencia no se ve en las curvas de sedimentos solubilizados. La tercera zona es próxima a 370  $m\mu$ . La primera sobresale en extractos de hollejos, mostos en fermentación tintos y vinos jóvenes. La segunda es notable en vinos tintos en su mejor estado de añejamiento. La tercera es importante en vinos tintos muy viejos y en vinos blancos; existe siempre en todos estos productos naturales, pero no se reconoce en soluciones puras de antocianos.

Apreciamos durante la maduración un aumento constante de la concentración de antocianos monoglucósidos. Flavonoides incoloros que pardean al aire se encuentran ya en los hollejos de uva negra cuando todavía está verde. Fenómeno análogo es conocido en la manzana que se abre al aire y en productos similares, cuando no se protegen de la aireación.

Durante la fermentación en tintos reconocemos un aumento constante de la concentración en antocianos monoglucósidos por efecto de la extracción continuada. Al principio del proceso se extraen flavonoides que pardean, antes que antocianos. La mancha superior que hemos señalado como típica de todos los vinos en cromatografía, aparece débilmente al final de la fermentación y es intensa en vino recién obtenido; coincide con la aparición del ácido succínico y con el paso de condiciones sin aire en la fermentación a contactos que se intensifican en vino hecho trasegado. Las curvas de extractos de hollejos, de semifermentados y vinos inician la subida que limita con la zona ultravioleta en las proximidades de 370  $m\mu$ ; lo que no sucede en soluciones puras de antocianos. En los semifermentados comienza la preponderancia de la zona entre 500 y 400  $m\mu$ , con iniciación de una tendencia a máximo en 450  $m\mu$ , al final de la fermentación. Esta zona que aparece en los semifermentados con maceración total de la vendimia estrujada, no se nota en los extractos de hollejos sólo, sin aireación.

Durante el tiempo de conservación y añejamiento se produce insolubilización de antocianos y también de flavonoides pardos. En los vinos muy viejos no hay antocianos. Sobre estos fenómenos que suceden en los vinos en añejamiento hemos expuesto anteriormente conclusiones e ideas en este sentido (3), (6), (16). En función del tiempo de conservación, el máximo de los antocianos se debilita pronto; persiste bastante tiempo la importancia de la zona 500-400  $m\mu$ , con la prominencia en 450  $m\mu$ ; durante la conservación han de seguir pardeando flavonoides además de insolubilizarse parcialmente; su concentración actual será la resultante del aumento por pardeamiento y de la disminución por insolubilización. Esta zona de 500

— 400 m $\mu$  es la característica de los vinos tintos en su mejor estado de añejamiento. En los vinos muy viejos sólo tiene importancia la zona próxima a 370 m $\mu$ , que existe desde la fermentación en todos los vinos, y aquí se hace notable al desaparecer las dos zonas anteriores.

La tonalidad del color, como pendiente de la recta que une en cualquier curva espectrofotométrica de mosto, semifermentados, vino joven, vino añejo, blanco o tinto, los puntos correspondientes a las longitudes de onda de 500 y 450 m $\mu$  (13), primero es negativa, después se hace positiva, sigue aumentando, después disminuye y termina negativa en el vino muy viejo tinto, y negativa es siempre en los vinos blancos.

### Bibliografía

1. RIBÉREAU-GAYON, P.: Recherches sur les anthocyanes des végétaux. Libr. Gén. de l'Enseignement. Paris 1959.
2. MARECA, I.: Sur les phénomènes rédox oenologiques. Industr. Agr. Alim. 79, 9, 10 (1962).
3. — — : Phénomènes d'oxydo-réduction en relation avec les problèmes de la conservation et de la limpidité. Symposium Int. OEnologie, Bordeaux 1963.
4. RIBÉREAU-GAYON, J. et PEYNAUD, E.: Traité d'Oenologie — T. II. Libr. Politechn. Ch. Béranger. 1960.
5. MARECA, I. et MIGUEL, M.: Contribution à l'étude polarographique des flavonoïdes. C. R. Acad. Agr. France, 123—128. 1965.
6. — — et GONZALEZ, A.: Sur la composition de la matière colorante des vins rouges. Industr. Agr. Alim. 81, 5 (1964).
7. USSEGLIO-TOMASSET, L. e TARANTOLA, C.: Gli enzimi pectolitici del mosto. Vitis 3, 190—206 (1963).
8. LEGLISE, L.: Prévention des effets de l'oxygène. Discussion; Symposium Int. OEnologie, Bordeaux, p. 192, 1963.
9. TRILLAT, A.: Les aldéhydes précipitant dans les vins la matière colorante. C. R. Acad. Sci., 24 Juin 1907.
10. MARECA, I. et CAMPOS, M.: Sur la combinaison de l'éthanal et des polyphénols dans les vins rouges. Industr. Agr. Alim. 74, 2 (1957).
11. — — : Tecniche di laboratorio per lo studio della materia colorante dei vini. Atti Acc. Ital. Vite Vino. 16 (1964).
12. BIEBER, H.: Der papierchromatographische Nachweis von rotem Hybridenfarbstoff. Dt. Wein-Ztg. 96, 104 (1960).
13. MARECA, I.: Cómo se mide el color de un vino? Sem. Vitivinic., 933 (1964).
14. URION, E., CHAPON, L. et CREFF, R.: L'oxydation dans les jus de fruits et les boissons gazeuses. Boissons de France 2, 3 (1960).
15. MARECA, I. et AMO, E.: Evolution de la matière colorante des vins de Rioja au cours du vieillissement. Industr. Agr. Alim. 76, 7, 8 (1959).
16. — — et ARTACHO, E.: Sul colore dei vini. Atti Acc. Ital. Vite Vino 16 (1964).

*Fingegangen am 12. 7. 1965*

Dr. I. MARECA CORTES  
Dept. Fermentaciones Industriales  
Castelló, 25  
Madrid - 1  
Spanien