



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Facultat d'Enologia

Grau d'Enologia

Treball de Fi de Grau

**CARACTERITZACIÓ ENOLÒGICA I SENSORIAL DEL
SAGNAT I EL PREMSAT EN UN VI DE CARINYENA
ELABORAT PER MACERACIÓ CARBÒNICA**

Jaume Sancho Argilaga

Tutora: Laura Aceña Muñoz

Tarragona, 18 de juny de 2025

Índex

Resum.....	1
Abstract	2
1. Introducció	3
1.1. Maceració carbònica	3
1.2. Fenòmens bioquímics durant la maceració carbònica	4
1.3. Característiques generals dels vins amb maceració carbònica	7
1.4. Objectius del Treball de Fi de Grau	8
2. Materials i mètodes.....	9
2.1. Característiques del raïm utilitzat per a l'estudi.....	9
2.2. Procés de vinificació	9
2.3. Anàlisi dels paràmetres fisicoquímics	13
2.4. Anàlisi de la fracció volàtil.....	14
2.5. Anàlisi sensorial	16
2.6. Tractament estadístic de les dades.....	18
3. Resultats i discussió.....	19
3.1. Maceració carbònica i fermentacions	19
3.2. Paràmetres analítics fisicoquímics	21
3.3. Compostos volàtils.....	29
3.4. Perfil organolèptic.....	37
4. Conclusions	42
5. Agraïments	44
6. Bibliografia:.....	45
7. Annexos:.....	48
7.1. Recopilació climàtica de l'any 2024. Dades de l'estació meteorològica de Masroig i diagrama ombrotèrmic.....	48
7.2. Taules d'organització: nomenament de les copes per cada posició i sèrie en la prova triangular i quadrats llatins de Williams per la prova descriptiva.	49
7.3. Taula de la llei binomial emprada pel tractament de dades de la prova triangular.	50

Resum

Al llarg de la història de la vinificació s'ha desenvolupat una gran diversitat de tècniques d'elaboració. El progrés científic ha permès comprendre millor la complexitat dels processos físics, químics i microbiològics implicats. Cada tècnica utilitzada, juntament amb els diversos factors que hi poden influir, pot donar lloc a vins amb característiques molt diferenciades. Una d'aquestes tècniques és la maceració carbònica, que implica la fermentació de raïm sencer en un ambient ric en diòxid de carboni, afavorint processos metabòlics intracel·lulars que donen lloc a vins amb un perfil molt diferent.

Aquest estudi té com a objectiu analitzar les diferències qualitatives entre les dues fraccions obtingudes d'un vi de Carinyena elaborat per maceració carbònica: el sagnat (S100) i el premsat (P100), així com dos cupatges intermedis 75% premsat/25% sagnat i 50% premsat/50% sagnat (75-25 i 50-50, respectivament).

Els resultats reflecteixen que la mostra P100, seguida de la 75-25, presenta els valors més favorables: acidesa total elevada, pH baix, composició fenòlica més estable, major concentració de compostos volàtils aromàtics i un perfil sensorial de més qualitat segons el panell de tast. En canvi, la mostra S100 presenta uns resultats més desfavorables en pràcticament tots els paràmetres avaluats.

Tot i que els resultats confirmen una superioritat qualitativa en la fracció del premsat i, per tant, posicionen aquesta mostra (P100) com la de millor perfil qualitatiu, caldrà continuar investigant en futures collites per confirmar aquesta tendència. De la mateixa manera, es planteja continuar explorant el potencial fenòlic i d'envelliment d'aquesta varietat en elaboracions amb maceració carbònica.

Paraules clau: maceració carbònica, Carinyena, raïm sencer, caracterització, GC-MS, aroma, sensorial

Abstract

Throughout the history of vinification, multiple winemaking techniques have been developed. The recent scientific progress has allowed us to better comprehend the complexity of the physical, chemical and microbiological processes involved. Each employed technique, together with the multiple factors that can influence the process, can result in wines with clearly differentiated characteristics. One of these techniques is carbonic maceration. This technique implies the fermentation of whole grape clusters in a carbon-dioxide-rich environment. Carbonic maceration favours intracellular metabolic processes that result in wines with heavily differentiated profiles.

This study aims to analyse the qualitative differences between the two samples obtained from a Carignane wine. This wine has been elaborated following the carbonic maceration process: the bleeding (S100) and the pressing (P100) together with two intermediate blendings. The first one: 75% pressing 25% bleeding and the second one: pressing 50% and bleeding 50% (75-25 and 50-50).

Results show that sample P100, followed by the 75-25 one, exhibits the most favorable values. These results are: an elevated total acidity, a low pH, a more stable phenolic composition, a greater concentration of aromatic volatile-compounds, and a better quality sensorial-profile according to the tasting panel. By contrast, sample S100 shows worst results in practically all the evaluated parameters.

The obtained results confirm a qualitative superiority in the pressing sample. Therefore, the study positions sample (P100) as the one with the best qualitative profile. However, further investigation in future crops is necessary to confirm this trend. Similarly, the study proposes further investigation of the phenolic and aging potential of this carbonic-maceration-elaborated variety.

Key word: carbonic maceration, Carignane, whole grape clusters, characterization, GS-MS, scent, sensorial

1. Introducció

1.1. Maceració carbònica

La tècnica de la maceració carbònica (MC) consisteix en la vinificació de raïm sencer, en perfecte estat sanitari, en un ambient estrictament anaeròbic i a una temperatura específica, controlada i constant. Aquest procés provoca una fermentació enzimàtica intracel·lular prèvia a la fermentació alcohòlica, donant lloc a vins amb característiques aromàtiques i sensorials diferenciades respecte als vins elaborats amb mètodes tradicionals [1].

Els orígens d'aquesta tècnica es troben a la regió de Beaujolais, al sud-est de França, durant la primera meitat del segle XX [2], encara que la maceració carbònica ja es produïa de manera espontània en el raïm durant el seu transport o guarda abans de vinificar. Les primeres referències es remunten a l'any 1872, gràcies als estudis de Louis Pasteur sobre la fermentació i el comportament dels llevats en condicions anaeròbiques [3, 4], tot i que ell no va treballar directament amb aquesta tècnica. Les seves investigacions, però, van ser claus per comprendre els fonaments microbiològics que la sustenten i a la vegada, els fenòmens que es produeixen.

Posteriorment, l'enòleg francès Michel Flénzy, vinculat a l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) i a l'École Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier, va esdevenir una figura clau en el desenvolupament de la maceració carbònica. Va descriure detalladament el procés i va estudiar els fenòmens bioquímics que es produeixen dins dels grans de raïm en absència d'oxigen. Els seus estudis van demostrar que aquest mètode genera vins més frescos i afruitats, la qual cosa va contribuir a l'èxit del moviment Beaujolais Nouveau.

Tradicionalment, la maceració carbònica s'ha utilitzat per elaborar vins negres joves a partir de la varietat Gamay [5], buscant un producte de consum ràpid, un "vi jove de l'any". Durant les dècades dels anys 50 i 60 del segle passat, el comerciant de vins Georges Dubœuf va impulsar comercialment aquest producte, presentant-lo com un vi lleuger, fresc i afruitat [6]. Amb la difusió i popularització del mètode, la tècnica va arribar a altres països, com ara Espanya, especialment a les regions del nord i nord-est com La Rioja, Navarra i, posteriorment, Catalunya i Ribera del Duero, entre els anys 1960-1970 [7]. Sobre els anys 80, la maceració carbònica es va començar a estendre a la comarca del Priorat, on alguns elaboradors buscaven vins que expressessin el caràcter més afruitat de varietats típiques de la zona com la Garnatxa negra i la Carinyena. Amb el temps, la tècnica s'ha anat perfeccionant gràcies a l'experiència dels elaboradors i els avanços tecnològics del sector vitivinícola.

1.2. Fenòmens bioquímics durant la maceració carbònica

La maceració carbònica implica la fermentació intracel·lular dels grans de raïm sencers en un medi ric en diòxid de carboni (CO_2) i lliure d'oxigen (O_2). Aquestes condicions anaeròbiques afavoreixen rutes metabòliques específiques i transformacions dels substrats, diferents de les que lloc durant la fermentació amb maceració tradicional (Figura 1).

Quan el raïm s'introdueix en un dipòsit saturat de CO_2 , aquest gas és parcialment absorbit pels grans de raïm durant les primeres hores i, alhora, es genera/desprèn internament com a resultat dels processos bioquímics que succeeixen dins dels grans de raïm. La temperatura juga un paper clau, ja que, a mesura que augmenta, disminueix la capacitat d'absorció del CO_2 per part dels grans de raïm, però s'incrementa la seva difusió cap a l'exterior. A més, per iniciar l'anaerobiosi de manera efectiva, cal reduir l' O_2 ambiental fins a valors inferiors al 10%. Aquesta condició, combinada amb una temperatura adequada, desencadena la fermentació intracel·lular. Per tant, mentre que el nivell d'anaerobiosi és el factor primordial per la producció d'etanol durant el metabolisme anaeròbic, la temperatura és el factor limitant del catabolisme del malat [8].

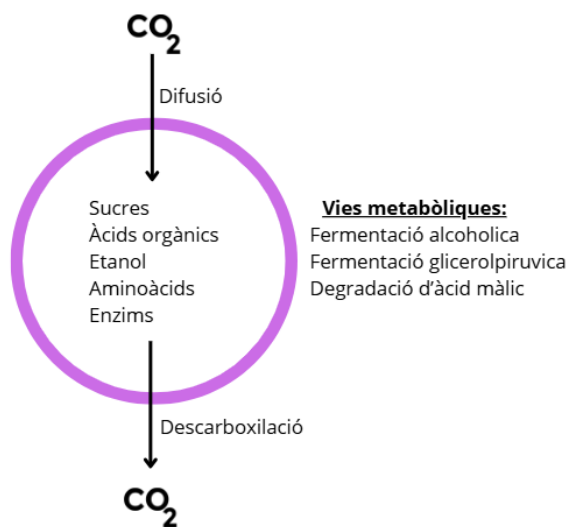


Figura 1: Principals rutes metabòliques i molècules que interactuen durant el procés de la maceració carbònica.

Durant la fase de maceració carbònica, especialment a la part superior del dipòsit (on es troben els grans de raïm sencers envoltats per una atmosfera de gas carbònic), es genera una petita quantitat d'etanol a l'interior del gra de raïm. Aquesta formació d'etanol es deu principalment a la degradació de l'àcid màlic mitjançant l'enzim malat deshidrogenasa, dins de les cèl·lules del raïm. Aquest procés implica una descarboxilació que condueix a la formació d'àcid pirúvic, el qual es transforma en etanol i, posteriorment, en etanol per l'acció de l'enzim alcohol deshidrogenasa

(Figura 2). Aquest mecanisme fa que hi hagi un petit augment del grau alcohòlic sense un consum elevat de sucres. A més, els descriptors aromàtics dels vins amb MC estan estretament vinculats a la formació intensificada d'èsters durant aquest procés [9]. La síntesi d'aquestes molècules volàtils aromàtiques es veu afavorida per les interrelacions que es produeixen en condicions anaeròbiques. L'àcid màlic, sintetitzat a partir del CO₂ ambiental i el piruvat (Figura 2), gràcies a diferents rutes metabòliques, es transforma en diferents substrats com els àcids succínic, fumàric, aspàrtic, xiquímic i en aminoàcids. A més, altres enzims rellevants a nivell metabòlic, com ara l'aspartasa, la succínic deshidrogenasa i la fumarat-reductasa, intervenen en la síntesi de diversos compostos intermedis [8].

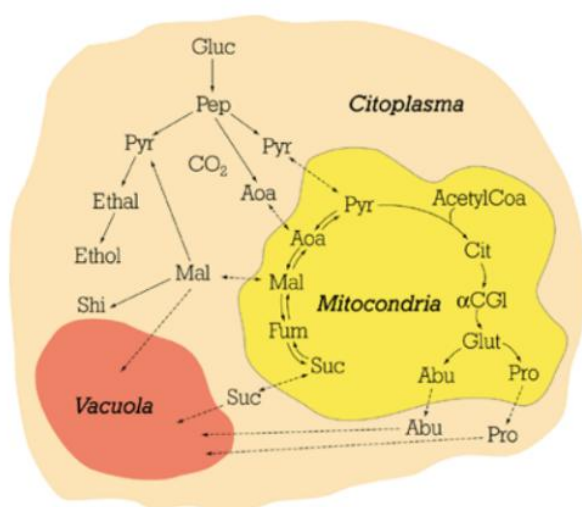


Figura 2: Metabolisme anaeròbic dins de la cèl·lula del raïm [10].

Aquests productes que provenen del catabolisme de l'àcid màlic poden reaccionar tant amb l'etanol endogen (format a partir de la mateixa degradació de l'àcid màlic dins del gra) com amb l'etanol exogen, procedent de la fase líquida en fermentació, que es difon dins del gra i, juntament amb altres substrats com els aminoàcids, donar lloc a la formació dels èsters volàtils responsables dels aromes característics dels vins elaborats mitjançant MC (Figures 3-4).

Durant la MC, alguns cations minerals que no intervenen en processos metabòlics actius es difonen de manera passiva cap al medi líquid [8], observant-se un alliberament de potassi que provoca un augment del pH [9]. També s'observa un lleuger increment del metanol a causa de la hidròlisi de les pectines presents en la pell del raïm. A la vegada, l'activitat enzimàtica interna provoca un augment dels aminoàcids lliures per l'activitat proteolítica [8]. A més, diversos metabòlits presents inicialment en els grans (àcids orgànics, àcids grassos) que són parcialment degradats durant l'anaerobiosi es difonen al medi extern (medi líquid).

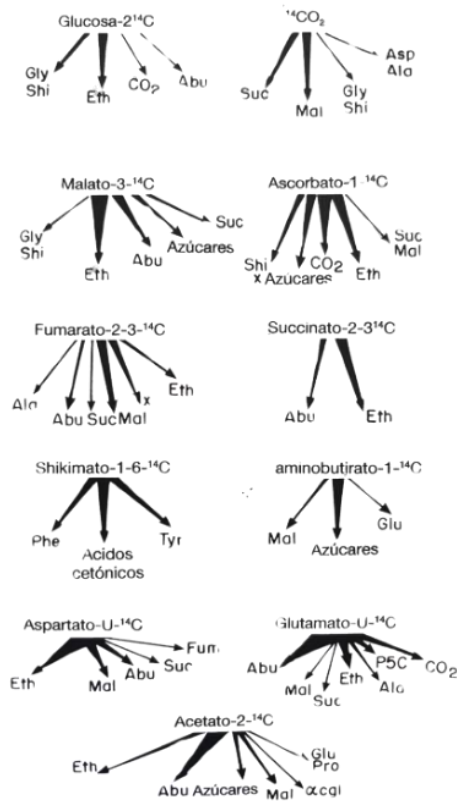


Figura 3: Interrelació entre substrats durant el metabolisme anaeròbic [8].

Abu= a.gamma aminobutíric; Ala = alanina; Aps = a.aspartic; acgl = a. Cetoglutàric; Eth = etanol; Fum = a. Fumaric; Glu = a. Glumatic; Gly = glicocol·la; Mal = a.màlic; Phe = fenilalanina; P-5-C = pirrolidona-5-carboxilic; Pro = prolina; Shi = àcid xiquímic; suc= a. Succinc; Tyr = tirosina

Amb relació als compostos fenòlics, la seva difusió és limitada, ja que els grans de raïm encara es mantenen intactes, però aquests compostos passen de la pell a la polpa del fruit per difusió a mesura que augmenta la concentració d'etanol dins del gra i per l'efecte de la temperatura, principalment. Eventualment, també migren cap al medi líquid.

En aquest estil de vinificacions, el raïm i el most està en contacte amb parts vegetals, com la rapa, que contenen àcids grassos de cadena curta (com l'àcid linoleic i linolènic). Aquests àcids poden cedir-se al most i convertir-se en compostos C6 (hexanal i hexanol), aportant aromes vegetals i desagradables en concentracions elevades.

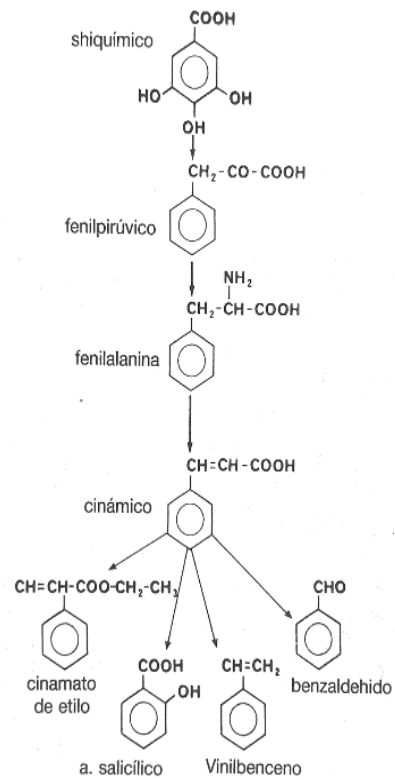


Figura 4: Àcid xiquímic possible precursor dels compostos aromàtics [8].

En el medi líquid, els grans de raïm submergits també presenten una activitat metabòlica en condicions anaeròbiques. Tanmateix, la intensitat d'aquest metabolisme és considerablement menor en comparació amb la que es produeix en l'atmosfera gasosa (part superior del dipòsit). Aquesta reducció s'explica pels intensos intercanvis de substàncies, que són més actius en la fase líquida, entre els grans de raïm i el medi que els envolta. A més, en una solució amb 6% o més d'etanol (com és el cas del medi líquid), el procés anaeròbic dins del gra pot reduir-se fins a un 90% [8].

L'atmosfera anaeròbica que es genera durant la MC afavoreix inicialment el creixement dels llevats, creant un medi enriquit en nutrients essencials per al desenvolupament microbià. En aquest context, l'evolució del nitrogen fàcilment assimilable té efectes positius sobre el creixement dels llevats, ja que promou la degradació de molècules de gran mida que, d'altra manera, no serien assimilables [8]. A la vegada, aquestes condicions també resulten favorables per al desenvolupament de bacteris làctics. Tot i que aquesta presència pot facilitar la posterior fermentació malolàctica, també comporta el risc de patir alteracions que poden afectar negativament el perfil sensorial del vi final. Per minimitzar aquests riscos, és fonamental controlar la concentració d'oxigen durant les primeres etapes del procés i assegurar que els llevats compleixin la fermentació alcohòlica consumint tots els sucres disponibles.

1.3. Característiques generals dels vins amb maceració carbònica

És fonamental analitzar com aquest procés d'elaboració impacta al perfil sensorial del vi. En els darrers anys, aquest tipus de vins s'han associat amb productes de colors intensos, un potencial aromàtic elevat amb notes de fruita i flors, i amb un pas per boca lleuger i sedós. Aquesta percepció prové directament de les peculiaritats del procés d'elaboració [11]. Però, també cal considerar el paper que hi juga la varietat utilitzada i les condicions de l'anyada (cultiu, clima, etc.).

La Carinyena, també coneguda com a Samsó, és una varietat de raïm negre conreada a diverses zones del món. A la península Ibèrica és especialment present a la Denominació d'Origen (D.O.) Cariñena i a la D.O. Calificada (D.O.Ca.) Rioja, i en el territori català es troba principalment a les D.O. Montsant, Tarragona i Denominació d'Origen Qualificada (D.O.Q) Priorat.

Aquesta varietat es caracteritza per produït raïms compactes i de mida gran, donant alts rendiments de collita. També és una varietat tardana amb una composició fenòlica important, tret que caracteritza els seus vins amb color molt intens i tanins marcats, amb bona acidesa i un grau alcohòlic elevat. Encara que pot arribar a donar vins més aigualits i suaus en condicions d'excés d'aigua per la planta. Aromàticament, dona certa tonalitat de fruita madura combinada amb notes

especiades. Pot resultar ser una varietat complexa de gestionar si no es coneixen bé les seves particularitats i les condicions més adients de cultiu i estat òptim de maduració [12, 13]. La Carinyena s'ha adaptat molt bé al clima càlid i sec del Mediterrani, on la humitat ambiental pot compensar parcialment la baixa pluviometria. Tanmateix, el seu comportament anisohídric, és a dir, amb un control limitat sobre l'obertura i tancament estomàtic, fa que en episodis de sequera o estrès hídric greu, la planta pateixi considerablement, afectant la qualitat final del raïm.

Tot i que, per les seves característiques sembla una varietat especialment indicada per a vins amb potencial d'envelliment, la Carinyena també pot adaptar-se molt bé a vinificacions mitjançant MC. Si s'ha conreat sota condicions hídriques controlades i s'ha portat un treball adient durant tot el cicle de la planta, pot oferir un raïm ideal per aquest estil. En aquestes condicions s'obtenen vins afruitats, frescos, amb un color viu i una complexitat aromàtica afegida gràcies a les notes pròpies de la varietat.

1.4. Objectius del Treball de Fi de Grau

L'objectiu principal d'aquest estudi és avaluar les diferències entre les dues fraccions clàssiques d'un vi elaborat mitjançant maceració carbònica (MC) amb la varietat Carinyena: el sagnat i el premsat. L'estudi pretén determinar si, en separar les dues fraccions, s'obté un vi de major qualitat i un de menor, o si, en combinar-los parcialment o totalment, s'obté un producte que optimitzi el rendiment sense comprometre la qualitat del producte final. Paral·lelament, també es busca aprofundir en el comportament de la varietat Carinyena sota aquest estil de vinificació, amb la finalitat de valorar la seva adaptabilitat i potencial en aquestes elaboracions o similars.

Per assolir aquests objectius, es treballarà amb el vi elaborat durant la verema 2024, obtenint quatre mostres diferenciades. Per una banda, les dues fraccions pures (sagnat 100% i premsat 100%) i a la vegada dues combinacions o cupatges entre elles (75% premsat/25% sagnat i 50% premsat/50% sagnat). Així es podrà veure si els cupatges presenten característiques úniques i equilibrades.

Totes aquestes mostres s'analitzaran per determinar els seus paràmetres fisicoquímics enològics (grau alcohòlic, pH, acidesa total, acidesa volàtil, índex de polifenols totals, tanins, antocians i color). Mitjançant la cromatografia de gasos amb espectrometria de masses es determinaran els seus perfils volàtils aromàtics, i finalment es farà una anàlisi sensorial amb un panell de tast.

Amb el conjunt d'aquestes dades, es pretén extreure conclusions sòlides i aplicables sobre l'estratègia més adient per a la vinificació en MC amb aquesta varietat, buscant l'equilibri entre el rendiment i la qualitat.

2. Materials i mètodes

2.1. Característiques del raïm utilitzat per a l'estudi

El raïm de la varietat Carinyena emprada per aquest estudi prové de finques situades al terme municipal del Masroig (Tarragona), dins de la D.O. Montsant. Les vinyes estan plantades en vas, tenen més de 25 anys d'edat i, majoritàriament, disposen de sistemes de reg de suport. Tanmateix, durant les campanyes de 2023 i 2024 (campanya on es realitza l'estudi) no es va poder aplicar aquest reg a causa de l'estat crític del pantà dels Guiamets, principal font d'abastiment d'aigua per la zona [14]. El sòl es caracteritza per la predominança de l'argila, fet que proporciona una bona estructura, retenció de l'aigua i nutrients, aspecte que es veu reflectit sovint en la qualitat dels vins obtinguts.

Pel que fa al clima, la zona presenta un règim mediterrani amb una lleu influència continental, caracteritzada per hiverns frescos i estius calorosos. La pluviometria anual habitual se situa entre els 300 i 400 mm, però durant els anys 2021-2023, s'han registrat episodis d'onades de calor i una precipitació notablement inferior (entorn dels 200 mm anuals) [15]. Tot i que el final de l'any 2024 va venir acompanyat de pluges i un bon inici pel que fa a la pluviometria (es pot veure en l'annex 1), és vènia d'un impacte molt gran per la sequera reflectit en les plantes. En anys dins de la normalitat, les condicions de la zona permeten una maduració òptima del raïm i afavoreixen que la Carinyena expressi tot el seu potencial com a varietat vinificable.

Per tal de garantir la millor qualitat del raïm destinat a l'elaboració del vi, es van realitzar controls de maduració tant visuals com analítics durant les setmanes prèvies a la verema. L'anàlisi visual es va centrar en diversos indicadors físics i sensorials com el color, l'elasticitat, l'astringència, l'aroma, l'acidesa, l'estat de les llavors i la sanitat del fruit. Paral·lelament, al laboratori es van determinar l'acidesa total en g/l d'àcid tartàric (ATT), el pH i el grau alcohòlic probable (GAP), amb l'objectiu de determinar el moment òptim de collita.

2.2. Procés de vinificació

Entrada del raïm

L'11/09/2024 va tenir lloc l'entrada al celler de tot el raïm de la varietat Carinyena destinat a l'elaboració de MC. Aquest raïm, prèviament seleccionat, es va començar a veremar manualment a primera hora del matí per garantir una recepció escalonada i amb el màxim de qualitat possible. El fruit va arribar en un estat sanitari excel·lent. En total es van collir 18.890 kg de raïm, transportats en remolcs d'aproximadament 2.000 kg. A la seva arribada, cada remolc es va pesar i

se'n va analitzar el grau alcohòlic probable mitjançant 3 burxades en punts diferents, emprant un refractòmetre digital.

Per tal de preservar la integritat dels grans de raïm, un operari es va ocupar d'abocar lentament el fruit a la tremuja, controlant d'aquesta manera l'alimentació de la cinta transportadora. A la boca del dipòsit, un segon operari es va ocupar de retirar les restes vegetals o raïm amb defectes i va aplicar de manera gradual metabisulfit potàssic a una dosi de 5 g/hl. D'aquesta manera es va reduir la possibilitat d'un inici de fermentació durant l'entrada i per conseqüència, alteracions microbiològiques.

El dipòsit de fermentació utilitzat per a l'estudi era d'acer inoxidable, cilíndric i en disposició horitzontal, configuració que permet una millor distribució del pes del raïm i disminueix l'aixafament excessiu del fruit, a diferència d'un dipòsit vertical. Prèviament a l'encubat del dipòsit, aquest es va saturar amb CO₂ procedent d'altres dipòsits en fermentació mitjançant un sistema de conductes.

Un cop finalitzada la carrega, es van dur a terme anàlisis bàsiques (Taula 1), per determinar l'estat inicial del producte i avaluar possibles correccions. Cal destacar, la dificultat de prendre mostres homogènies en aquest tipus de vinificacions, ja que una gran proporció de matèria prima (raïm) del dipòsit es troba en forma sòlida.

Taula 1: Anàlisis bàsiques d'entrada de most al celler.

Densitat	Temperatura (C°)	Grau probable	pH	NFA (mg/l)	ATT (g/l)
1.112 g/l	23	13,9%	3,42	128	5,8

NFA: Nitrogen fàcilment assimilable.

ATT: Acidesa total expressada en g/l d'àcid tartàric.

Després d'avaluar les dades analítiques, es va procedir a la inoculació de llevat comercial Uvaferm VN (Lallemand) i, posteriorment es va afegir nitrogen en forma d'Actimax Natura (Agrovin). Finalment, es va ajustar la temperatura del dipòsit a 28 °C mitjançant la camisa de refrigeració del dipòsit.

Maceració carbònica

La primera etapa, anomenada maceració carbònica, va tenir una durada de 10 dies. Durant aquest període es va realitzar un control diari de la densitat i temperatura, mantenint aquesta última entorn dels 28 °C per afavorir els intercanvis amb el CO₂ i iniciar els processos bioquímics interns del gra de raïm.

Deu dies després de l'inici del procés, es va procedir a descobrir el dipòsit. Primer es va separar la fracció líquida (considerada de menor qualitat) i seguidament la fracció sòlida es va descarregar en un vi-sense-fi mitjançant un sistema mecànic automatitzat del dipòsit. La tasca d'aquest vi-sense-fi va ser transportar el raïm fins a la premsa neumàtica. En la mostra obtinguda del premsat es van separar els dos últims cicles de la premsa, ja que es van considerar de menor qualitat.

Ambdues fraccions sagnat (S) i premsat (P), es van col·locar al laboratori del celler en dipòsits de plàstic de grau alimentari diferents d'una capacitat de 20 L, amb l'objectiu de garantir una fermentació controlada i aïllada.

Fermentació

En la segona etapa, la de fermentació, es va portar un control diari de densitats i temperatures en el cas de les dues fraccions. Al final d'aquesta, es van afegir escorces de llevat en forma d'Actimax Corcell (Agrovin) per afavorir el final de fermentació, ja que els vins presentaven una graduació alcohòlica elevada. Els últims dies de fermentació es va seguir el descens del sucre mitjançant analítica de substàncies reductores i es tastaven les mostres periòdicament. Un cop acabada la fermentació alcohòlica (FAL), es va iniciar espontàniament la fermentació malolàctica (FML). La FML es va seguir amb cromatografia de paper, fins que es va veure que estava completada. Aquesta segona etapa on es va dur a terme gran part de la fermentació alcohòlica i la fermentació malolàctica va tenir una durada de 15 dies en el cas del sagnat i 21 dies en el cas del premsat.

Embotellat i fraccionament

Un cop completada la fermentació malolàctica es van enviar les mostres a analitzar a un laboratori extern al celler. Aquest laboratori, el VITEC (Centre Tecnològic del Vi), és un centre certificat ubicat al municipi de Falset (Tarragona) [16].

Quan es van saber els resultats de les mostres, es va realitzar un trasbals previ a l'embotellat, i al mateix moment es van sulfitar amb Sulphur 18 (Agrovin) amb l'objectiu d'assolir una dosi de 30 mg/l d'anhídrid sulfurós (SO_2) lliure, seguint el protocol establert pel celler on es va elaborar el vi. Finalment, es van embotellar les dues fraccions principals i a la vegada, es van elaborar les dues mostres addicionals amb finalitats comparatives, donant com a resultat un total de quatre mostres embotellades destinades a l'estudi.

A la Figura 5 es mostra de manera esquemàtica el disseny experimental seguit al llarg d'aquest apartat. Un cop el raïm es va encubar al dipòsit en un ambient ric en diòxid de carboni, es va iniciar la primera fase del procés fermentatiu, corresponent a la maceració carbònica (MC). Finalitzada aquesta etapa, es va realitzar el descubat, moment en què se separen les dues fraccions del vi (sagnat i premsat). Després en la segona fase de fermentació, es va dur a terme la fermentació alcohòlica i posteriorment la fermentació malolàctica de cada fracció. Finalment, es va procedir a l'embotellat, donant lloc a les quatre mostres d'estudi.

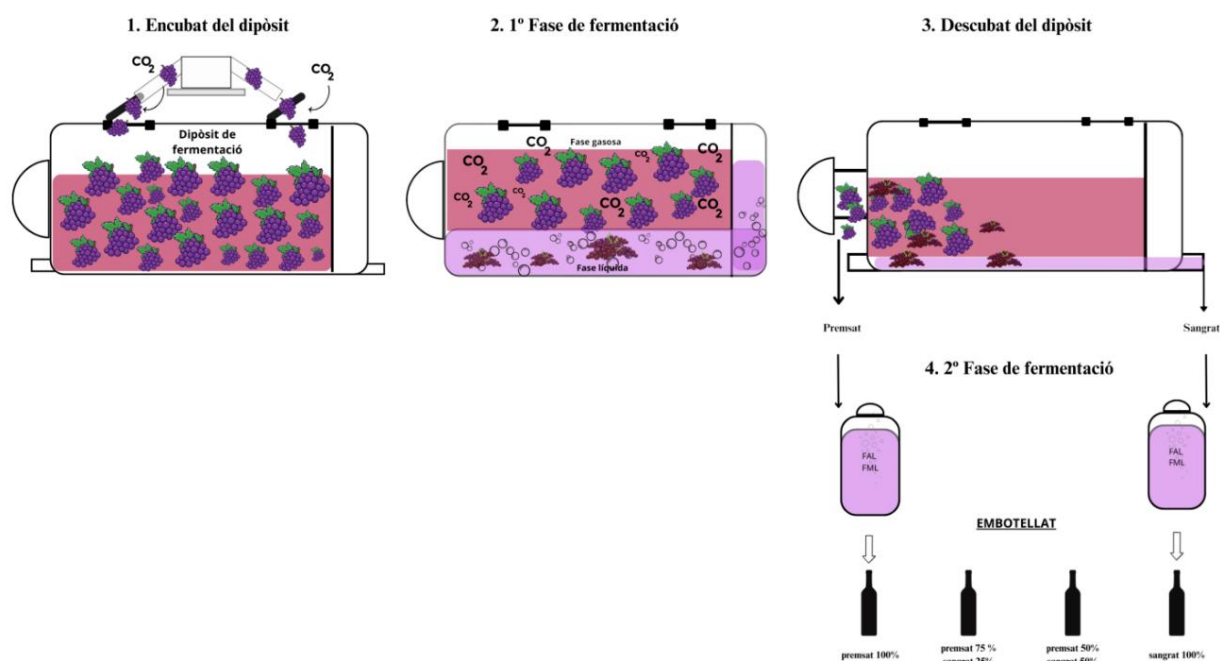


Figura 5: Diagrama del procés experimental del vi maceració carbònica de carinyena.

A la Taula 2 es presenta la identificació de les quatre mostres un cop embotellades, especificant el percentatge que contenen de cada fracció (sagnat i premsat), així com la nomenclatura que s'utilitzarà al llarg de tot l'estudi.

Taula 2: Recopilació i identificació de les mostres d'estudi.

	Percentatge de premsat (%)	Percentatge de sagnat (%)
P100	100	0
75-25	75	25
50-50	50	50
S100	0	100

Les mostres van ser emmagatzemades en una cambra frigorífica a 14 °C per tal de preservar-ne l'estabilitat i assegurar unes condicions de conservació controlades i uniformes fins al moment de dur a terme les anàlisis fisicoquímiques, cromatogràfiques i sensorials.

2.3. Anàlisi dels paràmetres fisicoquímics

L'anàlisi del raïm un cop entrat al celler, així com del seguiment del most abans i després de la separació en dues fraccions, es van dur a terme a les instal·lacions del mateix celler, mitjançant controls diaris i periòdics.

Com es pot veure a la Taula 3, paràmetres com l'acidesa total, el nitrogen fàcilment assimilable (NFA), les substàncies reductores i el seguiment de la fermentació malolàctica (FML) es van determinar amb els mètodes rutinaris proporcionats per l'empresa GAB Sitemas Analíticos (Barcelona) [17-20]. En canvi, la densitat, el grau alcohòlic probable i el pH es van determinar amb els mètodes establerts per la Organización Internacional de la Viña y el Vino (OIV) [21].

Taula 3: Paràmetres analítics i mètodes per la determinació dels paràmetres analítics realitzats en el celler

Paràmetre	Tècnica analítica	Mètode
Densitat	Aerometria	[OIV-MA-AS2-O1D]
Grau alcohòlic probable	Refractometria	[OIV-MA-AS2-02]
Acidesa total	Volumetria àcid-base	GAB [Metodo rapido Aproximado]
pH	potenciometria	[OIV-MA-AS313-15]
NFA	Volumetria àcid-base	GAB [1004100]
Substàncies reductores	Volumetria redox	GAB [Metodo GAB]
FML	Cromatografia de paper	GAB [1012005]

NFA: Nitrogen fàcilment assimilable.

FML: Fermentació malolàctica.

Quatre mesos després d'embotellar les mostres, es van realitzar les diferents anàlisis per a l'estudi. L'objectiu principal d'aquestes anàlisis va ser, d'una banda, verificar els valors de les mostres P100 i S100 respecte als valors en acabar les fermentacions, i de l'altra, caracteritzar les mostres 75-25 i 50-50.

Els paràmetres determinats en les mostres es detallen a la Taula 4. El grau alcohòlic i l'acidesa volàtil (Avol) es van determinar segons els mètodes establerts pel GAB [18]. L'acidesa total i el pH, segons la metodologia definida per la OIV [21]. L'índex de polifenols totals (IPT) amb el mètode de Ribereau-Gayon [22], mentre que els tanins i antocians amb el mètode Stonestreet [23]. Finalment, les coordenades CieLab i els paràmetres cromàtics es van obtenir utilitzant el programa per Windows MSCV® [24].

Taula 4: Recopilació dels mètodes utilitzats en la determinació dels paràmetres fisicoquímics dels vins P100, S100, 75-25 i 50-50 en el laboratori del centre URV.

Paràmetre	Tècnica analítica	Mètode
Grau alcohòlic	Ebulliometria	GAB [Metodo ebullometrico]
Acidesa total	Volumetria àcid-base	[OIV-MA-AS313-01]
Acidesa volàtil	Volumetria àcid- base	GAB [Metodo Garcia-Tena]
pH	Potenciometria	[OIV-MA-AS313-15]
IPT	Espectrofotometria (UV)	[Ribéreau-Gayon]
Tanins	Espectrofotometria (VIS)	[Stonestreet]
Antocians	Espectrofotometria (VIS)	[Stonestreet]
Coordenades CieLab	Espectrofotometria (UV-VIS)	MSCV [Universidad de la Rioja]

IPT: Índex de Polifenols Totals

2.4. Anàlisi de la fracció volàtil

Per determinar els compostos volàtils es va dur a terme una microextracció en fase sòlida aplicada a l'espai de cap o "headspace" de les mostres (HS-SPME) seguida d'una cromatografia de gasos acoblada a un espectròmetre de masses (GC-MS).

La microextracció en fase sòlida (SPME) és una tècnica d'extracció i concentració de volàtils que permet realitzar aquest procés en un sol pas sense manipular les mostres. En la SPME es fa ús d'una fibra suportada per una agulla metàl·lica que s'exposa a l'espai de cap o "headspace" (HS) de les mostres a analitzar, de manera que, transcorregut un temps d'equilibri, els compostos volàtils

de les mostres queden retinguts a la fibra de forma representativa, tant quantitativament com qualitativament [25].

Per a l'anàlisi de les mostres de vi d'aquest TFG es van ficar 10 ml de mostra en un vial de vidre de 20 ml tancat hermèticament sota atmosfera de nitrogen mitjançant un septum i amb saturació de clorur de sodi per augmentar la força iònica del medi, juntament amb una petita barra magnètica. El vial es va posar dins un bany d'aigua termostatitzada a 40 °C durant 15 minuts i sota agitació magnètica constant (500 rpm) per aconseguir tenir la mostra a aquesta temperatura abans de l'extracció. Transcorregut aquest temps, es va inserir manualment la fibra de SPME a través del septum, la qual es va exposar al HS de la mostra durant 60 minuts (sota agitació magnètica constant i a una temperatura controlada de 40 °C). Una vegada passat aquest temps, la fibra es va introduir dins la seva pròpia funda, es va extreure del vial i immediatament es va posar dins l'injector del cromatògraf de gasos per dur a terme l'anàlisi cromatogràfica.

El tipus de fibra que es va utilitzar va ser la Divinilbenzene / Carboxen / Polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS) de 2 cm amb un recobriment de 50/30 µm de gruix dels polímers absorbents (Supelco, Merck, EUA). Prèviament a la seva primera utilització, la fibra es va condicionar seguint les indicacions del fabricant, exposant-la 30 minuts a 270 °C. Abans de cada anàlisi es va netejar tèrmicament inserint-la al port de l'injector del cromatògraf de gasos.

L'anàlisi cromatogràfica es va dur a terme amb un cromatògraf de gasos Agilent Technologies 7890B (HP, Palo Alto, EUA) equipat amb un detector selectiu de masses 5977B (Agilent Technologies, Santa Clara Ca, EEUU). Les diferents separacions cromatogràfiques es van realitzar mitjançant l'ús d'una columna capil·lar de sílice fosa CP-WAX 57-CB (Agilent Technologies, Palo Alto, EUA) que va treballar en gradient de temperatura: 40 °C (5 minuts), 3'5 °C/min fins a 120 °C, 5 °C/min fins a 220 °C (10 minuts). El port d'injecció del cromatògraf va funcionar en mode splitless a 270 °C durant 1 minut. Per la seva part, l'espectròmetre de masses va operar en mode de ionització d'impacte electrònic a 70 eV, i les temperatures de la línia de transferència, la font de ionització i el quadrupol van ser de 250, 230 i 150 °C, respectivament. Es van registrar les masses entre les 35 i les 300 uam (unitats atòmiques de massa).

Identificació dels compostos volàtils

Per tal d'identificar els diferents compostos volàtils resultants de la GC-MS es va fer una comparació de la fragmentació obtinguda experimentalment amb la fragmentació dels diferents patrons o substàncies pures que conté la llibreria d'espectres de la base de dades NIST17 (Agilent

Technologies, Palo Alto, EUA). A més, es van confirmar les diferents identificacions dels compostos volàtils a partir del seu nombre CAS i el seu índex de Kovats teòric, la qual cosa es va fer fent ús de la base de dades Flavornet [26]. Gràcies a aquesta base de dades i a la informació organolèptica proporcionada per Merck [37] també es van poder identificar els compostos aromàtics d'entre tots els compostos volàtils detectats.

Quantificació dels compostos volàtils

Per la quantificació dels compostos volàtils presents a les mostres de vi es van determinar les àrees dels pics cromatogràfics mitjançant la seva integració fent servir el programa informàtic Mass Hunter (versió 10.0.368) de Agilent Technologies (Santa Clara Ca EUA). Aquestes àrees es van utilitzar posteriorment per interpolar els valors en rectes de calibratge prèviament establertes.

Les rectes de calibratge es van elaborar amb vins sintètics amb un contingut d'alcohol del 12% i pH 3,6, usant cinc punts de concentració diferents obtinguts a partir de dissolucions estàndard. Per cada família química de compostos volàtils hi havia una recta específica, basada en concentracions completament conegudes, fet que va permetre una quantificació precisa dels compostos en funció de l'àrea dels pics.

Les famílies químiques que es van utilitzar per a la identificació dels compostos volàtils odorants quantificables en les mostres de vi van ser: aldehid, acetat, alcohol, èster, terpè, acetat aromàtic, lactona, alcohol aromàtic i àcid.

2.5. Anàlisi sensorial

El 18/03/2025 es va dur a terme l'anàlisi sensorial de les mostres de vi. Per aquesta prova es va comptar amb la participació de 20 tastadors, entre els quals hi havia estudiants del grau d'Enologia, docents d'aquest mateix grau i alguns doctorands. Tot i les diferents formacions dels participants, tots tenien relació amb els tastos de vins.

El tast es va realitzar a la Sala de Tast de la Facultat d'Enologia de la Universitat Rovira i Virgili, que disposa de condicions òptimes i del material necessari per a aquest tipus de prova. L'anàlisi es va efectuar poc després d'haver fet les anàlisis fisicoquímiques i cromatogràfiques, assegurant així, que els vins tastats no havien experimentat cap canvi ni evolució des d'aquell moment. Totes les mostres es van servir en la mateixa quantitat.

Per tal d'avaluar les mostres de la manera més representativa possible es van fer dues proves d'anàlisi de tast: una prova triangular, amb objectius tant discriminatoris com de preferència, i una prova descriptiva.

Prova triangular

En el cas de la prova triangular es van realitzar 6 sèries diferents, prenent que s'enfrontessin les 4 mostres d'estudi. Cada tastador, doncs, va fer 6 proves triangulars, en les quals havia d'identificar quina de les tres copes era diferent i, posteriorment, indicar quina mostra li agradava més com es pot veure en la Figura 6. Per aquesta prova es van fer servir copes negres (opaques) i cada posició tenia un ordre diferent (es pot veure la preparació a l'annex 2).

Número de tastador: <input type="text"/>					
Posició del tastador: <input type="text"/>					
Gènere: <input type="text"/>					
Tast Triangular					
En cada posició és troben 3 copes, dues iguals i una diferent. S'han d'anotar els números de la copa diferent i de la copa preferida.					
SÈRIE 1		SÈRIE 2		SÈRIE 3	
Copa DIFERENT	Copa preferida	Copa DIFERENT	Copa preferida	Copa DIFERENT	Copa preferida
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
SÈRIE 4		SÈRIE 5		SÈRIE 6	
Copa DIFERENT	Copa preferida	Copa DIFERENT	Copa preferida	Copa DIFERENT	Copa preferida
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>

Figura 6: Fitxa de tast utilitzada en la prova triangular de l'anàlisi sensorial.

Prova descriptiva

En la prova descriptiva, cada tastador havia de diferenciar, avaluar i classificar les diferents mostres puntuant els atributs indicats a la fitxa de tast, amb un rang de puntuació de l'1 al 5, com es mostra en la Figura 7. En aquest cas, les copes utilitzades van ser les estandarditzades per l'ISO 3591:1977.

Per evitar possibles biaixos derivats de l'ordre de servei de les mostres i obtenir un disseny equilibrat, es va aplicar el disseny experimental dels quadrats de Williams [28], que es mostra a l'annex 2.

Número de tastador:				
Posició del tastador:				
Gènere:				
Tast descriptiu				
A continuació valora els següents caràcters segons la seva intensitat, de l'1 al 5 (1 valor més baix, 5 valor més alt). Si no es troben els atributs aromàtics en les copes no puntuar.				
Aromàtic	Copa M	Copa X	Copa B	Copa J
Fruita blanca (poma, pera)				
Fruita tropical (pinya, meló, maracujà)				
Plàtan				
Cítric (taronja, pomelo, llimona)				
Fruita vermella (mora, gerds, cirera)				
Especiat (regalèssia, pebre, clau)				
Torrats (xocolata, cafè, caramel)				
Vegetal (gespa, fonoll)				
Terròs (xampinyó, sotabosc)				
Acetat d'etil (pegament)				
Gustatiu				
Àcida				
Alcohòlic				
Cos / volum (sensació taní)				
Global / Equilibri				
Observacions:				

Figura 7: Fitxa de tast utilitzada en la prova descriptiva de l'anàlisi sensorial.

2.6. Tractament estadístic de les dades

En les anàlisis fisicoquímiques i cromatogràfiques, es van realitzar triplicats per a cada mostra i paràmetre. A partir de les dades obtingudes es va calcular la mitjana i la incertesa associada a cada resultat, expressada mitjançant la desviació estàndard i considerant un interval de confiança del 95%. Posteriorment, l'anàlisi estadística de les dades s'ha realitzat mitjançant ANOVA d'un factor aplicant la prova post hoc de Tukey utilitzant el programa Excel per a determinar les diferències entre mostres. Aquestes diferències s'han considerat significatives quan el valor de $p < 0,05$.

La interpretació estadística dels resultats del test triangular, es va dur a terme amb el recompte de respostes correctes, i posteriorment es va comparar el valor obtingut amb el valor crític de la taula de la llei Binomial ($p=1/3$). Per la interpretació estadística de les dades obtingudes en el tast descriptiu es va fer servir el programa Panelcheck (V1.4.2).

3. Resultats i discussió

3.1. Maceració carbònica i fermentacions

La fermentació alcohòlica durant l'etapa de la maceració carbònica en el dipòsit es va dur a terme mitjançant inoculació de llevat comercial. Aquesta es va desenvolupar de manera controlada i sense incidències, tal com es pot veure a la Figura 8.

A l'inici, es va activar el sistema d'intercanvi tèrmic amb aigua calenta per elevar la temperatura a 28 °C, amb l'objectiu d'activar el metabolisme anaeròbic. Aquesta temperatura es va assolir entre el segon i el tercer dia. Posteriorment, es va decidir mantenir la temperatura a 28 °C fins al dia previ al descubart. Com s'observa a la Figura 8, la densitat va baixar progressivament sense cap anomalia, a conseqüència de la fermentació alcohòlica per part dels llevats.

Cal destacar que la presa de dades de densitat i temperatura es va realitzar únicament sobre la part líquida situada al fons del dipòsit, ja que no és possible mesurar aquests paràmetres directament sobre el raïm sencer.

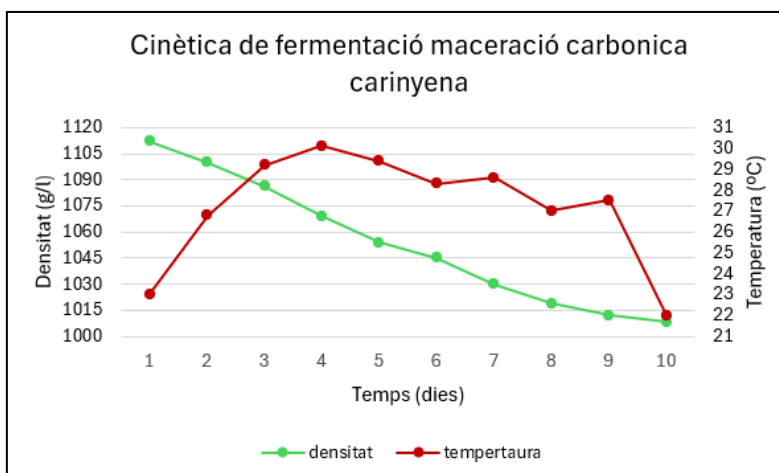


Figura 8: Evolució de la fermentació alcohòlica durant la maceració del raïm sencer.

Un cop acabada la maceració carbònica, es van realitzar analítiques bàsiques en les dues fraccions separades per detectar possibles alteracions i comparar les diferències existents (Taula 5).

En el moment del fraccionament, la mostra P100 va presentar una densitat de 1056 g/l, mentre que la S100 va registrar una densitat de 1007 g/l. Aquests valors concorden amb els resultats obtinguts en el paràmetre de sucres. En el cas del P100 procedent de grans de raïm sencers, on les principals rutes metabòliques havien estat enzimàtiques intracel·lulars, el consum de sucres va ser notablement inferior, fet que explica el contingut de sucres superior en el most de P100 respecte al S100.

En la mostra P100 s'observa un valor més baix d'acidesa total, fet que pot atribuir-se a la degradació d'una part significativa de l'àcid màlic per les diverses rutes metabòliques, degradació que és molt menys accentuada en el cas del S100. Respecte al pH, el valor més elevat observat a la mostra S100 es pot explicar per la difusió del catió potassi cap al medi líquid i per l'absència parcial dels àcids orgànics del fruit en aquest medi.

Taula 5: Anàlitzes realitzades en el celler el dia de descubtat.

Mostra	pH	Substàncies reductores (g/l)	ATT (g/l)
P100	3,44	134	5,4
S100	3,55	36	5,7

ATT: Acidesa total expressada en g/l d'àcid tartàric.

Com s'evidencia en la Figura 9, la cinètica de fermentació alcohòlica de cada fracció (sagnat i premsat) es veu clarament diferenciada. Durant aquesta segona etapa de fermentació, la temperatura es va mantenir al voltant dels 23 °C, estabilitzant-se finalment entre 20 i 21 °C. La baixada de la corba en el cas del P100 va ser més pronunciada, perquè encara hi havia molta activitat microbiològica. En el S100 quedaven pocs sucres fermentables en el medi, per tant, és lògic que acabes dies abans la fermentació. La fermentació alcohòlica durant aquesta segona etapa va durar 10 dies en el cas del sagnat (densitat final 992 g/l) i 16 dies en el cas del premsat (densitat final de 991 g/l). Posteriorment, la fermentació malolàctica es va desenvolupar espontàniament en les dues fraccions, amb una durada de 5 dies en el S100 i de 7 dies per al P100.

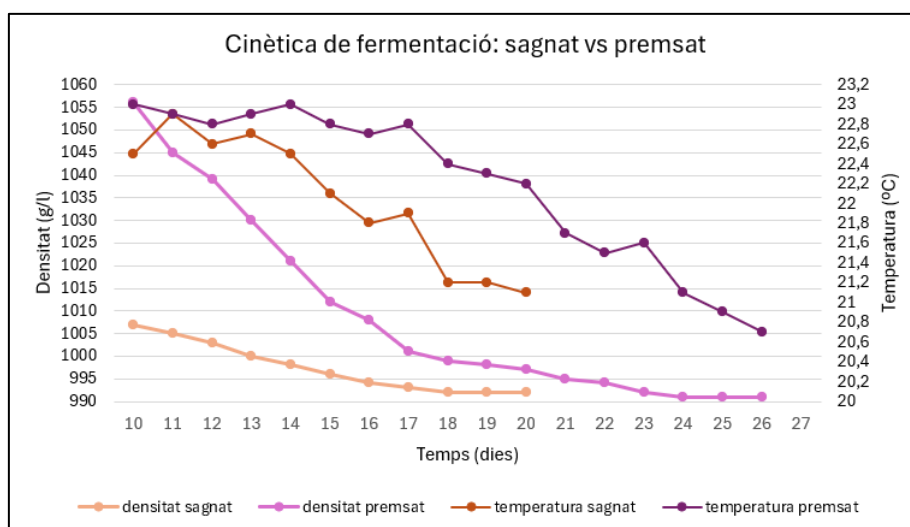


Figura 9: Evolució de les densitats i temperatures de les dues fraccions de la maceració carbònica durant les seves FAL.

3.2. Paràmetres analítics fisicoquímics

Els resultats obtinguts dels paràmetres analitzats quatre mesos després de l'embotellat (Taula 6), posen en manifest les principals diferències entre les quatre mostres pel que fa a les anàlisis fisicoquímiques, i contribueixen a comprendre part del procés d'elaboració. Les mostres P100 i S100 evidencien diferències significatives en tots els paràmetres analitzats, mentre que les mostres 75-25 i 50-50 no presenten diferències significatives pel que fa als paràmetres pH, el grau alcohòlic i els antocians. A més, les mostres 50-50 i S100 no indiquen diferències significatives en els valors d'acidesa total (ATT) ni acidesa volàtil (Avol). Aquestes dades reflecteixen que la mostra que més es diferencia de la resta és el premsat 100% (P100).

Taula 6: Anàlisi fisicoquímics generals comparatius entre les mostres d'estudi.

	P100	75-25	50-50	S100
ATT (g/l)	4,9 ± 0,1 a	4,7 ± 0,1 b	4,5 ± 0,0 c	4,5 ± 0,0 c
pH	3,64 ± 0,02 a	3,69 ± 0,02 b	3,67 ± 0,03 b	3,73 ± 0,01 c
Avol (g/l)	0,47 ± 0,00 a	0,44 ± 0,00 b	0,43 ± 0,00 b	0,38 ± 0,00 c
Grau % (v/v)	15,4 ± 0,2 a	15,0 ± 0,1 b	14,8 ± 0,1 b	14,6 ± 0,2 c
IPT	81 ± 0 a	79 ± 1 b	75 ± 2 c	71 ± 1 d
Tanins (g/l)	3,8 ± 0,1 a	3,6 ± 0,1 b	3,4 ± 0,1 c	2,8 ± 0,0 d
Antocians^{pH} (mg/l)	293 ± 4 a	317 ± 7 b	325 ± 8 b	360 ± 10 d
Antocians^{SO2} (mg/l)	412 ± 4 a	430 ± 5 b	429 ± 5 b	453 ± 11 c

ATT: acidesa total expressada en g/l d'àcid tartàric.

Avol: acidesa volàtil expressada en g/l d'àcid acètic.

Grau %: grau alcohòlic.

IPT: índex de polifenols totals.

Antocians^{pH}: determinació dels antocians lliures (A+).

Antocians^{SO2}: determinació dels antocians lliures (A+) més els parcialment combinats (A-T).

Lletres diferents per un mateix paràmetre indiquen que hi ha diferències significatives entre mostres amb una $p < 0,05$.

Els valors d'acidesa total (ATT) obtinguts a l'anàlisi final (Taula 6) han estat superiors als del most inicial (Taula 1), però lleugerament inferiors als observats un cop separades les dues fraccions (Taula 5). Cal tenir en compte, la dificultat d'obtenir una mostra homogènia en l'anàlisi inicial del most. En aquest sentit, dels dos valors previs en l'anàlisi de la Taula 6, els més fiables són els de

les fraccions separades (Taula 5), on el líquid de cada fracció es va poder analitzar de manera homogènia.

El descens de l'ATT en les anàlisis finals, és del tot esperable, ja que en les dues fraccions es va completar la fermentació malolàctica, procés en què l'àcid màlic es transforma parcialment o totalment en àcid làctic. Segons alguns estudis previs sobre la MC, s'esperaria que la fracció del sagnat tingues un valor d'acidesa total més elevat pel seu major contingut d'àcid tartàric, ja que, el contingut d'alcohol disminueix la solubilitat d'aquest en el medi, i la concentració d'etanol és més elevada en la fracció del premsat (P100), com es pot observar a la Taula 6 [29]. La variabilitat de les condicions (varietat, zona geogràfica, anyada) i la limitació del disseny experimental de fermentar un únic dipòsit dificulten la comparació directa amb altres estudis.

Respecte al pH, s'observa un patró similar al de l'acidesa total, encara que en sentit contrari: després de la separació de les fraccions augmenten els valors en les mostres fraccionades a conseqüència de la disminució de l'acidesa total. En el cas de la mostra P100, el pH en el moment del fraccionament (Taula 5) és lleugerament inferior al del S100, possiblement per una major concentració d'àcids orgànics, així com la formació de nous àcids a partir del metabolisme de l'àcid màlic. La difusió de cations com el potassi durant la MC, dels grans de raïm cap al medi líquid també ha pogut tenir una influència directa amb el valor de pH superior en la mostra S100. Durant el procés de la MC sembla que altres àcids més importants com l'àcid tartàric o el cítric no tinguin una evolució [8].

En el cas dels valors de pH recollits a la Taula 6, les dues fraccions tornen a donar valors més alts que els vistos en la Taula 5. Tant la mostra de P100 com la de S100 mostren aquest increment que es pot atribuir a la fermentació malolàctica, fet que comporta una pujada de pH en les dues fraccions. La mostra S100 continua presentant un valor lleugerament superior al de P100. Tot i aquestes diferències, el pH no sembla tenir una incidència significativa en la diferenciació global de les mostres analitzades.

En relació amb el grau alcohòlic (% v/v) els valors que es mostren en la Taula 6 són relativament elevats tenint en compte l'estil de vi que es pretenia elaborar. Tot i que la previsió inicial era de 13,9% (Taula 1), la mostra S100 s'ajusta en aquesta previsió (14,6%), mentre que la P100 presenta un valor més elevat (15,4%). Aquesta diferència es pot explicar pels fenòmens que ocorren durant la primera fase de la MC. En primer lloc, la fermentació intracel·lular afavoreix la degradació de l'àcid màlic a l'interior dels grans de raïm, donant lloc a piruvat i conseqüentment a etanol per una de les seves rutes.

Segons alguns estudis, aquest procés pot arribar a metabolitzar entre el 15% i el 60% de l'àcid màlic present [9], o bé el 50% si es treballa a 35 °C, en la varietat Carinyena [8]. A més, durant la fase de MC es produeix una difusió de compostos des del medi líquid cap a l'interior dels grans de raïm, com ara etanol i altres substàncies exògenes, que acabaran formant part de la fracció del premsat [8], [29].

Pel que fa als valors d'acidesa volàtil (Avol) de la Taula 6, aquests són força similars per totes les mostres. El fet de treballar en una atmosfera anaeròbica redueix significativament la presència de bacteris acètics, principals responsables de la formació d'àcid acètic. Per tant, és probable que els valors obtinguts en l'anàlisi vinguin majoritàriament del metabolisme propi dels llevats i, en menor mesura, dels bacteris làctics heterofermentatius presents en algun moment del procés.

En el cas de la mostra P100, que presenta el valor més alt d'acidesa volàtil, seria interessant relacionar-lo amb el valor de grau alcohòlic, que també és el més elevat. Aquesta correlació podria indicar que els últims sucres fermentables no van poder ser metabolitzats pels llevats a causa de la toxicitat del medi provocada per l'excés d'etanol, fet que hauria afavorit l'activitat metabòlica dels bacteris làctics. A més, cap a la possibilitat que, durant l'inici de la maceració carbònica (MC) quan els llevats s'inoculen en la fase líquida situada a la part inferior del dipòsit (en el cas de l'estudi), es produís una manca de competència microbiana en els grans de raïm sencers de la part superior (gasosa). Aquesta situació podria haver facilitat el desenvolupament inicial dels bacteris làctics en absència de competició microbiana.

Tot i aquest lleuger increment d'acidesa volàtil a la mostra P100, no es va observar cap alteració ni defecte en l'anàlisi sensorial. Una opció per prevenir aquest augment d'acidesa volàtil en un futur, podria ser la inoculació amb un llevat *no-Saccharomyces*, com *Tolurospora delbrueckii*, aprofitant la seva funció de bio-protecció [30].

Finalment, també cal tenir en compte les condicions climàtiques de la verema 2024 a l'hora d'avaluar aquests paràmetres, marcades per una forta sequera i maduracions heterogènies, així com per les característiques pròpies de la varietat Carinyena. Tot i que aquests valors presenten una coherència, caldrà continuar estudiant-los en futures anyades per tal de corroborar aquestes dades amb més profunditat.

Tot i que els valors d'IPT, tanins i antocians es presenten a la Taula 6, també s'han representat gràficament en les Figures 10 i 11 per tal de visualitzar millor les diferències entre mostres i facilitar-ne la interpretació. Aquesta representació permet identificar millor les relacions entre aquests paràmetres i aporta una visió global més clara.

L'índex de polifenols totals (IPT) proporciona una estimació global de la concentració de compostos fenòlics i a la Figura 10 es pot observar que les quatre mostres de l'estudi presenten diferències significatives per a aquest paràmetre. En general, els valors d'IPT han sigut elevats en tots els casos, tenint en compte que la maceració carbònica no es caracteritza per donar extraccions elevades de compostos fenòlics. Alguns dels factors relacionats amb aquest resultat poden ser la varietat (la Carinyena), rica en compostos fenòlics, i l'anyada 2024.

La mostra P100 presenta el valor d'IPT més elevat, especialment superior a S100. Això es pot explicar per què, durant la maceració carbònica, la major part dels compostos fenòlics es difonen des de la pell cap a l'interior de la polpa del raïm, i acaben integrant-se en la fracció del premsat. En canvi, la fracció del sagnat (S100), en estar en un contacte més limitat amb els grans de raïm (que, a més, es troben estructuralment sencers), presenta un intercanvi de compostos fenòlics més reduït. En les mostres 75-25 i 50-50 el valor varia de manera proporcional segons el percentatge de fracció de premsat de la qual està formada.

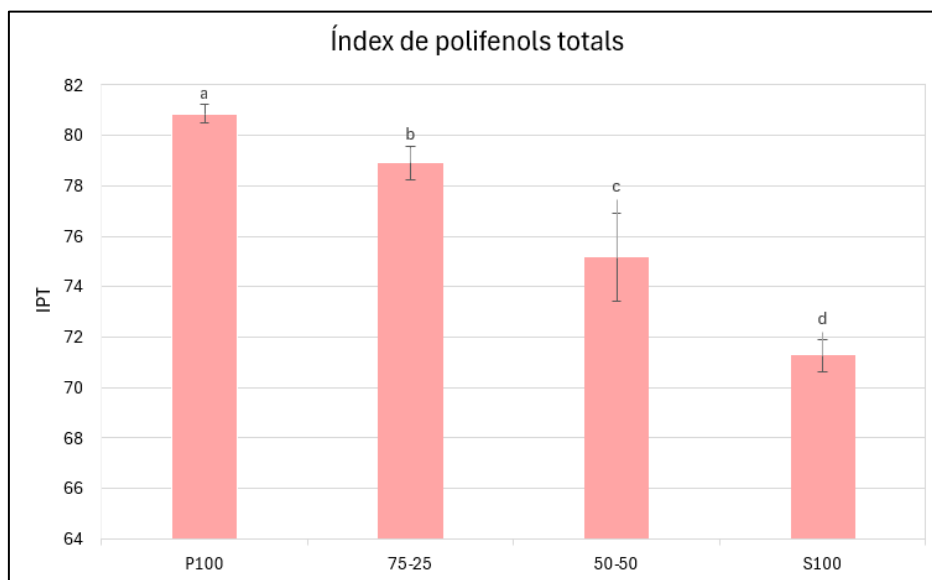


Figura 10: Índex de polifenols totals (IPT). Les diferents lletres indiquen diferències significatives a $p < 0,05$.

Tal com s'exposa a la Figura 11, la concentració de tanins (expressada en g/l) segueix una dinàmica molt similar a l'índex de polifenols totals (IPT). La mostra P100 presenta el valor més elevat, mentre que les concentracions disminueixen progressivament en les mostres 75-25, 50-50 per, finalment, presentar la mostra S100 el valor més baix.

Aquest comportament és esperable, tenint en compte que aquests compostos s'extreuen directament de les pells, la rapa i les llavors (parts sòlides) a mesura que augmenta la concentració d'alcohol en el medi. En el cas de S100, tot i que presenti una graduació alcohòlica molt més elevada en el moment en què s'acaba la maceració carbònica i se separen les fraccions, el líquid ha tingut poca capacitat d'extracció d'aquests polifenols. En canvi, en el P100, probablement una concentració important de tanins que es troben en les pells es difonen cap a l'interior de la polpa, cedint-se al líquid durant el premsat. També cal considerar l'aportació de proantocianidines (monòmers o polímers) provinents de la rapa que, tot i no ser molt elevada, pot contribuir a l'augment dels tanins i, per tant, de l'IPT.

Per a la quantificació dels antocians es va emprar la tècnica analítica descrita per Stonestreet [23]. Els valors d'antocians^{ph} fan referència als obtinguts mitjançant el mètode de la variació de pH, que permet estimar la fracció d'antocians lliures en la mostra. D'altra banda, els valors relacionats amb antocians^{SO2} es basen en el mètode per decoloració amb sulfurós, que ofereix una estimació dels antocians lliures i dels susceptibles de ser decolorats (parcialment combinats).

En el cas dels valors d'antocians, en la Figura 11, la mostra S100 presenta el valor més alt d'antocians lliures (antocians^{pH}), mentre que la P100 presenta el valor més baix. La concentració més alta d'antocians lliures en la mostra S100 es deu probablement a la menor presència de tanins i altres polifenols, fet que limita la formació d'estructures del tipus copigments o unions covalents mantenint una proporció més elevada d'antocians en forma lliure. El valor disminueix progressivament a 50-50 i 75-25, amb la reducció de la fracció de sagnat a les mostres.

En el cas dels antocians^{SO2}, S100 també presenta el valor més alt, cosa que indica una proporció major d'antocians susceptibles de ser decolorats, en estar majoritàriament en forma lliure. En canvi, P100, tot i presentar el valor més baix, mostra la diferència més gran entre d'antocians^{pH} amb el d'antocians^{SO2} (119 mg/l), fet que reflecteix una major presència d'antocians parcialment combinats. Aquest resultat suggereix que en la fracció del premsat (P100) es formen més estructures complexes gràcies a la seva major concentració i riquesa en polifenols.

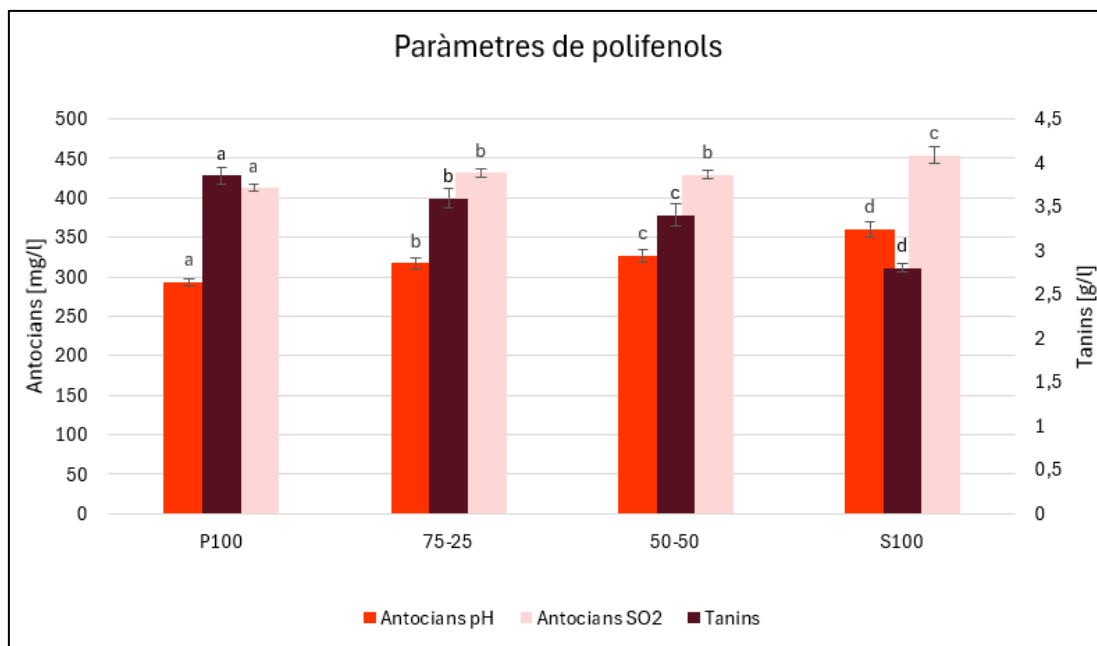


Figura 11: Mesures d'antocians (expressats en mg/L) i tanins (expressats en g/L). Diferents lletres indiquen diferències significatives a $p < 0,05$.

Els valors que es mostren en la Taula 7, relacionen les mostres amb la part cromàtica d'aquestes, donada per l'espai de color CieLab. Aquest espai correlaciona els valors numèrics de color amb la percepció visual humana. Com ja s'ha mostrat anteriorment, la mostra P100, més rica en compostos fenòlics, reflecteix un color més estable i intens que la mostra S100, que presenta una coloració menys “viva” per falta d'estructures entre polifenols.

Taula 7: Paràmetres avaluats mitjançant les coordenades CieLab

	P100	75-25	50-50	S100
L*	2,0 ± 0,2 a	0,9 ± 0,0 b	3,3 ± 0,0 c	4,3 ± 0,5 d
C*	22 ± 1 a	28 ± 0 b	16 ± 0 c	14 ± 2 d
h*	13,9 ± 0,0 a	13,6 ± 0,0 b	13,9 ± 0,0 a	14,8 ± 0,5 c
a*	24 ± 1 a	28 ± 2 b	20 ± 0 c	16 ± 0 d
b*	3,2 ± 0,3 a	1,5 ± 0,1 b	4,0 ± 0,2 c	7,3 ± 0,8 d

L* (Lluminositat), C* (Croma/saturació), h* (tonalitat), a* (color vermell) b* (color groc). Lletres diferents per un mateix paràmetre indica que hi ha diferències significatives entre mostres amb una $p < 0,05$.

En el cas dels cupatges (75-25 i 50-50), especialment en la mostra 75-25, la combinació de fraccions ha tingut un efecte positiu sobre el color, inclús superant en la majoria de paràmetres a la mostra P100. Tal com es pot observar a la Taula 7, la mostra 75-25 presenta el valor més alt en a^* (coloració vermella) i els valors més baixos en L^* (lluminositat), h^* (angle) i b^* (coloració groga). Aquesta millora en els paràmetres cromàtics CieLab de la mostra 75-25 es pot associar als fenòmens de formacions de noves estructures donats pel temps que ha passat des que es van fer els cupatges.

En la Figura 12 es pot veure la representació de l'espai de color CieLab que permet expressar el color d'un objecte fent servir valors numèrics. Aquesta figura permet veure de manera més visual com es veu reflectit el valor de cada paràmetre pel que fa al color.

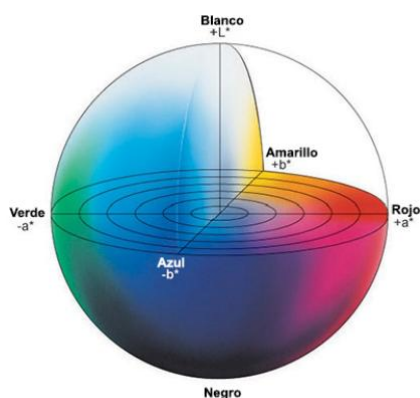


Figura 12: Coordenades CieLab, Font: [31].

En L^* , la mostra S100 presenta el valor més alt, indicant una major lluminositat i, per tant, una menor intensitat de color. En canvi, la mostra 75-25 mostra el valor més baix, reflectint un color més intens i fosc. Respecte als valors de h^* i b^* , la mostra S100 presenta els més alts, demostrant una tendència cap a la coloració groga, fet que pot estar relacionat amb ser més susceptible a la degradació i oxidació dels antocians durant el pas del temps. Per contra, la mostra 75-25 presenta els valors més baixos en aquests dos paràmetres, demostrant una major estabilitat pel que fa al color. En el cas de C^* que indica la saturació del color en la mostra es pot veure com el valor més elevat el presenta a la mostra 75-25, seguida de la P100.

En el paràmetre a^* , associat a la coloració vermella, el valor més alt el torna a donar la mostra 75-25, malgrat que S100 conte una concentració antocians en forma lliure més elevada. Aquest efecte es pot atribuir a l'efecte hipercromic causat per l'augment de la copigmentació i la formació de noves estructures colorants.

En la Figura 13 es mostren els valors d'intensitat colorant, definida com la suma de les absorbàncies a les longituds d'ona 420, 520 i 620 nm, i la tonalitat, que és un indicador de l'evolució del vi en el temps. Amb relació a la intensitat colorant, la mostra que presenta un valor més elevat és la 75-25, confirmant un cop més la riquesa dels fenòmens de correlació entre polifenols. Finalment, tot i no observar diferències significatives en la tonalitat, caldrà continuar estudiant les mostres a més llarg termini per valorar adequadament el potencial d'envelliment de cada mostra.

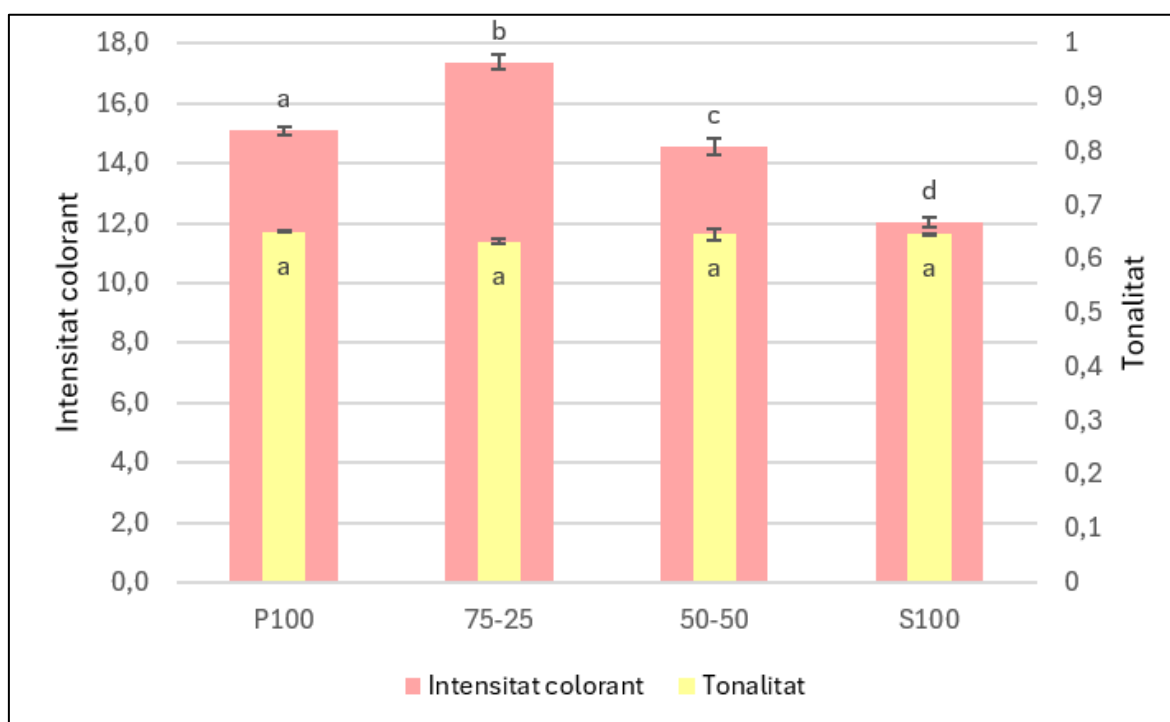


Figura 13: Intensitat colorant i la tonalitat. Lletres diferents indiquen diferències significatives per a $p < 0,05$.

D'altra banda, en diferents estudis referents a la MC, s'ha observat que les diferents rutes metabòliques que tenen lloc majoritàriament dins dels grans de raïm incrementen la producció de compostos com el piruvat i l'acetaldehid. Aquests són peces clau per a la formació de pigments com la Vitisina A i B, estructures molt estables que contribueixen notablement a l'estabilitat del color [1]. A més, estudis previs indiquen que la MC té una extracció més elevada d'àcids fenòls (especialment hidroxicinàmics) que gràcies a la seva característica estructura poden tenir un paper important en els fenòmens de copigmentació. Paral·lelament, aquests compostos poden contribuir sotilment en l'augment de l'absorbància 420 nm, incidint directament en la intensificació de la tonalitat groga [1], [32-33].

Els valors relacionats amb els polifenols i el color permeten concloure que, malgrat que la fracció corresponent al premsat (que inclou les mostres P100 i 75-25) presenta concentracions més baixes d'antocians en forma lliure, aquestes mostres presenten una coloració més estable en comparació amb les altres. Aquest comportament es pot atribuir a una major concentració de polifenols, i altres molècules generades durant la fermentació intracel·lular de la MC, els quals afavoreixen interaccions entre compostos, contribuint així a l'estabilitat del color. Tot i que els vins elaborats per MC habitualment no es destinen a criances, els resultats obtinguts posen en manifest que una fracció de premsat al 100% pot donar lloc a un vi amb major capacitat de perdurar al llarg del temps.

3.3. Compostos volàtils

En la Taula 8 es mostra una recopilació de les concentracions, l'aroma, número CAS i l'índex de retenció dels compostos volàtils detectats mitjançant GC-MS per les quatre mostres estudiades. En total, es van identificar 54 compostos volàtils odorants, predominant els èsters i els alcohols. Tot i que alguns d'aquests compostos no van ser quantificables en determinades mostres, s'inclou la informació en la taula per tal d'evidenciar la complexitat i qualitat aromàtica del conjunt de mostres estudiades.

Taula 8: Concentració expressada en µg/l de les molècules volàtils odorants en les mostres de vi elaborades mitjançant la tècnica de maceració carbònica en la varietat Carinyena, separant les mostres en 4 fraccions, el premsat 100% (P100), el 75% de premsat i 25% de sagnat (75-25), el 50% de premsat i 50% de sagnat (50-50) i el sagnat 100% (S100).

	IR	Molècula volàtil	Nº Cas	Aroma	Mostres de l'estudi			
					P100	75-25	50-50	S100
1	888	Acetat d'etil	141-78-6	pinya	1239 ± 136	1174 ± 71	1132 ± 59	1116 ± 119
2	979	2,3-butanodiona	431-03-8	mantega	181 ± 16 a	138 ± 12 b	128 ± 12 b	114 ± 12 c
3	980	3-pentanona	96-22-0	etèric	71 ± 8	—	—	—
4	1012	Acetat d'isobutil	110-19-0	plàtan	14,1 ± 0,7 a	2,1 ± 0,5 b	Nq	Nq
5	1035	Butanoat d'etil	105-54-4	pinya	26 ± 1	Nq	Nq	Nq
6	1036	1-propanol	71-23-8	alcohol	1603 ± 75 a	1444 ± 116 b	1329 ± 122 c	1248 ± 89 c
7	1058	2,3-pentanodiona	600-14-6	caramel/mantega	49,4 ± 5,8	52,6 ± 3	62,5 ± 2,7	51,8 ± 3,7
8	1068	3-metilbutanoat d'etil	108-64-5	poma/pinya	Nq	Nq	Nq	Nq
9	1092	Isobutanol	78-83-1	dolç/afruitat	16543 ± 469 a	15373 ± 448 b	14819 ± 530 b	12981 ± 389 c
10	1122	Acetat d'isoamil	123-92-2	fruita/plàtan	915 ± 69 a	645 ± 72 b	503 ± 85 b	320 ± 19 c
11	1134	Pentanoat d'etil	539-82-2	poma/pinya	Nq	Nq	Nq	Nq
12	1142	1-butanol	71-36-3	alcohòlic	1147 ± 74 a	935 ± 91 b	622 ± 27 c	521 ± 25 d
13	1184	Hexanoat de metil	106-70-7	pinya	18 ± 0,5	Nq	Nq	Nq
14	1208	2-metil-1-butanol	137-32-6	alcohol/wisky	60328 ± 3630 a	41320 ± 1803 b	32749 ± 1751 c	26546 ± 1271 d
15	1209	3-metil-1-butanol	123-51-3	wisky/banana	279194 ± 9184 a	218508 ± 9752 b	158313 ± 8005 c	121943 ± 2200 d
16	1233	Hexanoat d'etil	123-66-0	banana/pinya	187 ± 11	Nq	Nq	Nq
17	1250	1-pentanol	71-41-0	balsàmic	1825 ± 56	1563 ± 89	703 ± 45	625 ± 39
18	1272	Acetat d'hexil	142-92-7	poma/pera	183 ± 2	Nq	Nq	Nq

19	1284	Acetoïna	513-86-0	mantega/crema	182 ± 12	—	—	—
20	1305	Butanoat de pentil	540-18-1	plàtan	Nq	Nq	Nq	—
21	1320	2-heptanol	543-49-7	xampinyó/herbaci	396 ± 31 a	434 ± 125 a	534 ± 40 b	590 ± 21 b
22	1331	Heptanoat d'etil	106-30-9	pinya	16 ± 0,6	4 ± 0,2	Nq	Nq
23	1338	6-metil-5-hepten-2-ona	110-93-0	pebre	212 ± 9 a	153 ± 2 b	95 ± 8 c	60 ± 2 d
24	1355	1-hexanol	111-27-3	reïna	4641 ± 126 a	4899 ± 87 a	5069 ± 396 b	5444 ± 294 d
25	1382	cis-hex-3-en-1-ol	928-96-1	gespa	Nq	45 ± 4	120 ± 7	147 ± 13
26	1385	Octanoat de metil	111-11-5	taronja/cítric	156 ± 12 a	4 ± 0 b	Nq	Nq
27	1390	2-nonanona	821-55-6	herbaci	34 ± 0,7 a	21,7 ± 0,2 b	17,8 ± 1,1 c	—
28	1412	2-octanol	123-96-6	especiati/xampi	720 ± 43 a	627 ± 64 b	630 ± 61 b	648 ± 39 b
29	1435	Octanoat d'etil	106-32-1	cera	361 ± 41 a	296 ± 22 b	272 ± 11 b	221 ± 3 c
30	1449	Àcid acètic	64-19-7	agre	507 ± 26 a	486 ± 22 a	366 ± 39 b	434 ± 15 c
31	1450	Oct-1-en-3-ol	3391-86-4	xampinyó	697 ± 18 a	783 ± 23 ab	874 ± 15 b	1590 ± 36 c
32	1453	1-heptanol	111-70-6	vegetal	1156 ± 83 a	1198 ± 94 a	1267 ± 20 b	1345 ± 48 c
33	1491	2-etilhexanol	104-76-7	rosa	960 ± 34 a	611 ± 49 b	20 ± 3 c	Nq
34	1520	Benzaldehid	100-52-7	ametlla	57 ± 6 a	60 ± 6 a	81 ± 5 b	101 ± 7 c
35	1543	2,3-butanodiol	513-85-9	ceba	1698 ± 46 a	1612 ± 67 b	1504 ± 39 c	1429 ± 42 d
36	1547	Linalol	78-70-6	taronja/floral	192 ± 2 a	69 ± 4 b	14 ± 0,3 c	3 ± 0,8 d
37	1557	1-octanol	111-87-5	greix/cera	1398 ± 43 a	1361 ± 61 a	1615 ± 105 b	1214 ± 108 c
38	1593	Decanoat de metil	110-42-9	greixos	Nq	Nq	Nq	Nq
39	1632	y-butirolactona	96-48-0	caramel	66 ± 5 a	61 ± 8 a	52 ± 5 b	30 ± 4 c
40	1638	Decanoat d'etil	110-38-3	poma	119 ± 11	Nq	Nq	Nq
41	1660	1-nonanol	143-08-8	verd	411 ± 27	526 ± 68	608 ± 59	939 ± 26
42	1680	Succinat de dietil	123-25-1	poma	16 ± 0,8	Nq	Nq	Nq

43	1719	Metionol	505-10-2	ceba/sulfurós	848 ± 54 a	827 ± 129 a	819 ± 52 a	745 ± 34 b
44	1765	Citronel.lol	106-22-9	rosa	6,43 ± 0,21 a	5,21 ± 0,11 b	4,93 ± 0,13 b	4,32 ± 0,17 c
45	1783	Fenilacetat d'etil	101-97-3	balsàmic	Nq	Nq	Nq	Nq
46	1813	Acetat de fenetil	103-45-7	mel/tabac	35,5 ± 1,6	Nq	Nq	Nq
47	1841	Dodecanoat d'etil	106-33-2	fulla	Nq	Nq	Nq	Nq
48	1846	Àcid hexanoic	142-62-1	formatge/greixos	360 ± 17 a	338 ± 28 b	306 ± 26 c	313 ± 30 d
49	1870	Alcohol benzílic	100-51-6	floral/balsàmic	Nq	Nq	Nq	Nq
50	1906	Alcohol feniletílic	60-12-8	especiati/rosa	98 ± 8 a	82 ± 1 b	58 ± 1 c	32 ± 4 d
51	1966	Dodecanol	112-53-8	greix/cera	—	Nq	114 ± 16 b	671 ± 34 c
52	2060	Àcid octanoic	124-07-2	ranci	1096 ± 26 a	989 ± 99 b	742 ± 56 b	780 ± 42 b
53	2171	Àcid nonanoic	112-05-0	greix	Nq	Nq	Nq	40 ± 2
54	2276	Àcid decanoic	334-48-5	ranci	154 ± 21 a	201 ± 15 b	243 ± 15 c	246 ± 23 c

IR: Índex de retenció en una columna polar.

Nq: No quantificable.

— No present en la mostra.

Lletres diferents per una mateixa molècula indiquen diferències significatives entre les mostres a $p < 0,05$. L'absència de lletres indica que no hi ha diferències significatives en cap mostra.

Els resultats obtinguts a les anàlisis cromatogràfiques de les quatre mostres permeten observar perfils molt similars (Figura 14). Això és coherent, si es té en compte que totes provenen del mateix raïm i s'han elaborat mitjançant MC en un mateix dipòsit. Per tant, és lògic que comparteixin un perfil volàtil molt semblant. Tanmateix, el fet destacable és que, tot i la similitud qualitativa en els compostos volàtils identificats, les seves concentracions varien significativament, tal com s'evidencia a la Taula 8. Aquestes diferències quantitatives poden tenir un impacte notable en el perfil aromàtic percebut de cadascuna de les mostres.

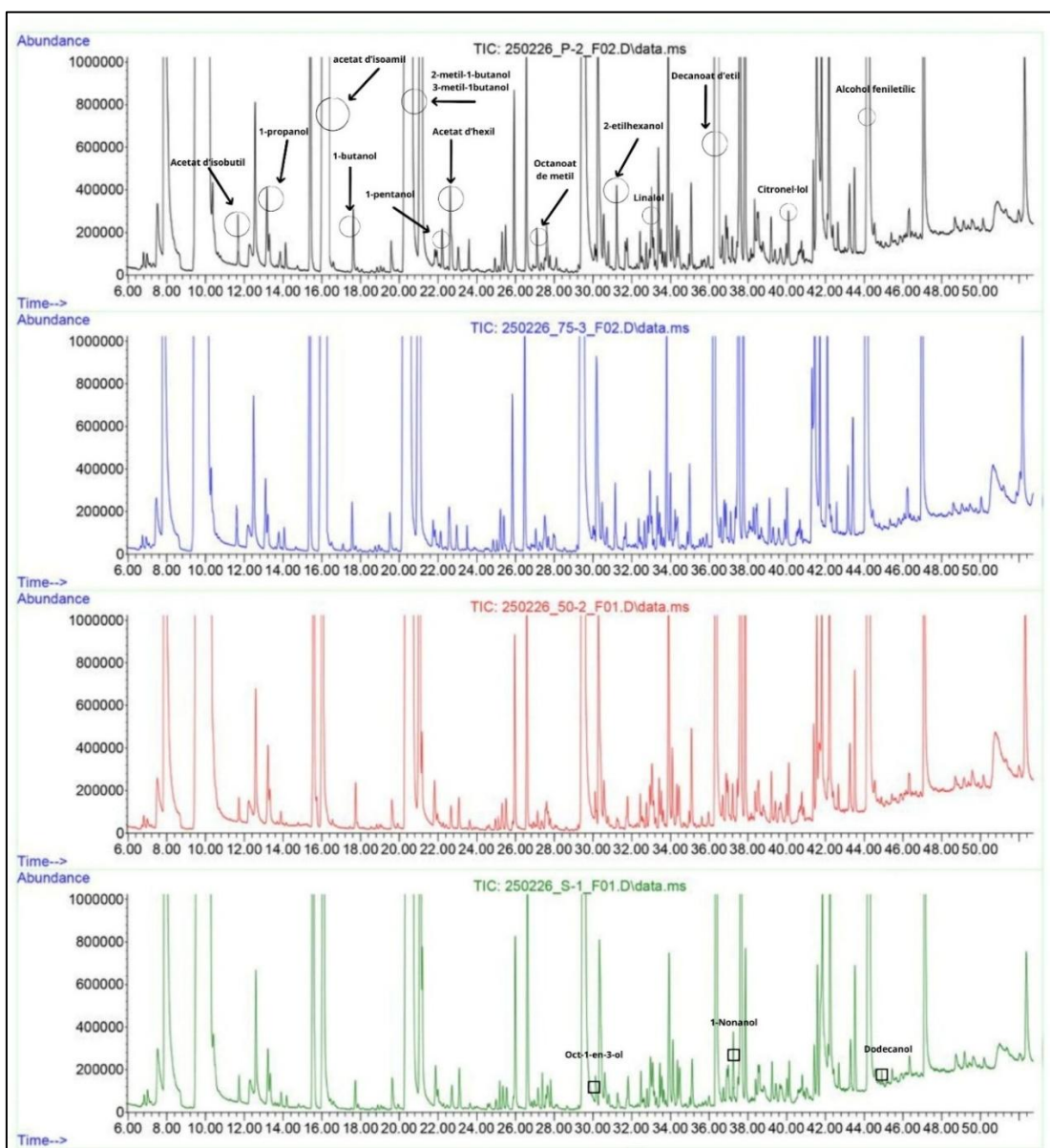


Figura 14: Cromatogrames comparatius de les 4 mostres on es poden observar els volàtils més destacables. El títol de cada cromatograma fa referència a cada mostra: TIC: 250226_P-2 F02 (P100), TIC: 250226_75-3 F02 (75-25), TIC: 250226_50-2 F01 (50-50) i TIC: 250226_S-1 F01 (S100).

Alcohols i compostos C6

Els alcohols superiors es generen a través del metabolisme dels aminoàcids per l'acumulació de α -cetoàcids. En un entorn anaeròbic, com és el cas de la MC, es genera en més abundància piruvat, fet que afavoreix la formació posterior d' α -cetoàcids i, en conseqüència, d'alcohols superiors. Una concentració excessiva d'aquests alcohols pot donar lloc a aromes desagradables [33].

En aquest estudi es van identificar 19 compostos de la família dels alcohols, incloent-hi alcohols simples, superiors i aromàtics. Tal com es mostra a la Taula 8 i a la Figura 14, els alcohols més abundants en totes les mostres van ser el 2-metil-1-butanol i 3-metil-1-butanol, amb la concentració més elevada a P100, i una disminució progressiva a mesura que disminueix la proporció de fracció de premsat, sent la mostra S100 la que en presenta els nivells més baixos. La majoria d'alcohols van seguir aquesta tendència en relació amb els valors de concentració, donant els més elevats al P100. Respecte als alcohols aromàtics, l'alcohol benzílic no es va poder quantificar en cap de les mostres i l'alcohol feniletílic (aroma associat a la rosa) va ser més abundant al P100.

En el cas del S100, destaquen sobretot el dodecanol, el 1-nonanol i l'oct-1-en-3-ol (Figura 14), aromes relacionats amb vegetals i xampinyó. A més, analitzant la Taula 8, compostos relacionats amb aromes herbacis, com l'1-hexanol, el 2-heptanol i el cis-hex-3-en-1-ol, presenten les concentracions més elevades també en aquesta mostra (S100). Malgrat que la vinificació en MC genera un ambient anaeròbic poc favorable a la formació de compostos C6 a través de l'activitat lipooxigenasa, les concentracions més elevades en aquesta mostra poden atribuir-se al contacte del medi líquid amb les parts vegetals, sumat de la temperatura elevada durant la fase de MC.

Èsters

Els èsters han estat una de les famílies de molècules volàtils aromàtiques més abundants en les mostres analitzades. Aquests compostos es formen majoritàriament durant la fermentació alcohòlica (FAL), a partir del metabolisme dels llevats. La seva síntesi depèn principalment de la disponibilitat d'Acetil-CoA, estretament relacionada amb la biomassa generada. En mostres rics en nitrogen fàcilment assimilable (NFA), com és el cas dels vins elaborats per MC, es promou la formació d'èsters, ja que la glucòlisi anaeròbica afavoreix l'acumulació de piruvat, un precursor clau. A més, durant la MC, la degradació de l'àcid màlic dona lloc a diversos àcids orgànics, com el succínic, el fumàric i el xiquímic. Aquests àcids, juntament amb els aminoàcids i l'etanol (tant

el que entra per difusió com el que es genera intercel·lularment dins del gra de raïm), afavoreixen la formació d'èsters i enriqueixen el perfil aromàtic del producte.

“Segons Flanzly [8] la concentració de nitrogen derivat dels aminoàcids lliures augmenta ràpidament fins a un màxim entre el 7è i 10è dia de fermentació. En la varietat Carinyena, els més predominants son: gamma-aminobutírica, prolina, alanina i arginina”.

En les mostres d'estudi es van trobar principalment èsters etílics, la formació dels quals no es correlacionaria directament amb l'activitat enzimàtica pròpia de la MC, sinó més aviat amb la concentració d'àcids grassos. Segons estudis previs sobre la maceració carbònica, aquest procés podria afavorir l'alliberament d'àcids grassos en forma lliure o d'èsters etílics mitjançant l'acció enzimàtica d'àcid gras sintasa amb l'etanol. A més, també es van identificar èsters d'acetat, la síntesi dels quals està fortament condicionada per l'acció de l'alcohol acetiltransferasa [33].

En aquest estudi es van identificar 20 èsters, dels quals 19 es van detectar en totes les mostres analitzades. Tot i no ser quantificable en les mostres, el butanoat de pentil no es va poder identificar en el S100. Els èsters d'acetat (acetat d'etil, d'isobutil, d'isoamil i d'hexil), van mostrar la concentració més elevada a P100 (Vegeu Taula 8), compostos que estan associats a aromes afruitats com plàtan, pinya, fruita tropical. Aquests resultats poden indicar una intensitat aromàtica més elevada en aquesta mostra. En la Figura 14 es pot veure que en el P100 els pics cromatogràfics són més grans en aquests grup d'èsters.

La resta d'èsters també presenten concentracions més elevades a P100, atribuïbles a l'activitat enzimàtica dins del gra de raïm. Com l'octanoat de metil, èster associat amb el descriptor de taronja. En resum, P100 és la mostra més rica en èsters, amb una disminució progressiva de la concentració segons es redueix el percentatge de premsat en les altres mostres.

Aldehids/cetones

En el cas dels aldehids i les cetones, es van identificar cinc compostos cetònics en les mostres estudiades. Aquests compostos es formen majoritàriament durant la FAL per acció del metabolisme secundari dels llevats o bé per degradacions químiques i enzimàtiques.

La majoria de les cetones han presentat concentracions més elevades a P100 (Taula 8), indicant una probable activitat enzimàtica més accentuada a l'interior del gra de raïm, amb l'excepció del benzaldehid, que s'ha trobat en major concentració a la mostra S100, possiblement per la major vulnerabilitat a l'oxidació dels àcids fenòlics (àcids cinàmics). En el cas de l'acetoïna i 3-pentanona, només es van detectar a la mostra P100, i la 2-nonanona no es va poder identificar en la mostra S100.

Terpens

Els compostos terpènics són metabòlits secundaris de les plantes derivats de l'Acetil-Coa. Aquests compostos constitueixen una part important de l'aroma varietal i, a diferència d'altres molècules volàtils, no es veuen influenciats pel metabolisme dels llevats durant la FAL [9].

En totes les mostres es van identificar dos terpens: linalol i citronel·lol, amb una concentració més elevada a la mostra P100. És lògic que aquestes molècules presents en la mateixa varietat es trobin en més concentració en la fracció del premsat. Per això, com es pot veure en la Taula 8 la concentració més elevada de la mostra P100 es pot veure totalment reflectida en la Figura 14.

Tot i que la diferència de concentració entre les altres mostres podria tenir un impacte sensorial menys rellevant, en el cas de P100, aquestes concentracions més elevades podrien contribuir de manera notable al perfil aromàtic final del vi.

Àcids

Tal com es reflecteix en la Taula 8 es van identificar cinc àcids en les mostres estudiades. Aquests compostos solen estar associats a aromes punxants, rancis o, en alguns casos, desagradables. Els més destacats són l'àcid octanoic i l'àcid acètic, amb les concentracions més elevades.

En general, la mostra P100 presenta valors més elevats, un fet que pot atribuir-se a una major activitat de les vies metabòliques implicades en la formació d'àcids orgànics durant la maceració carbònica. A la vegada, el major alliberament d'àcids en la fracció del premsat està totalment relacionada amb la major concentració d'esters detectada en la mostra P100, ja que aquests àcids tenen una participació clara en la formació d'aquests compostos.

3.4. Perfil organolèptic

Prova triangular:

La primera part de l'anàlisi sensorial va consistir en una prova triangular composta per 6 tests, amb l'objectiu d'avaluar si els tastadors podien distingir entre les diferents mostres.

Com es pot veure a la Taula 9, a la sèrie 1 (P100 vs S100), 14 dels 20 tastadors van identificar correctament la mostra diferent, en canvi, 6 tastadors no van ser capaços de diferenciar-les. Aquest resultat indica que les dues fraccions del 100% presenten diferències sensorials significatives, i que, quan es separen al descubar es generen productes clarament diferents. A les sèries 3, 4, 5 i 6, els tastadors també van ser capaços de percebre diferències significatives entre les mostres. Cal destacar la sèrie 4 (S100 vs 75-25), on la capacitat de diferenciació va ser especialment alta, fins i tot superior a la sèrie 1. En canvi, a la sèrie 2 (75-25 vs 50-50), només 9 tastadors van encertar i 11 van fallar, indicant que no hi ha una diferència significativa entre aquestes dues mostres. Això està en consonància amb la majoria dels paràmetres enològics i dels compostos aromàtics determinats, ja que en molts casos no s'observen diferències significatives entre aquestes dues mostres. Un cop finalitzada la part de diferenciació, es va demanar als tastadors que indiquessin quina mostra preferien. En totes les sèries en què es presentava la mostra P100 (sèrie 1,3 i 5), aquesta va ser escollida com la mostra preferida. En cap de les sèries la mostra S100 va ser valorada com la preferida pels tastadors.

Taula 9: Resum de les respostes obtingudes en la prova triangular, tant de diferències entre mostres com de preferència.

Sèrie	Vins enfrontats	RC	RI	d.s	Preferència
1	P100 vs S100	14	6	sí	16 P100 i 4 S100
2	75-25 vs 50-50	9	11	ns	9 75-25 i 11 50-50
3	50-50 vs P100	14	6	sí	17 P100 i 3 50-50
4	S100 vs 75-25	17	3	sí	14 75-25 i 6 S100
5	P100 vs 75-25	13	7	sí	11 P100 i 9 75-25
6	S100 vs 50-50	14	6	sí	5 S100 i 15 50-50

RC: respostes correctes.

RI: respostes incorrectes.

d.s: diferències significatives.

ns: no hi ha diferències significatives.

Aquests resultats confirmen que existeixen diferències sensorials marcades entre les fraccions, especialment entre el P100 i el S100, i que els tastadors mostren una clara preferència per la fracció del premsat (P100).

Prova descriptiva

Per completar l'anàlisi sensorial, els tastadors van puntuar un seguit d'atributs, representats en una fitxa de tast dividida en característiques olfactives i gustatives (Figura 7).

Respecte als atributs olfactivs, es va avaluar fruita blanca, fruita tropical, plàtan, cítric, fruita vermella, espècies, torrats, vegetals, terròs i acetat d'etil. En relació amb els atributs gustatius, es va valorar l'acidesa, la sensació alcohòlica, el cos o volum en boca i la sensació global d'equilibri. Cada tastador va assignar una puntuació d'intensitat entre 1 i 5 per a cada atribut detectat en la copa. L'elecció dels diferents atributs es va basar principalment en el coneixement previ de la varietat de raïm (carinyena) i l'estil de vinificació utilitzat (MC).

A la Figura 15 es poden veure tots els atributs puntuats a l'anàlisi sensorial, indicant quins són significatius per discriminar i diferenciar les quatre mostres. Com es pot observar, els atributs fruita vermella, acetat d'etil, acidesa i alcohòlic no van presentar diferències significatives. En el cas de la fruita vermella és possible que les mostres no destaquessin especialment per aquest atribut, fent que les puntuacions fossin força similars en totes les mostres, a banda que és un descriptor molt comú en un vi negre. L'acetat d'etil, que es va incloure com a descriptor negatiu (pegament), tampoc va ser útil per distingir les mostres. En relació amb l'acidesa i el grau alcohòlic, aquests resultats mostren que, tot i que estadísticament els paràmetres analítics permeten diferenciar les mostres, els tastadors no van ser capaços de percebre diferències entre aquests valors. Al tenir uns valors tan alts en totes les mostres, és difícil distingir entre elles.

El fet més interessant és que la majoria dels atributs aromàtics sí que van resultar significatius per diferenciar les mostres. Per tant, es pot concloure que entre les quatre mostres hi ha diferències prou clares que permeten identificar com a mínim dos productes diferents.

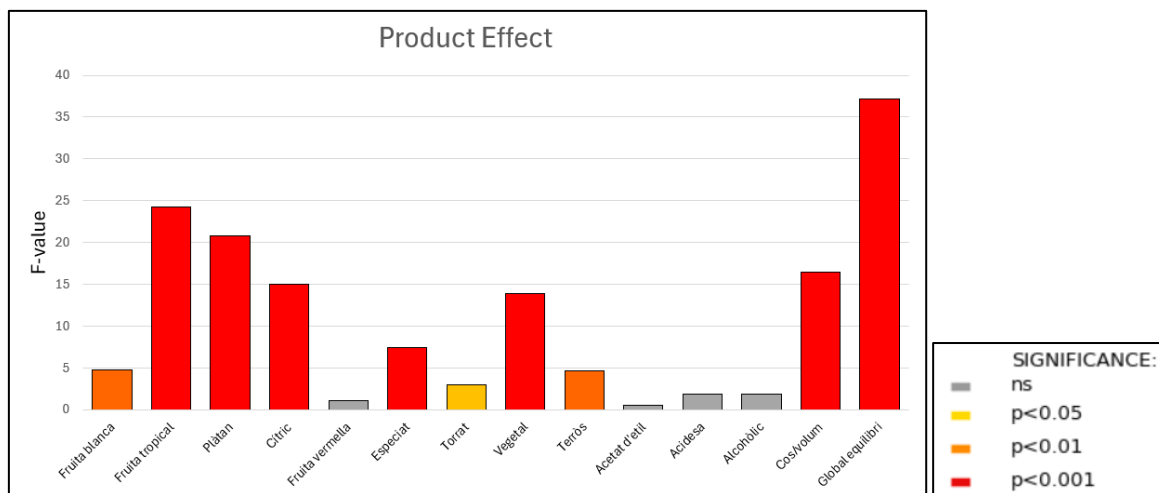


Figura 15: Diferenciació significativa dels atributs en el tast descriptiu sensorial.

A la Figura 16, es mostra la caracterització de les quatre mostres segons el bi-plot original generat a partir de l'Anàlisi de Components Principals (PCA) realitzada amb Panel Check. Per una millor interpretació, s'han eliminat els descriptors que no presentaven significació estadística en la separació de les mostres (Figura 15). En aquesta anàlisi els atributs més allunyats del punt d'origen indiquen una major contribució a l'hora de separar les mostres. La mostra P100, es caracteritza pels descriptors plàtan, cítric, especialat i un bon equilibri global. La mostra 75-25, destaca especialment per la fruita blanca i la fruita tropical. D'altra banda, la mostra S100 es caracteritza pels descriptors associats a aromes vegetals i terrosos. Finalment, la mostra 50-50 no mostra una associació clara amb cap atribut específic, fet que es reflecteix en la seva posició. Aquesta distribució indica que, segons els tastadors, es troba en un punt d'equilibri en tots els descriptors, sense destacar-ne en cap. Tot i això, si s'observa en el PC2, tendeix cap al perfil del sagnat, mentre que el PC1 la relaciona amb el premsat. Per tant, es pot considerar una mostra representativa d'una composició equilibrada entre les dues fraccions.

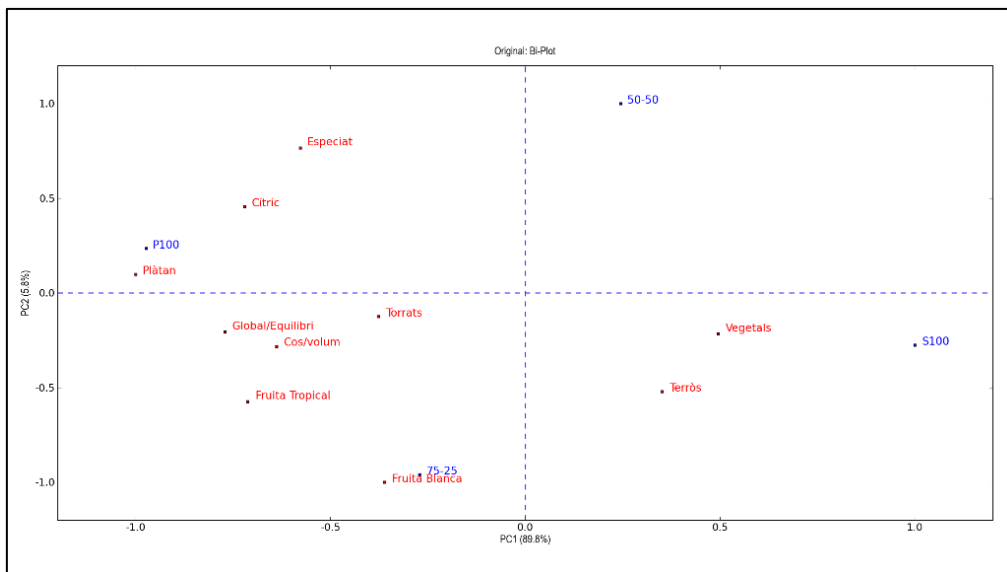


Figura 16: Original: Bi-plot, caracterització de les mostres.

Finalment, a la Figura 17 es representa el gràfic d'aranya amb tots els atributs valorats durant l'anàlisi sensorial. Amb relació als descriptors aromàtics, els tastadors van puntuar amb el valor més alt l'aroma de plàtan en la mostra P100, un descriptor habitual en aquest tipus de vinificació. Aquesta mostra també va destacar pel descriptor cítric. Els dos resultats es poden relacionar directament amb les dades de la Taula 8, on s'observa que els èsters d'acetat (responsables d'aromes afruitats) es troben en major concentració al P100. Els atributs de fruita blanca i tropical també van ser associats principalment a la mostra P100, seguida de la 75-25. Aquesta percepció de la mostra es pot explicar per la concentració més elevada d'èsters en les fraccions del premsat, tal com ja s'ha comentat.

Pel que fa als atributs aromàtics especiat i torrat, les puntuacions més altes es van donar a la mostra P100, seguida per la 75-25, la 50-50 i finalment S100. Aquest patró és coherent amb la composició volàtil observada en la Taula 8, ja que la mostra P100 va presentar una major concentració d'alcohols superiors i compostos cetònics, responsables d'aquest perfil aromàtic més complex. En canvi, les aromes vegetals i terroses van ser més valorades a la mostra S100, sense diferències entre la resta de mostres. A més de la menor concentració d'èsters i alcohols superiors en el S100 (fet ja observat a la Taula 8 i a la Figura 14), cal destacar l'elevada presència de compostos associats a aromes herbàcies i de xampinyó. Aquest desequilibri fa que les notes vegetals, considerades menys agradables, destaquin encara més per la manca de complexitat i intensitat d'altres aromes en la mostra.

En el cas dels descriptors gustatius, aquests van representar un menor impacte en la diferenciació de les mostres. L'acidesa i l'alcohol es van puntuar de manera similar en les 4 mostres, lògic pel que fa als valors similars del paràmetre acidesa total i el grau alcohòlic de la Taula 6. El descriptor de cos/volum sí que va permetre discriminar les mostres, concordant les diferències referides als paràmetres d'IPT i polifenols (Taula 6), sent P100 la mostra que es puntua amb més "cos". Finalment, el paràmetre global o equilibri va reflectir un ordre de preferència clar, amb P100 com a mostra més equilibrada, seguida de 75-25, 50-50 i S100.

En resum, la mostra P100 va ser percebuda com la més complexa tant a nivell aromàtic com gustatiu. En canvi, la mostra S100, malgrat presentar un perfil cromatogràfic similar, es va valorar amb menys complexitat i menys concentració, arribant fins i tot a destacar-hi possibles notes negatives o defectes sensorials.

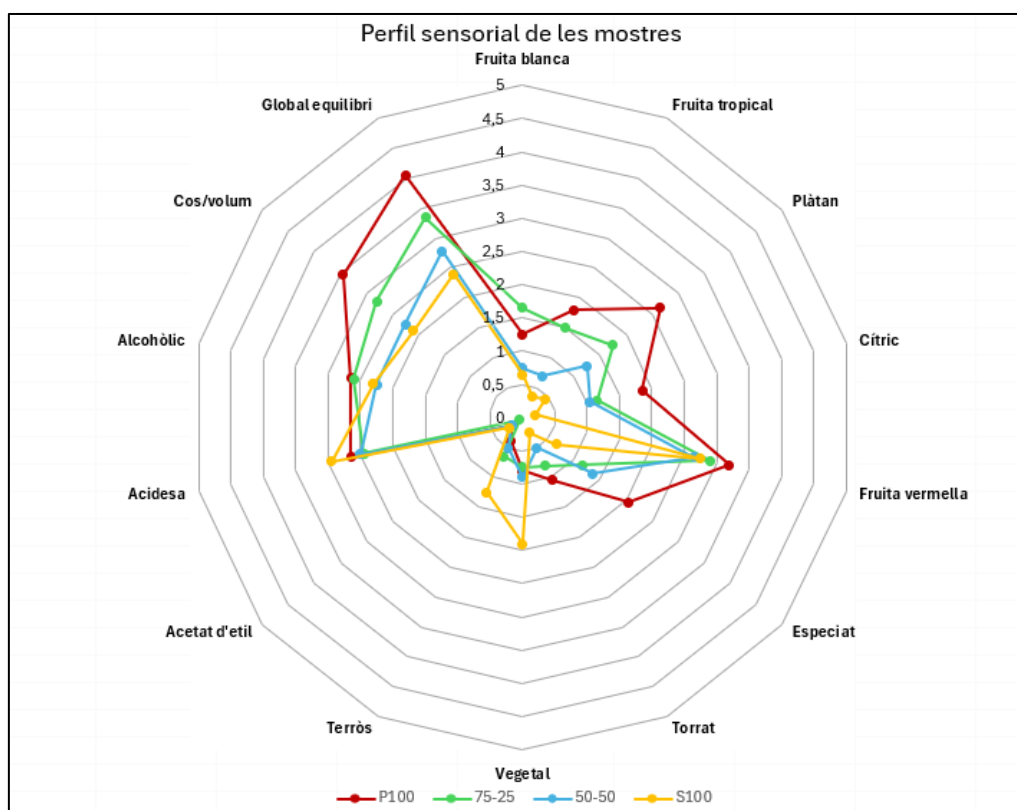


Figura 17: Diagrama d'aranya fet sobre els resultats del tast descriptiu.

4. Conclusions

Els resultats obtinguts demostren que les dues fraccions derivades de la maceració carbònica (MC) presenten diferències significatives entre elles. La separació completa d'aquestes fraccions (premsat i sagnat) en un vi elaborat amb la varietat Carinyena ha permès distingir-les clarament des d'un punt de vista qualitatiu en el producte final. La diferent intensitat dels processos bioquímics que tenen lloc tant a la fase líquida com gasosa, ambdues en condicions d'anaerobiosi, es reflecteix tant en els paràmetres analítics com en les característiques sensorials del vi resultant.

Pel que fa a la qualitat general, la mostra P100 ha destacat com la més ben valorada en tots els àmbits analitzats. Químicament, destaca per una acidesa total més elevada i un pH més baix, paràmetres que són indicadors d'una millor estabilitat del vi al llarg del temps. A més, ha presentat una major concentració fenòlica que li aporta una major complexitat i capacitat d'envelliment. Tot i que l'anàlisi cromatogràfica mostra perfils aromàtics similars entre les diferents mostres (confirmant la seva mateixa procedència), P100 es caracteritza per una major concentració d'èsters, àcids i alcohols. Aquesta diferència tant quantitativa com qualitativa, es reflecteix en una intensitat i complexitat aromàtica més elevada. Des del punt de vista sensorial, els tastadors van poder diferenciar clarament les mostres, especialment entre P100 i S100. La mostra P100 va rebre puntuacions més elevades en descriptors olfactivs relacionats amb fruites, així com en atributs gustatius d'equilibri. En canvi, la mostra S100 va rebre les valoracions més baixes, destacant per una menor harmonia i una presència més marcada de descriptors considerats com a negatius.

En conjunt, els resultats sensorials van confirmar la tendència observada al llarg de l'estudi: la mostra P100 és la que presenta els valors més òptims. En les altres mostres, s'observa que a mesura que augmenta el percentatge de fracció de premsat, també ho fa la qualitat percebuda.

Les mostres copejades (75-25 i 50-50) també s'han diferenciat clarament de les fraccions individuals de premsat (P100) i sagnat (S100). Habitualment, les dues fraccions de la MC es combinen per obtenir un únic vi i optimitzar el rendiment del producte. No obstant això, en aquest estudi cap dels cupatges ha superat qualitativament la mostra P100. Entre les dues opcions de cupatge, la mostra 75-25 es presenta com l'alternativa més coherent si es volgués barrejar sense perdre del tot la qualitat del producte. A més, aquesta proporció podria afavorir interaccions entre compostos fenòlics que podrien contribuir a una millor estabilitat i capacitat de guarda del producte.

Amb aquest estudi, es pot concloure que la fracció del premsat presenta unes característiques qualitatives clarament superiors a les de la fracció del sagnat. Per tant, la separació total de les dues fraccions en el procés de vinificació mitjançant maceració carbònica (MC) seria una opció coherent si l'objectiu és extreure el màxim potencial i qualitat del producte. Malgrat que el sagnat mostri una qualitat aparentment inferior, el seu perfil aromàtic i les seves peculiaritats poden resultar útils en altres productes enològics, com ara cupatges per afavorir altres vins joves o per aportar frescor a vins en una etapa avançada. A més, els resultats obtinguts, permeten plantejar la idea d'elaborar una gamma de vins de maceració carbònica diferenciada per fraccions, on el vi de gamma alta correspongui al premsat i la gamma més accessible el sagnat.

L'estudi ha permès aprofundir en la comprensió dels processos bioquímics que tenen lloc durant la maceració carbònica (MC) i com aquests impacten directament en la qualitat del producte final. Tot i que l'estat de maduració no ha estat l'òptim, els resultats obtinguts han estat consistents, evidenciant el potencial de la varietat Carinyena per a l'elaboració de vins mitjançant la MC, aportant-hi un caràcter singular i distintiu.

De cara a futures recerques, seria interessant controlar amb més precisió variables com la temperatura i l'absència d'oxigen durant la maceració carbònica, amb l'objectiu de millorar especialment la qualitat de la fracció del sagnat. De la mateixa manera, aprofundir en l'estudi que té aquesta varietat treballada en aquesta tècnica envers la capacitat d'envellir, ja que podria oferir una visió més completa del comportament d'aquests vins al llarg del temps.

En definitiva, els objectius a llarg termini es centrarien en vinificacions en anys successiu per tal de consolidar els resultats obtinguts i aprofundir en el coneixement de la maceració carbònica, amb especial atenció a l'evolució, estabilitat i capacitat d'envelliment del producte al llarg del temps.

5. Agraïments

Vull expressar el meu sincer agraïment a la Dra. Laura Aceña Muñoz, tutora del meu Treball de Fi de Grau, per la seva dedicació i acompanyament durant tot el procés. Gràcies per guiar-me, per creure en aquest projecte, i per facilitar-me la realització d'algunes anàlisis que, sense la seva proposta i suport, no hauria pogut dur a terme. El seu esforç per ajudar-me a treure el màxim rendiment del meu treball ha estat fonamental.

També voldria agrair a tot el professorat del Grau d'Enologia de la Universitat Rovira i Virgili la seva tasca i dedicació, així com tots els coneixements transmesos durant aquests quatre anys de formació, que han estat claus en el meu creixement acadèmic i personal.

A més, agraeixo a la Universitat Rovira i Virgili per posar a la meua disposició les seves instal·lacions, que m'han permès realitzar la part analítica del treball i aprofundir considerablement els continguts.

Finalment, vull fer un agraïment molt especial al Celler Masroig, on he tingut l'oportunitat de créixer tant professionalment com acadèmicament durant els darrers anys. La confiança i llibertat que m'han donat per dur a terme el projecte experimental ha estat clau per desenvolupar aquest TFG.

6. Bibliografia:

- [1] González-Arenzana L, Santamaría R, Escribano-Viana R, Portu J, Garijo P, López-Alfaro I, López R, Santamaría P, Gutiérrez AR. Influence of the carbonic maceration winemaking method on the physicochemical, colour, aromatic and microbiological features of tempranillo red wines. Food Chem. [Internet]. 2020 [consultat 12 abr 2025]; 319:126569. Disponible a: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126569>
- [2] Vinoselección. El Blog de Vinoselección [Blog]. [consultat 16 abr 2025]. Disponible a: <https://blogadmin.vinoseleccion.com/blog/vinos/que-es-un-tinto-de-maceracion-carbonica/>
- [3] Bodegas Protos. Blog de Bodegas Protos [Blog]. [consultat 16 abr 2025]. Disponible a: <https://www.bodegasprotos.com/es/blog/louis-pasteur-y-el-vino/>
- [4] Proensa [Internet]. [lloc desconegut]. Proensa;2020 maig [consultat 16 abr 2025]. Disponible a: <https://www.proensa.com/la-maceracion-carbonica/>
- [5] Borderío. Blog Borderío, ¿Qué es la maceración carbónica?-Proceso de vinificación [blog]. [consultat 16 abr 2025]. Disponible a: <https://blog.borderio.com/que-es-la-maceracion-carbonica-proceso-de-vinificacion/>
- [6] Eventos CCI. Blog Eventos CCI [blog]. [consultat 17 abr 2025]. Disponible a: <https://eventoscci.com/beaujolais-nouveau-origen-y-proceso-de-elaboracion/>
- [7] Decántalo. Maceración Carbónica: un futuro prometedor [blog]. [consultat 17 abr 2025]. Disponible a: <https://www.decantalo.com/es/es/blog/maceracion-carbonica-un-futuro-prometedor-n726?srsrtid=AfmBOoqdBnmP3YcS1RvZt-SEeRfqVgHOx-nNHF3GcQwVHv9A-UP-zZzj>
- [8] Flanzzy C, Benard P, Flanzzy M. Bases teóricas. Dins: Flanzzy C, Benard P, Flanzzy M. La vinificación por maceración carbónica. Madrid:AMV Ediciones, 2010. P. 17-38.
- [9] Zhang Y-S, Du G, Gao Y-T, Wang L-W, Meng D, Li B-J, Brennan C, Wang M-Y, Zhao H, Wang S-Y, Guan W-Q. The effect of carbonic maceration during winemaking on the color, aroma and sensory properties of “Muscat Hamburg” wine. Molecules [Internet]. 2019 [Consultat 18 abr 2025];24(17):3120. Disponible a: <http://dx.doi.org/10.3390/molecules24173120>
- [10] Acenología revista de enología científica y profesional [Internet]. 2009 maig 30 [consultat 16 abr 2025]. Disponible a: https://www.acenologia.com/principios_maceracion_carbonica_cien0509/
- [11] Del cep a la copa. Vins de maceració carbónica [blog]. [consultat 18 abr 2025]. Disponible en: <https://delcepalacopa.home.blog/2021/10/13/vins-de-maceracio-carbonica/>
- [12] Decántalo. Intensamente cariñena, una variedad que traspasa fronteras [blog]. [consultat 18 abr 2025]. Disponible a: <https://www.decantalo.com/es/es/blog/intensamente-carinena-una-variedad-que-traspasa-fronteras-n141>
- [13] Celler Masroig [Internet]. Celler Masroig [consultat 18 abr 2025]. Disponible a: <https://cellermasroig.com/la-carinyena-la-base-dels-nostres-vins/>
- [14] Embalses.net [Internet]. Tarragona:Embalses.net;[consultat 5 maig 2025]. Disponible a: <https://www.embalses.net/pantano-249-guiamets.htmlEmbalses>
- [15] RuralCat [Internet]. Barcelona: Generalitat de Catalunya; [consultat 20 maig 2025]. Disponible a: <https://ruralcat.gencat.cat/agrometeo.estacionsRuralcat>

- [16] VITEC [Internet]. Falset (Tarragona):VITEC [consultat 19 abr 2025]. Disponible a: <https://vitec.wine/?lang=ca>
- [17] GAB System [Internet]. Moja (Barcelona): GAB Sistemática Analítica S.L.; [consultat 19 abr 2025]. Disponible a: <https://shop.gabsystem.com/es/>
- [18] García Barceló J. Técnicas analíticas para vinos [Internet]. 1a ed. Moja (Barcelona): GAB Sistemática Anlítica S.L.; [1990] [consultat 28 abr 2025]. Cap 1-6 Disponible a: <https://shop.gabsystem.com/img/cms/Capitulo%201-6.pdf>
- [19] GAB Sistemática Analítica SL. INST_NFA_Pack NFA [Internet]. Moja (Barcelona): GAB Sistemática Analítica S.L.; [any desconegut] [consultat 28 abr 2025]. Disponible a: https://shop.gabsystem.com/img/cms/INST_NFA_Pack%20NFA.pdf
- [20] GAB Sistemática Analítica. Promo Pack Cromatografía ML_Sp [Internet]. Moja-Olèrdola: GAB Sistemática Analítica S.L.; [any desconegut] [consultat 28 abr 2025]. Disponible a: https://shop.gabsystem.com/img/cms/Promo%20Pack%20Cromatografia%20ML_Sp.pdf
- [21] Organización Internacional de la Viña y el Vino. Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis [Internet]. París: OIV; 2025 març [consultat 20 abr 2025]. Disponible a: <https://www.oiv.int/sites/default/files/publication/2025-03/Compendium%20of%20MA%20Wine%20Comple%202025.pdf>
- [22] Ribéreau-Gayon J, Perynaud E, Sudraud P, Ribéreau-Gayon P. Tratado de Enología: Ciencias y Técnicas del vino. Tomo I: Análisis y control de los vinos. Buenos Aires: Ed. Hemisferio Sur S.A; 1980
- [23] Blouin J. Techniques d'analyses des moûts et des vins. Paris: Dujardin-Salleron; 1992.
- [24] Universidad de La Rioja. Grupo de Color [Internet]. Logroño: Universidad de La Rioja; [consultat 16 abr 2025]. Disponible a: <https://www.unirioja.es/color/descargas.shtml>
- [25] Pawliszyn J. Solid Phase Microextraction: Theory and Practice, Wiley-VCH, Inc., New York, 1997.
- [26] Acree TE, Arn H. Flavronet and human odor space [Internet]. Geneva (NY): Cornell University; [consultat 22 abr 2025] Disponible a: <http://www.flavornet.org/index.htm>
- [27] Sigma-Aldrich [Internet]. St. Louis (MO): Merck KGaA; [consultat 22 abr 2025]. Disponible a: <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/Redditpubchem.ncbi.nlm.nih.gov+2MilliporeSigma+2Bloomberg+2>
- [28] Wang BS, Wang XJ, Gong LK. The construction of a Williams design and randomization in cross-over clinical trials using SAS. J Stat Softw [Internet]. 2009 [consultat 9 abr 2025];29(1):1-10. Disponible a: <https://doi.org/10.18637/jss.v029.c01>
- [29] Gutierrez AR, Portu J, López R, Garijo P, González-Arenzana L, Santamaría P. Carbonic maceration vinification: A tool for wine alcohol reduction. Food Chem [Internet]. 2023 [consultat 22 maig 2025];426:136558. Disponible a <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.136558>
- [30] Ruiz-de-Villa C, Gombau J, Poblet M, Bordons A, Canals JM, Zamora F, Reguant C, Rozès N. *Torulaspora delbrueckii* Improves Organoleptic Properties and Promotes Malolactic Fermentation in Carbonic Maceration Wines. Fermentation [Internet]. 2023 [consultat 19 maig 2025];9(12):1021. Disponible a: <https://doi.org/10.3390/fermentation9121021>

[31] Sensing Konica Minolta [Internet]. Konica Minolta; s/d [consultat 22 maig 2025]. Disponible a: <https://sensing.konicaminolta.us/mx/blog/entendiendo-el-espacio-de-color-cie-lab/>

[32] Portu J, Guitérrez-Viguera AR, González-Arenzana L, Santamaría P. Characterization of the color paràmetres and monomèric phenolic composition of “Tempranillo” and “Graciano” wines made by carbonic maceration. Food Chem [Internet]. 2023 [consultat 22 maig 2025]; 406:134327. Disponible a: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134327>

[37] Tong W, Sun B, Ling M, Zhang X, Yang W, Shi Y, Pan Q, Duan C, Lan Y. Influence of modified carbonic maceration technique on the chemical and sensory characteristics of Cabernet Sauvignon wines. Food chem [Internet]. 2023 [consultat 17 maig 2025];403:134341. Disponible a: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134341>

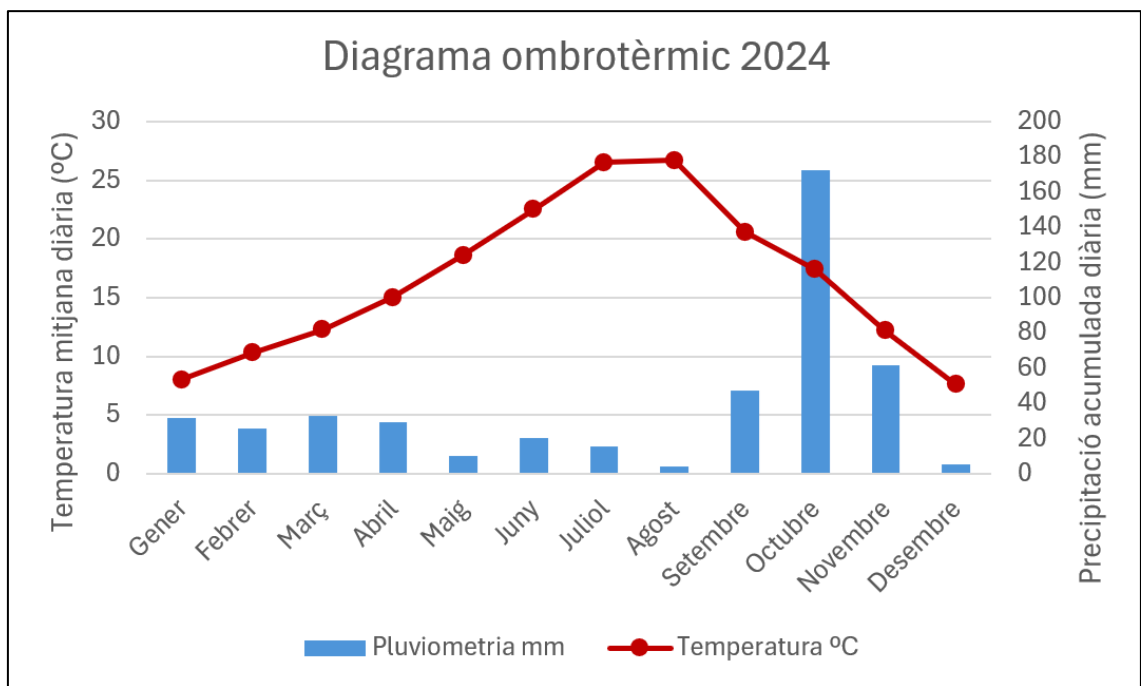
7. Annexos:

7.1. Recopilació climàtica de l'any 2024. Dades de l'estació meteorològica de Masroig i diagrama ombrotèrmic.

22/5/25, 9:32

el Masroig

Any null (null)	Mes null (null)	Temperatura mitjana diària °C (°C)	Temperatura màxima diària + hora °C (°C)	Temperatura mínima diària + hora °C (°C)	Precipitació acumulada diària mm (mm)
2024	1	8.0	21.2	-3.7	31.8
2024	2	10.3	21.9	0.7	25.8
2024	3	12.3	29.0	-0.4	33.0
2024	4	15.0	32.3	1.5	29.6
2024	5	18.6	34.3	4.7	10.2
2024	6	22.5	33.3	9.9	20.3
2024	7	26.5	39.8	13.6	15.5
2024	8	26.7	39.4	13.4	4.1
2024	9	20.6	34.1	7.6	47.1
2024	10	17.4	29.0	6.4	172.7
2024	11	12.2	23.9	1.6	61.7
2024	12	7.6	20.3	-0.8	5.7



7.2. Taules d'organització: nomenament de les copes per cada posició i sèrie en la prova triangular i quadrats llatins de Williams per la prova descriptiva.

Sèrie 1: P100 vs S100				Sèrie 2: 75-25 vs 50-50				Sèrie 3: 50-50 vs P100			
Posició	Nº de mostra			Posició	Nº de mostra			Posició	Nº de mostra		
1	123	856	245	1	645	478	149	1	368	560	724
	P100	P100	S100		75-25	50-50	75-25		P100	50-50	50-50
2	546	465	754	2	123	856	245	2	645	478	149
	P100	S100	P100		50-50	75-25	75-25		P100	P100	50-50
3	234	311	888	3	546	465	754	3	123	856	245
	S100	P100	P100		50-50	50-50	75-25		P100	50-50	P100
4	434	134	602	4	234	311	888	4	546	465	754
	S100	S100	P100		50-50	75-25	50-50		50-50	P100	P100
5	368	560	724	5	434	134	602	5	234	311	888
	S100	P100	S100		75-25	50-50	50-50		50-50	50-50	P100
6	645	478	149	6	368	560	724	6	434	134	602
	P100	S100	S100		75-25	75-25	50-50		50-50	P100	50-50
Sèrie 4: S100 vs 75-25				Sèrie 5: P100 vs 75-25				Sèrie 6: S100 vs 50-50			
Posició	Nº de mostra			Posició	Nº de mostra			Posició	Nº de mostra		
1	434	134	602	1	234	311	888	1	546	465	754
	75-25	75-25	S100		75-25	P100	75-25		S100	50-50	50-50
2	368	560	724	2	434	134	602	2	234	311	888
	75-25	S100	75-25		P100	75-25	75-25		S100	S100	50-50
3	645	478	149	3	368	560	724	3	434	134	602
	S100	75-25	75-25		P100	P100	75-25		S100	50-50	S100
4	123	856	245	4	645	478	149	4	368	560	724
	S100	S100	75-25		P100	75-25	P100		50-50	S100	S100
5	546	465	754	5	123	856	245	5	645	478	149
	S100	75-25	S100		75-25	P100	P100		50-50	50-50	50-50
6	234	311	888	6	546	465	754	6	123	856	245
	75-25	S100	S100		75-25	75-25	P100		50-50	S100	50-50

P100 = Copa 1 = M
 75-25 = Copa 2 = X
 50-50 = Copa 3 = B
 S100 = Copa 4 = J

Nº de tastador	Nº Copa	Nº Copa	Nº Copa	Nº Copa
T 1 / T 7 / T 13	1	2	4	3
T 2 / T 8 / T 14	2	3	1	4
T 3 / T 9 / T 15	3	4	2	1
T 4 / T 10 / T 16	4	1	3	2
T 5 / T 11 / T 17	1	2	4	3
T 6 / T 12 / T 18	2	3	1	4

Nº de tastador	Nº Copa	Nº Copa	Nº Copa	Nº Copa
T 1 / T 7 / T 13	M	X	J	B
T 2 / T 8 / T 14	X	B	M	J
T 3 / T 9 / T 15	B	J	X	M
T 4 / T 10 / T 16	J	M	B	X
T 5 / T 11 / T 17	M	X	J	B
T 6 / T 12 / T 18	X	B	M	J

7.3. Taula de la llei binomial emprada pel tractament de dades de la prova triangular.

Table 2 ■ Tables de la loi binômiale p = 1/3. Table 2 (suite) ■ Tables de la loi binômiale p = 1/3.

k ⁿ	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0	0,132	0,088	0,059	0,039	0,026	0,017	0,012	0,008	0,005	0,003	0,002
1	0,329	0,263	0,205	0,156	0,117	0,087	0,064	0,046	0,033	0,024	0,017
2	0,329	0,329	0,307	0,273	0,234	0,195	0,159	0,127	0,100	0,078	0,060
3	0,165	0,219	0,256	0,273	0,273	0,260	0,238	0,212	0,184	0,156	0,130
4	0,041	0,082	0,128	0,171	0,205	0,228	0,238	0,230	0,214	0,195	
5	0,004	0,016	0,038	0,068	0,102	0,137	0,167	0,191	0,207	0,214	0,214
6	0,001	0,006	0,017	0,034	0,057	0,083	0,111	0,138	0,161	0,179	
7											
8											
9											
10											
11											
12											

k ⁿ	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
0	0,002	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	0,012	0,009	0,006	0,004	0,003	0,002	0,001	0,001	-	-	-
2	0,046	0,035	0,026	0,019	0,014	0,011	0,008	0,006	0,004	0,003	0,002
3	0,107	0,086	0,069	0,055	0,043	0,033	0,026	0,020	0,015	0,011	0,009
4	0,173	0,151	0,129	0,109	0,091	0,075	0,061	0,049	0,039	0,031	0,025
5	0,208	0,196	0,181	0,164	0,146	0,127	0,110	0,094	0,079	0,066	0,054
6	0,190	0,196	0,196	0,191	0,182	0,170	0,156	0,141	0,125	0,110	0,095
7	0,136	0,154	0,168	0,178	0,182	0,182	0,178	0,171	0,161	0,149	0,136
8	0,077	0,096	0,116	0,133	0,148	0,159	0,167	0,171	0,171	0,167	0,161
9	0,034	0,048	0,064	0,081	0,099	0,115	0,130	0,142	0,152	0,158	0,161
10	0,012	0,019	0,029	0,041	0,054	0,069	0,084	0,100	0,114	0,126	0,137
11	0,003	0,006	0,011	0,017	0,025	0,035	0,046	0,059	0,072	0,086	0,100
12	-	0,002	0,003	0,006	0,009	0,014	0,021	0,029	0,039	0,050	0,062
13	-										
14	-										
15	-										
16	-										
17	-										