



Copigmentación de antocianos: estimación e influencia en el color de vinos tintos del cultivar Graciano.

Copigmentation of anthocyanins: estimation and influence on the Graciano's red wine colour.

Ferrer-Gallego, Raúl (1); Hernández-Hierro, José Miguel (2); Rivas-Gonzalo, Julián C. (1); Heredia, Francisco J. (2); Escribano-Bailón, M. Teresa (1).

(1) Grupo de Investigación en Polifenoles. Unidad de Nutrición y Bromatología, Facultad de Farmacia, Universidad de Salamanca, Campus Miguel de Unamuno, E 37007 Salamanca, Spain.

(2) Lab. Color y Calidad de Alimentos. Universidad de Sevilla. Fac. Farmacia, 41012 Sevilla, España.

www.color.us.es, jmhhierro@us.es

INTRODUCCIÓN

El fenómeno de la copigmentación desempeña un papel importante en la expresión de una amplia gama de colores en plantas, frutos y productos alimenticios. En el vino tinto este fenómeno ocurre debido a las interacciones de tipo molecular que pueden surgir entre los antocianos (compuestos fenólicos responsables directos del color del vino tinto) y otros compuestos, generalmente no coloreados, denominados copigmentos. Este proceso, conduce a la estabilización de las formas estructurales coloreadas de los antocianos, lo que justifica el realce de su color.

Los complejos de copigmentación forman estructuras verticales antociano-copigmento que se estabilizan por uniones tipo puentes de hidrógeno. A través de este proceso se protege al antociano de la hidratación y por tanto se evita la formación de las formas hemiacetal (incoloras) y calcona (amarillentas). Los efectos de la copigmentación se caracterizan generalmente por provocar cambios batocrómicos e hiperocrómicos que afectan al espectro de absorción visible de las disoluciones del pigmento [2].

Actualmente, el método más usado para estimar este fenómeno es el propuesto por Boulton [1] aunque éste sólo considera las diferencias de absorbancia a 520 nm. Gonnet en 1998 [3] propuso considerar el espectro visible completo (380-770 nm) para cuantificar de forma más precisa las diferencias de color que implica este fenómeno.

En este estudio, se han comparado estas dos formas de valorar el porcentaje de copigmentación. Además, se han evaluado las implicaciones colorimétricas de este fenómeno en los parámetros de color del vino tinto (en el espacio CIELAB) en dos etapas diferentes; al final de la fermentación alcohólica y una vez embotellado.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los vinos fueron elaborados por Bodegas RODA S.A. (Haro, La Rioja) a partir de uvas de Graciano procedentes de las vendimias de 2008 (V8, Z8 y Z28) y 2009 (V9 y Z9) y fueron envejecidos durante 12 meses en barrica nueva de roble francés antes de ser embotellados. El color del vino con copigmentación fue obtenido a partir de los espectros de absorbancia de los vinos después de eliminar el efecto del sulfuroso mediante la adición de acetaldehído en exceso. El color teórico del vino sin copigmentación fue reconstituido a partir del espectro de absorbancia del vino después de diluir 20 veces con vino sintético (pH 3.6) y multiplicar por el factor de dilución.

Los espectros de absorción fueron obtenidos con un espectrofotómetro Hewlett-Packard UV-visible HP 8452 (Palo Alto, CA, USA). Se usaron el iluminante D65 y el observador estándar de 10° como referencias. Los parámetros de color CIELAB fueron determinados usando el software original Cromalab® [4].

RESULTADOS

En la Figura 1 se muestran los espectros de absorción de los vinos estudiados (V8, Z8, Z28, V9, Z9) con copigmentación y sin copigmentación (teórico). También se expone el porcentaje de copigmentación considerando todo el espectro visible (% área), el porcentaje de copigmentación según Boulton a 520 nm (% copig), las diferencias en el tono y las diferencias porcentuales de croma y claridad del espectro tratado con acetaldehído (con copigmentación) frente al diluido y reconstituido (sin copigmentación).

Es bien sabido que el porcentaje de copigmentación es mayor en los vinos jóvenes que en los envejecidos. En este estudio se puede observar que los vinos presentan valores máximos de un 46% de copigmentación al final de la fermentación alcohólica y de un 25% después de ser embotellados. La reducción de la copigmentación no es igual para todos los vinos. Así, el vino V9 presenta el mayor descenso en el valor del porcentaje de copigmentación, 67%, frente al vino Z8 que muestra un descenso del 29%. Esto podría indicar una evolución más rápida del primero frente al resto.

En cuanto a las dos formas de valorar el porcentaje de copigmentación, la medida según Boulton parece estar ligeramente sobrestimada frente a una medida en la que se considera el espectro entero. Las dos medidas presentan pocas diferencias cuando los porcentajes de copigmentación son bajos. Sin embargo se encuentran diferencias de hasta un 18.7% cuando la copigmentación está más establecida, generalmente en las fases iniciales de la elaboración.

En los vinos, las variaciones en los parámetros cuantitativos de color (claridad y croma) son más altas en la etapa de final de fermentación alcohólica (% copigmentación más elevado) que en la etapa de embotellado (% de copigmentación más bajo). De hecho en esta primera etapa hasta un 40% del croma del vino (Z28) podría estar explicado por este fenómeno. En el caso de la claridad, este porcentaje alcanza hasta un 25% (V9). Por lo general, parece que la copigmentación podría tener una mayor repercusión en la cantidad de color (croma) que en la claridad en esta etapa del vino. Aunque no siempre se cumple esta pauta, una clara excepción se da en el caso del vino V9. Es posible que estas diferencias en la contribución de la copigmentación en los parámetros cuantitativos de color, tanto en una etapa como en la otra, sean debidas a las diferencias estructurales de los compuestos que actúan como copigmentos en cada uno de los vinos estudiados. En este sentido, la facilidad de algunos compuestos por copigmentar, así como su estabilidad juega un papel importante ya que dependiendo de los compuestos que interaccionen las repercusiones en el color pueden ser distintas [5].

En el caso del vino embotellado, la repercusión de este fenómeno es menor en cuanto a los parámetros cuantitativos se refiere. Sin embargo, este fenómeno implica cambios cualitativos (variaciones de tono) más importantes en las etapas finales (embotellado) que en etapas iniciales. Esto podría ser explicado por la menor cantidad de color que tienen estos vinos en esta segunda etapa.

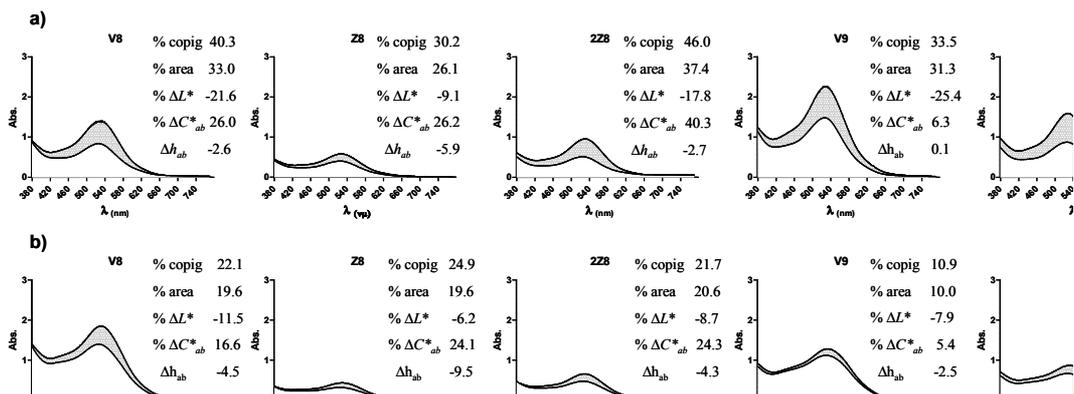


Figura 1. Espectros de absorción de los vinos con copigmentación y sin copigmentación al final de la fermentación alcohólica (a) y en embotellado (b). Porcentaje de copigmentación considerando todo el espectro visible (% de área), porcentaje de copigmentación a 520 nm (% copig) e incremento de los parámetros CIELAB. Nota: en cada una de las figuras el espectro de absorción situado en la parte superior corresponde al de los vinos con copigmentación.

CONCLUSIONES

La copigmentación en los vinos de Graciano puede alcanzar porcentajes de casi un 50% en las fases iniciales de elaboración, lo que explicaría casi la mitad de su color en esta etapa. Este fenómeno tiene una alta repercusión en la cantidad de color y también en la claridad del mismo en estas fases iniciales. Sin embargo, cuando el vino ya está embotellado y después de un envejecimiento en barrica los porcentajes de copigmentación no son tan elevados; pero su repercusión en la tonalidad es importante.

Por otro lado, en cuanto a las dos formas de valorar el porcentaje de copigmentación, la medida según Boulton (520 nm) parece estar ligeramente sobrestimada frente a una medida en la que se considera el espectro visible entero (380-770 nm). No obstante, las dos medidas presentan, incluso de forma relativa, menos diferencias cuando los porcentajes de copigmentación son bajos.

AGRADECIMIENTOS

Al MICINN (Proyectos ref. AGL2008-05569-C02, AGL2011-30254-C02) por la concesión de la beca predoctoral F.P.I. de Raúl Ferrer Gallego y al programa Consolider-Ingenio 2010 (CSD2007-0063). A la Junta de Castilla y León (grupo GR133) y a la Organización Internacional de la Viña y el Vino (OIV) por su financiación. J.M. Hernández-Hierro agradece al MICINN por el contrato Juan de la Cierva (JCI-2011-09201). Los autores también quieren mostrar su agradecimiento a Bodegas RODA S.A. por la elaboración de los vinos y su implicación en este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] R. B Boulton "A method for the assessment of copigmentation in red wines", *47th Annual Meeting of the American Society for Enology and Viticulture* (Reno, United States, June, 1996).
- [2] M.T. Escribano-Bailón, C. Santos-Buelga, "Anthocyanin Copigmentation - Evaluation, Mechanisms and Implications for the Colour of Red Wines", *Curr. Org. Chem.* 16, 9, 715-723 (2012).

- [3] J.F. Gonnet, "Colour effects of co-pigmentation of anthocyanins revisited-1. A colorimetric definition using the CIELAB scale", *Food Chem.* 63, 3, 409-415 (1998).
- [4] F.J. Heredia, C. Álvarez, M. González-Miret, A. Ramírez, CromaLab[®], análisis de color, Registro General de la Propiedad Intelectual SE-1052-0 (Sevilla, Spain, 2004).
- [5] M. Gómez-Mínguez, S. González-Manzano. M:T: Escribano-Bailón, F. J: Heredia, C. Santos-Buelga, "Influence of Different Phenolic Copigments on the Color of Malvidin 3-Glucoside", *J. Agric. Food Chem.*, 54, 15, 5422-5429 (2006).