

10 y 11 de noviembre de 2020

CENTRO UNIVERSITARIO SANTA ANA

XLII JORNADAS DE VITICULTURA Y ENOLOGÍA TIERRA DE BARROS

II Congreso Agroalimentario de Extremadura



**XLII JORNADAS DE VITICULTURA Y ENOLOGÍA
DE LA TIERRA DE BARROS**
II Congreso agroalimentario de Extremadura

Edita:

Centro Universitario Santa Ana
C/ IX Marqués de la Encomienda, nº 2
Almendralejo
Tel. 924 661 689
<http://www.univsantana.com>

Colabora: Cajalmendralejo

Ilustración de portada:

© Jaime Fenollera
Viñedos en Tierra de Barros

Diseño original:

Tecnigraf S.A.

Maquetación: Virginia Pedrero

ISBN: 978-84-7930-110-4

D.L.:

Imprime: Impresal

Estudio comparativo de distintos parámetros analíticos y su aplicación en el seguimiento del envejecimiento del Brandy de Jerez

GUERRERO CHANIVET, M.^{1,2}

GARCÍA MORENO, M.V.¹

DELGADO GONZÁLEZ, M.J.¹

GARCÍA BARROSO, C.¹

VALCÁRCEL MUÑOZ, M.J.²

GUILLÉN SÁNCHEZ, D.A.¹

¹Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Instituto Universitario de Investigación Vitivinícola y Agroalimentaria (IVAGRO) Universidad de Cádiz, Campus Universitario de Puerto Real, 11510 Puerto Real, Cádiz, España.

²Bodegas Fundador S.L.U. Departamento de Investigación y Desarrollo. C/ San Ildefonso, nº 3, 11403, Jerez de la Frontera, Cádiz, España.

RESUMEN

El Brandy de Jerez es una bebida espirituosa obtenida a partir de aguardientes y destilados de vino envejecidos en botas de roble previamente envinadas con vino de Jerez. Durante su envejecimiento, el brandy se enriquece de compuestos fenólicos aportados por la madera y por el envinado, por lo que, para llevar a cabo un seguimiento del mismo, es interesante

controlar este tipo de compuestos. El método oficial para la determinación del contenido fenólico total establecido por la OIV es el Índice de Folin-Ciocalteu. En el presente trabajo se proponen alternativas analíticas más rápidas, sencillas, sin interferencias y de menor coste relacionadas con el contenido fenólico total de la muestra, como controles para la evolución del envejecimiento del Brandy de Jerez. El IPT, las coordenadas CIEL*a*b*, el parámetro CIEDE2000 y la absorbancia a 470 nm han mostrado una buena correlación con el contenido fenólico de las muestras estudiadas, pudiendo ser buenas alternativas al Índice de Folin-Ciocalteu.

Palabras clave: Fenoles totales, IFC, IPT, CIEL*a*b*, envejecimiento, Brandy de Jerez.

ABSTRACT

Brandy de Jerez is a grape-derived spirit drink, aged in oak casks that have previously contained any kind of sherry wine. During its ageing, the brandy is enriched with phenolics compounds from the wood and its seasoning. It is interesting to study the phenolic composition of the sample in order to control the evolution of brandy ageing. According to the OIV, the official method for determining phenolic compounds is the Folin-Ciocalteu Index. In the present work, faster, interference-free and lower-cost alternatives for monitoring ageing of Brandy de Jerez are proposed. TPI, CIEL*a*b* coordinates, CIEDE2000 parameter and the absorbance at 470 nm have shown a good correlation with the phenolic content of the samples studied, and may be good alternatives to the IFC.

Keywords: Total phenols, FCI, TPI, CIEL*a*b*, ageing, Brandy de Jerez.

INTRODUCCIÓN

El Brandy de Jerez es una bebida espirituosa, con una graduación alcohólica entre 36 y 45% vol., obtenida a partir de *holandas* (60,0 - 69,9% vol.), aguardientes (70,0 - 85,9% vol.) y destilados de alta graduación (86,0 - 94,7% vol.) procedentes exclusivamente de vinos, que envejecen en vasijas de roble (comúnmente conocidas como *botas*), de 500 a 600 litros de capacidad, previamente envinadas con vinos de Jerez (*Sherry Cask*®) según el sistema dinámico y tradicional jerezano de *Criaderas y Solera*. Como In-

dicación Geográfica Protegida (IGP), su elaboración se realiza en la zona del Marco de Jerez, que comprende los términos municipales de Jerez de la Frontera, El Puerto de Santa María y Sanlúcar de Barrameda^{1,2}. Su particular envejecimiento en *Sherry Cask*[®] diferencia al Brandy de Jerez de otros tipos de brandy y le confiere unas características organolépticas muy singulares y diferenciadoras³⁻⁵.

La madera es un elemento clave en el proceso de elaboración del brandy y participa en numerosas reacciones físico-químicas con el aguardiente que envejece en su interior. Como indican el Reglamento UE 2019/787⁶ y el Expediente Técnico de la Indicación Geográfica Protegida «Brandy de Jerez»^{1,2}, las botas deben ser de roble, siendo predominante la especie *Quercus alba* en el Marco de Jerez. La madera se compone, principalmente, de holocelulosas y lignina, además de taninos y otros componentes minoritarios entre los que se encuentran resinas, azúcares, ceras y grasas, entre otros. La lignina es un polímero de naturaleza amorfa y es susceptible de degradarse térmicamente durante el proceso de fabricación de la bota, siendo responsable de la presencia de compuestos como furfurales, aldehídos y ácidos benzoicos y cinámicos y derivados en el brandy⁷. La degradación e hidrólisis de los taninos generan estructuras como los ácidos gálico y elágico⁸. Asimismo, la madera actúa como vector de transferencia de determinados compuestos entre el vino de Jerez empleado para envinar y el propio aguardiente, aportando al destilado ácidos orgánicos⁴ y otros compuestos fenólicos de bajo peso molecular procedentes de la uva. Todos ellos, muy interesantes desde el punto de vista enológico, influyen en el color, aroma, cuerpo y estructura en boca de las bebidas envejecidas en madera, haciéndolos responsables de muchas de las características organolépticas del Brandy de Jerez.

Durante el envejecimiento, el destilado gana en complejidad al enriquecerse en numerosos compuestos, la mayoría de ellos de naturaleza fenólica. Por ello, es interesante estudiar parámetros que reflejen de forma global esa aportación, para poder controlar la evolución del envejecimiento de brandies⁵. Actualmente, el método oficial recogido por la Organización Internacional de la Viña y el Vino (OIV) es el Índice de Folin-Ciocalteu, o IFC, tanto para vinos⁹ como para bebidas espirituosas elaboradas a partir de destilados de vino¹⁰. El reactivo de Folin-Ciocalteu, preparado a partir de una mezcla de ácido fosfotúngstico y ácido fosfomolibdico, oxida a los compuestos fenólicos, reduciéndose en una mezcla de óxidos azules de

wolframio y molibdeno. Esta coloración azul producida tiene su máximo de absorción en torno a los 750 nm y es proporcional a la cantidad de compuestos fenólicos oxidados¹¹. Este método presenta algunas desventajas, como requerir de largos tiempos de análisis, tener un coste de análisis mayor que otros métodos usados para el mismo fin y la falta de fiabilidad en los resultados, dado que, además de requerir manipulación de la muestra, existen interferencias entre el reactivo de Folin-Ciocalteu y la presencia de sustancias reductoras en la matriz¹².

En enología hay cierta tendencia a determinar el contenido fenólico total mediante el Índice de Polifenoles Totales, o IPT, obtenido mediante la absorbancia a 280 nm¹³ el "index 280" (I280 de la muestra). A esta longitud de onda del espectro ultravioleta, el núcleo bencénico característico de los compuestos fenólicos presenta su máximo de absorción, por lo que esta medida aporta información directa del contenido fenólico total de la muestra.

El estudio de las características cromáticas de los destilados, también resulta interesante para ampliar la información sobre la evolución de los mismos durante el proceso de envejecimiento, tal como se pone de manifiesto en el trabajo realizado por nuestro grupo de investigación sobre la cinética de evolución del color en el proceso de envejecimiento de espirituosos en madera¹⁴. La medida del color se lleva a cabo mediante espectrofotometría visible, existiendo distintos métodos recogidos en la bibliografía: las coordenadas CIEL*a*b*¹⁵, la absorbancia a 470 nm (A470)¹⁶ o el parámetro CIE-DE2000 (ΔE_{00}). Todos estos parámetros miden características cromáticas de los destilados envejecidos obtenidos, así la coordenada a* mide el tono rojo y verde de las muestras: valores positivos para los tonos rojos, y negativos para los verdes; la coordenada b* mide los tonos amarillos y azules, siendo positiva para los primeros y negativa para los segundos; el parámetro L* mide la luminosidad de la muestra, la cual varía desde 100% (completamente transparente) a 0% (oscuridad total). La absorbancia a 470 nm mide el tono marrón que va adquiriendo el destilado a medida que envejece. El parámetro CIEDE2000 proporciona información sobre el incremento de color entre dos muestras que queramos comparar¹⁷, en nuestro caso: el destilado inicial y el destilado tras un tiempo de envejecimiento.

En la bibliografía encontramos diversos estudios relacionados con el envejecimiento de destilados en general, y de brandy, y Brandy de Jerez en particular, que utilizan, uno, o algunos de los parámetros citados, junto con determinaciones analíticas de compuestos fenólicos y aromáticos como

parámetros de control del proceso de envejecimiento, no encontrándose ningún trabajo en el que se comparen dichos parámetros^{3,4,14,16}.

El objetivo del presente estudio es la comparación de los parámetros indicados (IPT, A470, las coordenadas cromáticas, y ΔE_{00}) frente al IFC como parámetro oficial de control, durante el proceso de envejecimiento de los Brandies de Jerez. Así mismo, teniendo en cuenta que los Brandies de Jerez se envejecen en botas que han sido previamente envinadas, se ha considerado de interés estudiar el comportamiento de estos parámetros como marcadores de la evaluación del impacto del envinado en el proceso de envejecimiento, mediante el uso de botas que han sido sometidas a tres tiempos distintos de envinado: 5 años, 3 meses y sin envinar.

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestras

Para la realización de este estudio se ha utilizado aguardiente de columna (AC) con una graduación alcohólica de 65% vol., procedente de destilación de vino de uva de la variedad airén. El envinado de las botas se ha realizado con vino Fino, vino blanco de crianza biológica con una graduación alcohólica de 15% vol. Se han utilizado botas de 500 L de capacidad, de roble americano (*Quercus alba*), de tostado medio, sometidas a tres tiempos distintos de envinado (Tabla 1).

Tanto el aguardiente de columna, como el vino Fino empleado en las distintas experiencias, cumplen con las especificaciones técnicas recogidas en la reglamentación oficial que ampara al Brandy de Jerez^{1,2} y las *Sherry Cask*^{18,19}. Ambos han sido suministrados por Bodegas Fundador S.L.U., bodega perteneciente a la Indicación Geográfica Protegida «Brandy de Jerez». El muestreo realizado en las distintas experiencias planteadas se realizó a las 4, 6, 9, 14, 20 y 27 semanas. Todas las experiencias planteadas se han realizado por duplicado.

Disolventes y reactivos

Para las determinaciones del Índice de Folin Ciocalteu se usó agua desionizada ultrapura (EMD Millipore, Billerica, EEUU), reactivo de Folin Ciocalteu (Merck, Darmstadt, Germany) y carbonato de sodio anhidro (Merck,

Darmstadt, Germany). Como patrón de calibración para el IFC y el IPT se utilizó ácido gálico (Merck, Darmstadt, Germany).

Índice de Folin-Ciocalteu

El procedimiento analítico seguido para la determinación del contenido total de compuestos fenólicos mediante el índice de Folin-Ciocalteu (IFC) fue el siguiente: en un matraz de 50 mL se adicionaron, por ese orden, 500 μ L de muestra, 25 mL de agua desionizada ultrapura, 2,5 mL de reactivo de Folin-Ciocalteu y 10 mL de disolución de carbonato de sodio al 20%, enrasándose con agua desionizada ultrapura. Tras agitación, y un tiempo de espera de 30 min, se midió la absorbancia a 750 nm, utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo Lambda 25 (Perkin Elmer, Massachusetts, USA), en cubetas de vidrio de 10 mm de paso de luz. Los resultados en las muestras analizadas se han expresado como mg/L de ácido gálico equivalente. Para ello se realizó una curva de calibrado de ácido gálico, en un rango de concentración comprendido entre 0-750 mg/L, obteniéndose un $R^2=0,9998$. Las muestras de la curva de calibrado se realizaron por duplicado.

Índice de Polifenoles Totales mediante la medida a 280 nm

El Índice de Polifenoles Totales (IPT) obtenido mediante la medida de la absorbancia a 280 nm de las muestras se llevó a cabo en un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo Lambda 25 (Perkin Elmer, Massachusetts, USA), en cubetas de cuarzo de 10 mm de paso de luz. Dependiendo de la muestra, las medidas se realizaron de forma directa o diluida cuando fue necesario. Los resultados en las muestras analizadas también se han expresado como mg/L de ácido gálico equivalente. Para ello, se realizó una curva de calibrado de ácido gálico, en un rango de concentración comprendido entre 0-50 mg/L, obteniéndose un $R^2=0,9978$. Las muestras de la curva de calibrado se realizaron por duplicado.

Características cromáticas

Las coordenadas CIEL*a*b* se han determinado siguiendo la norma ISO 11664-4:2008²⁰. Los datos de transmitancia del espectro visible de las muestras (entre 380 nm y 830 nm), tomados con una resolución de 1 nm, se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 60 (Agilent,

California, USA)²¹ en cubetas de vidrio de 10 mm de paso de luz. La absorbancia a 470 nm se ha obtenido por conversión del dato de transmitancia a 470 nm del espectro visible. El parámetro ΔE_{00} se ha calculado siguiendo la norma ISO 11664-6:2014¹⁷. Las diferencias de color para el cálculo del parámetro CIEDE2000 fueron calculadas por comparación entre cada una de las muestras envejecidas y el aguardiente de columna sin envejecer.

Análisis estadísticos

El análisis de correlación de Pearson, los estudios de regresión simple y múltiple, el ANOVA y la prueba de rangos múltiples mediante la prueba de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher, se realizaron mediante el programa Statgraphics 18 (Statgraphics Technologies, Inc. Virginia, USA), otros parámetros estadísticos se realizaron en Microsoft Excel 2016 (Microsoft Corp., Redmond, WA, USA).

RESULTADOS

Comparativa del Índice de Folin-Ciocalteu y de otros parámetros analíticos en la determinación del contenido fenólico total en muestras de brandy

Como ya se ha indicado anteriormente, todos los parámetros medidos en las muestras envejecidas, los índices de fenoles (IFC e IPT), así como las características cromáticas, están relacionados con el contenido fenólico de las mismas y, por tanto, con el envejecimiento del brandy. Los valores medios de los resultados del IFC y de los demás parámetros de control medidos, obtenidos en las experiencias realizadas, junto a sus desviaciones estándares se recogen en la Tabla 2. Como se observa en las gráficas para la E1 de la Figura 1, la evolución del IFC, IPT, A470, a*, b*, L* y ΔE_{00} respecto al tiempo de envejecimiento es similar: todos ellos presentan una cinética de tipo hiperbólica que consta de una primera etapa, en la que tiene lugar un aumento del parámetro, debido a una mayor extracción de compuestos de la madera por parte del destilado, seguida de una segunda etapa, en la que el proceso de extracción de los compuestos fenólicos, y el aumento de los valores de las variables cromáticas, se lleva a cabo con menor velocidad (Figura 1), a excepción del parámetro L*, que se comporta de forma contraria al resto, siendo inversamente proporcional al enve-

jecimiento de la misma: a medida que un destilado envejece, su color va tornando hacia tonalidades más oscuras, perdiendo así luminosidad. En dichas figuras se muestra la evolución de los destilados diferenciándolos según el tipo de envinado que ha sufrido la bota. Como se puede observar, el comportamiento de las variables es distinto según el grado de envinado de la bota, como cabría de esperar, siendo más acusado para las botas sin envinar que para las botas envinadas.

Para estudiar cómo se relacionan las variables estudiadas con el IFC y cómo se relacionan entre ellas mismas, se ha procedido a realizar un estudio de correlación de variables utilizando los resultados obtenidos en la E1, al ser esta experiencia la más cercana a la práctica habitual llevada a cabo en el proceso de elaboración del Brandy de Jerez. En la Figura 2 se muestra la matriz de dispersión obtenida y en la Tabla 3 los datos de correlaciones momento-producto de Pearson entre cada par de variables. Los coeficientes de correlación de Pearson toman valores entre +1 y -1, siendo 1 la correlación directa perfecta y -1 la correlación inversa perfecta. Como puede observarse, el dato de correlación entre el IFC y las demás variables estudiadas es superior a 0,95 en todos los casos, salvo para la comparación con el parámetro a^* , que es 0,1597, siendo la correlación con el índice IPT la más elevada de todas, con un valor de 0,9958. Este hecho pone de manifiesto la elevada relación que existe entre ambos índices, y abre la puerta a la posibilidad de utilizar el IPT como parámetro control en los procesos de envejecimiento de los Brandyes de Jerez. Otras correlaciones elevadas entre las variables analizadas en este estudio son las que presentan los parámetros L^* y b^* con todos los otros parámetros, excepto nuevamente el parámetro a^* , con valores de coeficientes de correlación superiores a 0,98.

Para comparar de forma más exhaustiva los resultados obtenidos en esta experiencia entre los valores de los parámetros IFC y el IPT, se ha procedido a comparar los resultados de ambos parámetros por medio de un estudio de regresión lineal simple (Figura 3). El modelo presenta un coeficiente de correlación de 0,9890, lo que indica una relación relativamente fuerte entre ambas variables. El estadístico R^2 indica que el modelo ajustado explica el 98,90% de la variabilidad de los resultados en el parámetro IPT. La ecuación del modelo ajustado es $IPT = 9,18 + 1,10 \cdot IFC$, es decir, los valores del contenido fenólico, dados en mg/L de ácido gálico equivalente, de los destilados son ligeramente superior si se analizan mediante la medida directa de la absorbancia a 280 nm, que si se determinan mediante el método de Folin Ciocalteu.

Estudio del efecto del envinado en el contenido fenólico y las variables cromáticas del Brandy de Jerez

Para poder estudiar el efecto que el envinado de las botas, previo a la etapa de envejecimiento, pudiera tener sobre los valores de los parámetros estudiados se realizaron dos nuevas experiencias (Tabla 1) en las mismas condiciones que la E1, pero modificando los tiempos de envinado, así la E2 se ha llevado a cabo con botas envinadas durante 3 meses, y la E3 con botas sin envinar. Los destilados envejecidos se tomaron a los mismos tiempos que los de la E1. En la Tabla 2 se muestran los datos medios junto con las desviaciones estándares para cada parámetro y punto de muestreo.

La evolución de los parámetros analizados en función del tiempo de envejecimiento y del tipo de envinado se muestra en la Figura 1. Al igual que sucedía con los datos obtenidos en la E1, los parámetros analizados presentan una evolución de tipo hipérbolo, salvo para el parámetro L*.

Cuando se realiza el análisis de la varianza de un factor (ANOVA) a los datos de los parámetros analizados, tomando como factor el tiempo de envinado, para cada uno de los puntos de muestreo, se obtiene que no hay diferencias significativas en base a estos parámetros, entre los datos de los aguardientes procedentes de botas envinadas y de botas sin envinar, a excepción del parámetro IPT, el cual sí permite diferenciar entre las experiencias E1 y E3, y E2 y E3, aunque no entre la E1 y la E2. Este comportamiento se observa claramente en la Tabla 4, la cual muestra los resultados obtenidos al aplicar la prueba de rangos múltiples mediante la prueba LSD de Fisher, con un nivel de significación de 0,05, considerando como factor de agrupamiento el tiempo de envinado de la bota, para cada punto de muestreo. Para un parámetro y punto de muestreo dado, letras diferentes suponen diferencias estadísticamente significativas entre las experiencias. Como ya se ha indicado, para el caso del estudio de la varianza, el único parámetro que diferencia estadísticamente, para una probabilidad del 95%, las E1 y E2 de la E3 es el IPT, los demás parámetros medidos, incluyendo el IFC, no son capaces de diferenciarlas.

Los valores de los parámetros y su evolución muestran que, durante el primer uso de la bota (E3), esta cede una mayor cantidad de compuestos al destilado, cesión que se ve suavizada tras sus repetidos usos (E1 y E2).

Además, ponen de manifiesto que el proceso de envinado homogeneiza los destilados envejecidos: los valores de desviación estándar de los datos obtenidos en la E3 son mucho más elevados que los obtenidos en la E1 y la E2, esta es una de las razones por la que, estadísticamente, no es posible diferenciar las muestras según la experiencia, salvo en el caso del IPT, el cual es el único parámetro que sí permite diferenciar los destilados envejecidos procedentes de botas envinadas de los procedentes de botas no envinadas, en cada uno de los puntos de muestreo. El envinado de las botas antes de contener el aguardiente de columna, además de los beneficios que ya se conocen sobre las características organolépticas de los destilados envejecidos en ellas, también afecta a la propia variabilidad de su composición, siendo estos destilados más homogéneos que los que se envejecen en botas no envinadas.

Con objeto de estudiar cómo se relacionan las variables estudiadas con el IFC, y cómo se relacionan entre ellas mismas, en los tres estudios de forma global, se ha procedido a realizar un estudio de correlación de variables, similar al ya realizado en el apartado anterior para la E1. En la Figura 4 se muestra la matriz de dispersión, y en la Tabla 5 los datos de correlaciones momento-producto de Pearson entre cada par de variables. En esta figura se aprecia como aquellos parámetros relacionados con el contenido fenólico (IFC, IPT y A470) muestran una diferenciación entre las muestras de la E3 frente a las muestras de las E1 y la E2, siendo las representaciones en las que participa el IPT aquellas que muestran mejor diferenciación. En estas gráficas, se aprecia claramente como hay dos líneas de tendencia para la E3, una por cada una de las botas muestreadas, poniendo claramente en evidencia el efecto que cada una de las botas tiene sobre la composición del aguardiente en ellas envejecido. Los parámetros relacionados con el color (a^* , b^* , L^* y ΔE_{00}) no presentan esta diferenciación tan marcada, sobre todo cuando se comparan entre ellos. Los datos de correlación momento-producto Pearson entre el IFC y los otros parámetros muestran valores superiores a 0,92, a excepción nuevamente del parámetro a^* , siendo ahora la correlación con el parámetro b^* la que presenta un mayor valor (0,9518). La correlación del IFC con el IPT es de 0,9241.

Al igual que para la E1, también se ha procedido a comparar los resultados de los parámetros IFC e IPT por medio de la regresión lineal simple, tanto para las E2 y E3 (Figura 3) como para las tres de forma global (Figura 5). Para las E2 y E3, el modelo ajustado explica el 89,75% y el 85,72% de la va-

riabilidad en la variable IPT, y teniendo en cuenta todos los datos, la variabilidad en la variable IPT explicada es 86,20%. Se observa que los mejores resultados son los obtenidos para la E1, lo que nos indica que a medida que la bota va cediendo compuestos al destilado, ambos parámetros, IPT e IFC, presentan una evolución más similar.

Relación de los parámetros analizados con el tiempo de envejecimiento

Por último, se ha considerado interesante estudiar la relación que presentan los parámetros estudiados con el tiempo de envejecimiento de los destilados. Para ello se ha llevado a cabo un estudio de correlación entre todos los parámetros analíticos estudiados mediante regresiones lineales múltiples. Las condiciones del análisis realizado han sido selección paso a paso hacia atrás, es decir, el estudio se inicia con un modelo que involucra a todas las variables especificadas, en nuestro caso las 7 variables estudiadas, y va eliminando variables en base a la importancia de la misma, concretamente, elimina a la variable de menor importancia estadísticamente evaluada. El criterio de evaluación es P-valor = 0,05.

Los datos obtenidos en los 4 estudios realizados (E1, E2, E3 y todos los datos) se muestran en la Tabla 6. La E2 es en la que presenta un coeficiente de correlación menor en la regresión lineal múltiple planteada, aun teniendo este un valor de 84,39%. Como se puede observar en la Figura 6, los valores observados están en concordancia con los predichos en el modelo para los cuatro estudios realizados, siendo el parámetro IPT el componente de mayor peso en todas las regresiones planteadas, salvo en la E2. El IFC, por el contrario, aparece como parámetro en dos de las cuatro regresiones calculadas, la E1 y todas las experiencias, y con el peso menos elevado en una de ellas.

Los datos obtenidos a través de los análisis realizados muestran una estrecha relación entre los parámetros analíticos determinados y la vejez de los distintos aguardientes estudiados, manteniendo además una relación estadística significativa con los datos obtenidos según el método oficial propuesto por la OIV. Estos resultados hacen del IPT una buena alternativa al IFC. Todas las variables, en cada una de las 3 experiencias, han mostrado correlación entre sí, por lo que, en su conjunto, pueden construir un buen modelo para estimar la vejez de muestras de brandy a través de medidas sencillas y rápidas.

CONCLUSIONES

La determinación del contenido fenólico total en muestras de brandy a través del Índice de Polifenoles Totales ha resultado ser una alternativa válida y fiable al método oficial propuesto por la OIV (IFC). Esta metodología analítica es más rápida, económica, sencilla y no presenta tantas interferencias como el Índice de Folin-Ciocalteu, pudiéndose considerar una herramienta apropiada para el seguimiento del envejecimiento de brandies. Además, todos los parámetros analíticos determinados, en cada una de las 3 experiencias, han mostrado correlación entre sí, pudiendo constituir, en su conjunto, un buen modelo para su aplicación en el estudio del envejecimiento del Brandy de Jerez.

AGRADECIMIENTOS

A los autores les gustaría agradecer a la empresa Bodegas Fundador, S.L.U. y a la Universidad de Cádiz por la financiación de la *Tesis Industrial* titulada "Influencia de los tipos de Envinado de las Botas de Roble en las características organolépticas de los Brandies de Jerez" (TDI-8-18) concedida a la autora María Guerrero Chanivet. Asimismo, también nos gustaría agradecer a la Universidad de Cádiz por el contrato predoctoral FPU-UCA, concedido al autor Manuel J. Delgado González (2016-060/PU/EPIF-FPU-CT/CP).

BIBLIOGRAFÍA

1. CONSEJO REGULADOR DE LA INDICACIÓN GEOGRÁFICA PROTEGIDA 'BRANDY DE JEREZ'. "Expediente técnico de la IGP "Brandy de Jerez" del 16 de noviembre de 2016". (2016), 1-5. <https://www.brandydejerez.es/nuestra-filosofia/el-consejo-regulador>.
2. CONSEJERÍA DE AGRICULTURA, PESCA Y DESARROLLO RURAL. "Orden de 28 de junio de 2018, por la que se aprueba el expediente técnico de Indicación Geográfica Protegida 'Brandy de Jerez'". *Boletín Oficial de la Junta Andalucía* 127, (2018), 19-20.
3. SCHWARZ, M.; RODRÍGUEZ, M.C.; GUILLÉN, D.A.; BARROSO, C.G. "Analytical characterisation of a Brandy de Jerez during its ageing". *European Food Research and Technology* 232, (2011), 813-819.
4. SÁNCHEZ GUILLÉN, M.M.; SCHWARZ RODRÍGUEZ, M.; RODRÍGUEZ DODERO, M. C.; GARCÍA MORENO, M. V.; GUILLÉN SÁNCHEZ, D. A.; GARCÍA BARROSO, C. "Discriminant ability of phenolic compounds and short chain organic acids profiles in the determination of quality parameters of Brandy de Jerez". *Food Chemistry*. 286, (2019), 275-281.
5. RODRÍGUEZ DODERO, M.C.; GUILLÉN SÁNCHEZ, D. A.; RODRÍGUEZ, M. S.; BARROSO, C. G. "Phenolic Compounds and Furanic Derivatives in the Characterization and Quality Control of Brandy de Jerez". *J. Agric. Food Chem.* 58, (2010), 990-997.
6. PARLAMENTO EUROPEO; CONSEJO DE LA UNIÓN EUROPEA. "Reglamento (UE) 2019/787 del Parlamento Europeo y del Consejo de 17 de abril de 2019". *Diario Oficial de la Unión Europea*. L130(III), (2019), 17-27.
7. CANAS, S. "Phenolic Composition and Related Properties of Aged Wine Spirits: Influence of Barrel Characteristics. A Review". *Beverages* 3(4), (2017), 55/1-55/22.
8. HIDALGO TOGORES, J. "Capítulo XV. Crianza de vinos". *Tratado de Enología: volumen II*. Madrid, Ediciones Mundi-Prensa, (2018), 1083-1220.
9. OIV. "Method OIV-MA-AS2-10". *Compendium of International Methods of Analysis - OIV* (2009).
10. OIV. "Method OIV-MA-BS-19" *Compendium of International Methods of Analysis - OIV* (2010).

11. SINGLETON, V.L.; ROSSI, J. A. "Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents". *American Journal of Enology and Viticulture* 16, (1965), 144-58.
12. WAY, M.L.; JONES, J.E.; SWARTS, N.D.; DAMBERGS, R.G. "Phenolic Content of Apple Juice for Cider Making as Influenced by Common Pre-Fermentation Processes Using Two Analytical Methods". *Beverages* 5, (2019), 53/1-53/12.
13. MATAIX, E.; LUQUE DE CASTRO, M.D. "Simultaneous (or sequential) determination of the total polyphenol index (or I280) and density in wines by flow injection". *The Analyst* 126(2), (2001), 251-255.
14. DELGADO-GONZÁLEZ, M. J.; GARCÍA-MORENO, M. V.; SÁNCHEZ-GUILLÉN, M.M.; GARCÍA-BARROSO, C.; GUILLÉN-SÁNCHEZ, D.A. "Colour evolution kinetics study of spirits in their ageing process in wood casks". *Food Control* 107468 (2020).
15. OIV. "Method OIV-MA-AS2-11:2006". *Compendium of International Methods of Analysis - OIV* (2014).
16. CANAS, S.; CALDEIRA, I.; ANJOS, O.; BELCHIOR, A.P. "Phenolic profile and colour acquired by the wine spirit in the beginning of ageing: Alternative technology using micro-oxygenation vs traditional technology". *LWT* 111, (2019), 260-269.
17. ISO/CIE 11664-6. "Colorimetry. Part 6: CIEDE2000 Colour-difference formula". *Int. Organ. Stand.* (2014).
18. FUNDACIÓN OECCA. "IT 12 - Auditoría de Envinado de Vasijas". (2018). <https://www.sherry.wine/es/sherry-cask/certificacion>.
19. CONSEJO REGULADOR. "Especificación técnica de envinado de vasijas". (2017). <https://www.sherry.wine/es/sherry-cask/certificacion>.
20. ISO 11664-4. "Colorimetry. Part 4: CIE 1976 L*a*b* Colour space". *Int. Organ. Stand.* (2008).
21. DELGADO GONZÁLEZ, M.J.; CARMONA JIMÉNEZ, Y.; RODRÍGUEZ DODERO, M.C.; GARCÍA MORENO, M. V. "Color Space Mathematical Modeling Using Microsoft Excel". *Journal of Chemical Education* 95, (2018), 1885-1889.

TABLAS

Tabla 1: Condiciones de las experiencias realizadas.

(RA: Roble Americano (*Quercus alba*), AC: Aguardiente de columna).

EXPERIENCIA	CAPACIDAD BOTA (LITROS)	MADERA	TOSTADO	ENVINADO	TIEMPO DE ENVINADO (MESES)	TIPO DE DESTILADO
E1	500	RA	Medio	Vino Fino	60	AC 65% vol.
E2	500	RA	Medio	Vino Fino	3	AC 65% vol.
E3	500	RA	Medio	Sin envinar	0	AC 65% vol.

Tabla 2: Valores de IFC (mg/L ácido gálico), IPT (mg/L ácido gálico), A470, a*, b*, L* y ΔE_{00} en las Experimentias diseñadas durante su envejecimiento. (n.d.: No detectado).

Parámetro	SEMANAS DE ENVEJECIMIENTO						
	Inicial	4	7	9	14	20	27
<i>Experiencia E1</i>							
IFC	n.d.	53,82 ± 12,34	77,32 ± 15,11	92,96 ± 21,92	119,23 ± 30,15	163,55 ± 57,34	157,64 ± 35,36
IPT	4,85 ± 0,00	65,83 ± 17,56	96,86 ± 14,95	110,26 ± 24,52	146,13 ± 37,24	181,06 ± 51,21	188,63 ± 41,47
A470	n.d.	0,08 ± 0,04	0,12 ± 0,03	0,14 ± 0,05	0,18 ± 0,07	0,22 ± 0,09	0,22 ± 0,08
a*	-0,01 ± 0,00	-1,01 ± 0,11	-1,13 ± 0,15	-1,12 ± 0,27	-0,88 ± 0,75	-0,54 ± 1,19	-0,52 ± 1,09
b*	0,19 ± 0,00	10,97 ± 4,31	16,71 ± 3,32	18,90 ± 5,40	23,95 ± 7,19	27,94 ± 8,81	28,25 ± 7,53
L*	100,06 ± 0,00	97,43 ± 1,32	96,09 ± 1,09	95,53 ± 1,68	94,13 ± 2,39	92,90 ± 2,99	92,83 ± 2,59
ΔE_{00}	-	8,71 ± 2,85	12,19 ± 1,82	13,29 ± 2,78	15,67 ± 3,26	17,35 ± 3,67	17,52 ± 3,11
<i>Experiencia E2</i>							
IFC	n.d.	52,36 ± 6,17	83,41 ± 2,25	79,96 ± 20,12	91,32 ± 11,51	106,23 ± 17,68	112,32 ± 22,05
IPT	4,85 ± 0,00	79,10 ± 20,54	105,43 ± 22,08	107,01 ± 38,56	129,73 ± 44,91	147,91 ± 53,01	156,59 ± 56,45
A470	n.d.	0,05 ± 0,01	0,07 ± 0,00	0,06 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,08 ± 0,02	0,09 ± 0,02
a*	-0,01 ± 0,00	-1,06 ± 0,16	-1,25 ± 0,14	-1,22 ± 0,28	-1,40 ± 0,28	-1,52 ± 0,32	-1,58 ± 0,33
b*	0,19 ± 0,00	8,20 ± 0,90	10,26 ± 0,71	9,96 ± 2,18	11,62 ± 2,42	12,67 ± 3,05	13,31 ± 3,34
L*	100,06 ± 0,00	98,40 ± 0,11	97,92 ± 0,05	97,99 ± 0,40	97,62 ± 0,33	97,44 ± 0,56	97,28 ± 0,63
ΔE_{00}	-	6,91 ± 0,66	8,36 ± 0,49	8,13 ± 1,50	9,22 ± 1,55	9,86 ± 1,89	10,26 ± 2,02
<i>Experiencia E3</i>							
IFC	n.d.	109,73 ± 50,27	138,09 ± 56,31	174,05 ± 82,35	214,41 ± 84,53	268,46 ± 88,32	279,50 ± 98,42
IPT	4,85 ± 0,00	217,08 ± 18,95	260,66 ± 27,21	305,70 ± 39,77	373,33 ± 47,80	410,05 ± 49,48	429,04 ± 49,43
A470	n.d.	0,13 ± 0,10	0,17 ± 0,13	0,21 ± 0,16	0,28 ± 0,20	0,31 ± 0,22	0,33 ± 0,22
a*	-0,01 ± 0,00	-1,07 ± 0,26	-0,78 ± 0,75	-0,61 ± 1,64	0,16 ± 3,03	0,52 ± 3,75	0,78 ± 3,90
b*	0,19 ± 0,00	18,44 ± 11,71	22,70 ± 14,19	27,59 ± 17,25	33,95 ± 19,42	37,34 ± 19,42	38,26 ± 19,27
L*	100,06 ± 0,00	95,83 ± 3,08	94,70 ± 3,85	93,56 ± 4,90	91,73 ± 5,92	90,75 ± 6,26	90,32 ± 6,38
ΔE_{00}	-	12,63 ± 6,13	14,59 ± 6,65	16,60 ± 7,19	19,09 ± 7,02	20,34 ± 6,71	20,71 ± 6,59

Tabla 3: Coeficientes de correlación de Pearson (coeficientes producto-momento) entre cada par de variables para la E1.

	IFC	IPT	A470	a*	b*	L*	ΔE00
IFC							
IPT	0,9958 (14) 0,0000						
A470	0,9848 (14) 0,0000	0,9868 (14) 0,0000					
a*	0,1597 (14) 0,5854	0,1337 (14) 0,6486	0,2237 (14) 0,4419				
b*	0,9862 (14) 0,0000	0,9915 (14) 0,0000	0,9942 (14) 0,0000	0,1186 (14) 0,6863			
L*	-0,9808 (14) 0,0000	-0,9830 (14) 0,0000	-0,9995 (14) 0,0000	-0,2223 (14) 0,4450	-0,9936 (14) 0,0000		
ΔE00	0,9599 (14) 0,0000	0,9692 (14) 0,0000	0,9620 (14) 0,0000	-0,0471 (14) 0,8730	0,9849 (14) 0,0000	-0,9629 (14) 0,0000	

Tabla 4: Resultados del estudio de comparación múltiple de los resultados de los parámetros IFC (mg/L ácido gálico), IPT (mg/L ácido gálico), A470, a*, b*, L* y ΔE00 para cada punto de muestreo, según el tiempo de envinado de las botas, mediante la prueba de diferencia mínima significativa (LSD) de Fischer, para una probabilidad del 95%. (E1: envinado de 5 años; E2: envinado de 3 meses; E3: sin envinar).

		SEMANAS DE ENVEJECIMIENTO																	
		4			6			9			14			20			27		
		<i>Experiencias</i>																	
		E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3
IFC		a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
IPT		a	a	b	a	a	b	a	a	b	a	a	b	a	a	b	a	a	b
A470		a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
a*		a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
b*		a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
L*		a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
ΔE00		a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a

Tabla 5: Coeficientes de correlación de Pearson (coeficientes producto-momento) entre cada par de variables para las tres experiencias consideradas de forma global.

	IFC	IPT	A470	a*	b*	L*	ΔE00
IFC							
IPT	0,9241 (38) 0,0000						
A470	0,9390 (38) 0,0000	0,7911 (38) 0,0000					
a*	0,6538 (38) 0,0000	0,4631 (38) 0,0034	0,8007 (38) 0,0000				
b*	0,9518 (38) 0,0000	0,8236 (38) 0,0000	0,9924 (38) 0,0000	0,7217 (38) 0,0000			
L*	-0,9306 (38) 0,0000	-0,7762 (38) 0,0000	-0,9981 (38) 0,0000	-0,7811 (38) 0,0000	-0,9939 (38) 0,0000		
ΔE00	0,9286 (38) 0,0000	0,8154 (38) 0,0000	0,9496 (38) 0,0000	0,5768 (38) 0,0002	0,9792 (38) 0,0000	-0,9593 (38) 0,0000	

Tabla 6: Regresión lineal múltiple de los valores de IPT (mg/L ácido gálico), IFC (mg/L ácido gálico), A470, a*, b*, L* y ΔE_{00} frente al tiempo de envejecimiento en las Experiencias E1, E2 y E3, y global.

PARÁMETRO	ESTIMACIÓN	ERROR ESTÁNDAR	ESTADÍSTICO T	VALOR P
<i>Experiencia E1</i>				
Constante	-24,9211	7,46945	-3,33641	0,0103
IFC	-1,0882	0,42371	-2,56836	0,0332
IPT	4,4853	0,44474	10,0853	0,0000
A470	-1491,95	163,122	-9,14619	0,0000
ΔE_{00}	-7,85798	1,77093	-4,4372	0,0022
R-Cuadrado	98,81%			
<i>Experiencia E2</i>				
Constante	178379	55589,3	3,20888	0,0124
A470	-115992	43709,6	-2,65369	0,0291
b*	529,407	204,537	2,58832	0,0322
L*	-1783,7	555,905	-3,20864	0,0124
ΔE_{00}	-181,69	51,2692	-3,54384	0,0076
R-Cuadrado	84,39%			
<i>Experiencia E3</i>				
Constante	37359,3	5107,35	7,3148	0,0002
IPT	1,04933	0,0672242	15,6095	0,0000
a*	-219,901	27,1978	-8,08526	0,0001
b*	-53,0705	9,99919	-5,30748	0,0011
L*	-373,36	51,0223	-7,31758	0,0002
ΔE_{00}	-81,982	8,50781	-9,63608	0,0000
R-Cuadrado	98,72%			
<i>Todas las Experiencias</i>				
Constante	-12,2272	14,9478	-0,817995	0,4191
IFC	2,50687	0,384119	6,5263	0,0000
IPT	-0,676844	0,141473	-4,78425	0,0000
a*	-25,6936	6,09719	-4,214	0,0002
b*	-5,43436	1,61194	-3,37132	0,0019
R-Cuadrado	71,99%			

FIGURAS

Figura 1: Evolución en los destilados envejecidos de los parámetros IFC, IPT, A470, a*, b*, L* y ΔE_{00} durante los primeros 6 meses de envejecimiento en las Experiencias E1, E2 y E3 (Leyenda en la gráfica de IPT; GAE: Gallic Acid Equivalent).

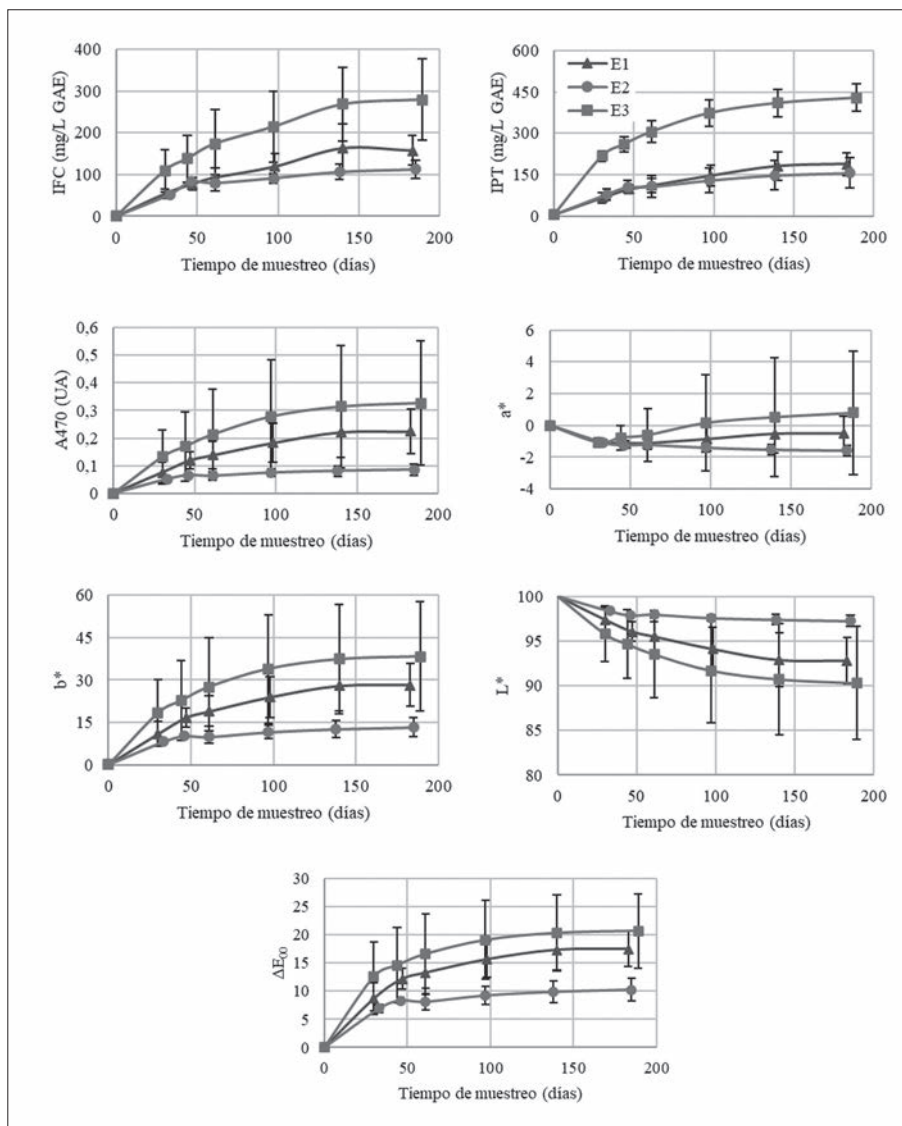


Figura 2: Matriz de correlación entre las variables estudiadas en la E1.

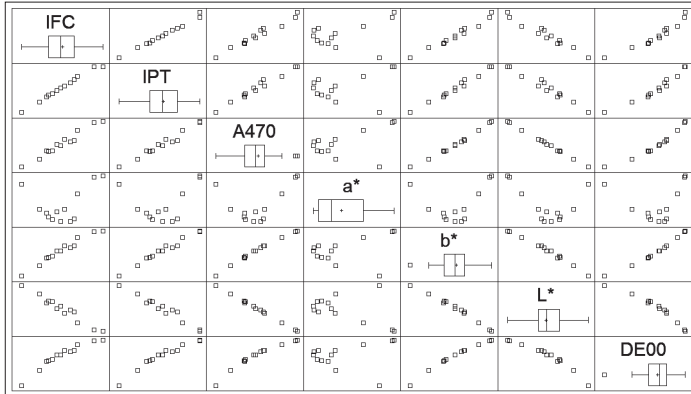


Figura 3: Regresión Simple IFC vs IPT para las tres experiencias realizadas.

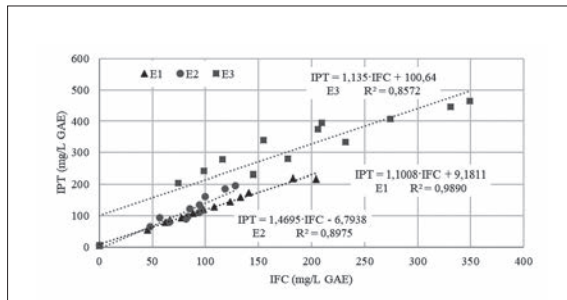


Figura 4: Matriz de correlación entre las variables estudiadas en las tres experiencias estudiadas de forma global (Puntos grises: E3, puntos negros: E1 y E2).

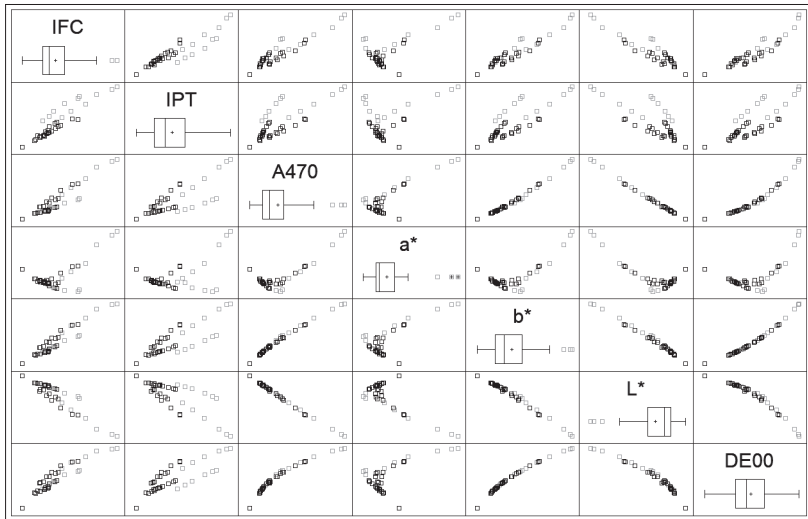


Figura 5: Regresión Simple IFC vs IPT para las tres experiencias de forma global.

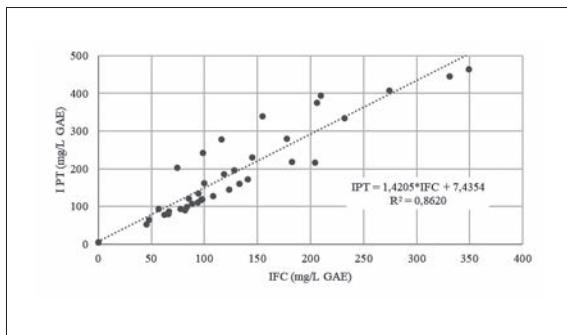


Figura 6: Valores observados vs Valores predichos por el ajuste de la RLM planteados en las Experiencias E1, E2 y E3 y de forma global (Global) frente al tiempo de envejecimiento.

