

Núria Vera i Valls

**ESTUDI DE LA MADURESA TECNOLÒGICA,  
FENÒLICA I AROMÀTICA EN LES VARIETATS  
DE GARNATXA NEGRA I CABERNET  
SAUVIGNON**

**TREBALL DE FINAL DE MASTER**

**Dirigit per: Montserrat Mestres Solé**

**Máster en BEBIDAS FERMENTADAS**

**Facultat d'Enologia**



**UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI**

**Tarragona**

**Juny del 2023**



# Índex

<b>Abstract</b> .....	1
<b>Resum</b> .....	2
<b>1. Introducció</b> .....	3
1.1 Composició del raïm negre .....	5
1.2 Control de maduresa i qualitat del raïm .....	8
1.3 Objectiu .....	9
<b>2. Material i mètodes</b> .....	10
2.1 Mostres i mostreig .....	10
2.2 Control de maduresa .....	10
2.3 Preparació de les mostres per a la seva anàlisi.....	12
2.4 Determinació de paràmetres fisicoquímics.....	12
2.4.1 Sòlids solubles totals .....	12
2.4.2 pH .....	12
2.4.3 Característiques cromàtiques .....	13
2.4.4 Índex de polifenols totals .....	13
2.4.5 Contingut d'antocians .....	13
2.5 Anàlisi de volàtils .....	14
2.5.1 Extracció dels compostos volàtils .....	14
2.5.2 Cromatografia.....	15
<b>3. Resultats i discussió</b> .....	17
3.1 Optimització dels mètodes .....	17
3.1.1 Optimització dels mètodes d'Antocians .....	17
3.1.2 Optimització d'extracció de volàtils .....	19
3.2 Paràmetres maduresa tecnològica .....	20
3.2.1 Evolució dels sucres .....	20
3.2.2 Evolució de l'acidesa .....	21
3.3 Paràmetres maduresa fenòlica .....	22
3.4 Paràmetres maduresa aromàtica.....	24
<b>4. Conclusions</b> .....	30
<b>5. Perspectives de futur</b> .....	31
<b>Bibliografia</b> .....	32
<b>Agraïments</b> .....	34
<b>Annex I</b> .....	35



## **Abstract**

The grape is an important fruit in the Mediterranean diet. In Catalonia and Spain almost 95% of grapes are grown for wine production, while only 5% are for direct consumption. Wine growing has become an important economic driving force in these regions.

Vitis is a plant adapted to the mild winters, plentiful springs, warm, dry and long summers, dry autumns of the Mediterranean climate. The quality of the wines depends on the climate, the microclimate created by the orography, the nutritional status of the plants and the winemaking practices. Climate change caused by global warming is a factor that cannot be controlled and is affecting the production of raisins. Adverse weather phenomena, such as heat waves and low rainfall, have led to early ripening and a decrease in wine yields.

In this study, the technological, phenolic, and aromatic maturity of the Cabernet Sauvignon and Garnatxa Negra grape varieties was assessed. Different parameters were analysed to determine the state of maturity of the wines.

Trends were observed in the technological, phenolic, and aromatic maturity parameters of the grape varieties studied. The plugs affected some parameters, and the freezing of the samples had an impact on the phenolic compounds of the Garnatxa Negra. The technological and phenolic maturity were in line, and the analysis of the volatile compounds allowed a more precise characterisation of the maturity stage.

**Key words:** red grape, climate change, maturity technological, maturity phenolic, maturity aromatic, Garnatxa negra i Cabernet sauvignon.

## **Resum**

El raïm és una fruita destacada dins de la dieta mediterrània. A Catalunya i a Espanya gairebé el 95% del raïm es cultiva per a la producció de vi, mentre que només el 5% és per a consum directe. La vitivinicultura s'ha convertit en un motor econòmic important en aquestes regions.

La vinya és una planta adaptada als hiverns suaus, primaveres plujoses, estius càlids i secs, i tardors llargues i seques del clima mediterrani. La qualitat de les vinyes depèn del clima, del microclima creat per la orografia, de l'estat nutricional de les plantes i de les pràctiques vitivinícoles. El canvi climàtic causat per l'escalfament global és un factor que no es pot controlar i que està afectant la producció de raïm. Els fenòmens meteorològics adversos, com les onades de calor i la poca precipitació, han provocat una maduració precoç i una disminució del rendiment de les vinyes.

En aquest estudi es va avaluar la maduresa tecnològica, fenòlica i aromàtica de les varietats de raïm Cabernet Sauvignon i Garnatxa Negra. Es van analitzar diferents paràmetres per determinar l'estat de maduració de les vinyes.

Es van observar tendències en els paràmetres de maduresa tecnològica, fenòlica i aromàtica de les varietats de raïm estudiades. Les pluges van afectar alguns paràmetres, i la congelació de les mostres va tenir un impacte en els compostos fenòlics de la Garnatxa Negra. La maduresa tecnològica i fenòlica estaven en línia, i l'anàlisi dels compostos volàtils va permetre una caracterització més precisa de l'estat de maduració.

**Paraules clau:** raïm negre, canvi climàtic, maduresa tecnològica, maduresa fenòlica, maduresa aromàtica, Garnatxa negra i Cabernet sauvignon.

## 1. Introducció

El raïm, *Vitis vinifera* subespècie *vinifera*, és una de les fruites més destacades de la dieta mediterrània la qual cosa ja ens indica la importància que té el clima que aporta aquest mar a l'adaptació d'aquesta planta al nostre territori. Tot i així cal dir que tant a Catalunya com a Espanya, gairebé el 95% del raïm que es cultiva és utilitzat per vinificar i només un 5% pertany a varietats de raïm del que en diem de taula. Això es deu a que ens trobem a un territori on hi ha una gran tradició històrica que envolta aquest producte fins el punt que la vitivinicultura s'ha convertit en un motor de l'economia (*OTE-Viticultura*, 2022).

*Vitis vinifera* subespècie *vinifera* és una planta semi llenyosa i enfiladissa que dona fruits en forma de baia. Aquests fruits estan agrupats en una infructescència anomenada raïm de raïms.

La vinya, cultiu originari de la conca del Mediterrani i Orient Pròxim, és una planta adaptada als hiverns suaus, primaveres plujoses, estius càlids i secs i començaments de la tardor llargs i secs típics del clima mediterrani. També cal tenir en compte que dins de la globalitat del clima, les vinyes creen un microclima diferent segons la seva orografia. La qualitat i bon estat d'aquestes vinyes dependrà, per tant, d'aquest clima i microclima però, també del seu estat nutricional que variarà segons el sòl i la seva fertilitat, l'estrès hídric -provocat, si és el cas, per les poques precipitacions a la primavera-, i les pràctiques vitivinícoles, sent tots aquests factors que afectaran significativament tant al procés de la maduració com a la composició química final de les baies de *Vitis vinifera*.

Si bé l'agricultor pot intervenir en molts dels factors esmentats per millorar la producció, n'hi ha un en el que no pot intervenir-hi i que cada cop és fa més evident: el canvi climàtic provocat per l'escalfament global del nostre planeta. La pròpia Organització Internacional de la Vinya i el Vi (OIV) ha presentat un informe ("Perspectivas de La Producción Mundial de Vino," 2022) en el que diu que, a la Unió Europea, l'any 2022 va ser un any marcat per fenòmens meteorològics adversos al llarg de tot el procés vegetatiu de la vinya els quals van causar una descompensació en el seu desenvolupament. Les onades de calor i la poca precipitació que es van viure durant la primavera i estiu a tot Europa van provocar una maduració precoç i una davallada del rendiment de la vinya. L'única cosa que va permetre que el sector no patís tantes pèrdues com s'esperava en un inici, van ser les pluges viscudes a

finals d'estiu tot i que sí que es va produir un avançament generalitzat de la data de verema.

A aquesta problemàtica en la disminució del volum de la collita cal sumar-li el grandíssim increment dels costos de producció lligats sobretot a les pujades de preu dels combustibles i l'energia i, a més el *handicap* que suposa el fet que ens trobem davant una davallada del consum del vi degut a la inflació: el desembre del 2022 es va estimar que el consum d'aquest producte va caure un 8,5% respecte del mateix període de l'any anterior (*Índices Nacionales de Clases(50904)*, 2022)). Per això, el cost de producció d'aquest producte contrasta amb la davallada de preu d'aquest, que a la verema del 2022 es va pagar aproximadament a 0,40 euros/Kg (*Calculen Que La Verema Serà Almenys Un 25% Menor per Sequera i Cops de Calor*, 2022) sent un preu insuficient per cobrir totes les despeses que comporta veremar. Per tant, si no es prenen mesures dràstiques el més aviat possible, seguirem amb la tendència de l'última dècada de despoblació de les zones rurals amb l'abandonament del conreu de les terres, entre les que hi trobem les vinyes. De fet, cada cop són més les notícies que ens arriben sobre les dificultats que té el vinyater per seguir endavant amb la seva feina i que estan provocant que cada cop hi hagi més pagesos que es plantegin o optin per deixar el raïm al cep, ja que els surt més a compte que veremar-lo.

Per altra banda, cal dir que el canvi climàtic no només afecta a la quantitat de raïm que s'obté si no també a la seva qualitat ja que, d'un temps cap a aquí, s'ha detectat una descompensació entre el que es coneix com la maduresa fenòlica (que comprèn aquells paràmetres relacionats amb els compostos fenòlics que donen color i astringència) i la maduresa tecnològica (que comprèn els paràmetres referents a la quantitat de sucres i d'àcids) i, a més, també existeix una descompensació dins aquesta última. La separació cada vegada més evident d'aquestes dues madureses causa que si el viticultor recull el raïm quan aquest es troba en el punt òptim per a la maduresa tecnològica, el vi tindrà un grau adequat però com que encara no s'ha arribat a la maduresa fenòlica, el color d'aquest vi serà molt pobre i visualment no adquirirà els estàndards de qualitat demanats pel consumidor, causant així una baixada de preu d'aquest producte. En el cas contrari, si el viticultor s'espera a recollir el raïm quan hagi adquirit la maduració fenòlica òptima, aquest ja serà sobremadur pel que fa a la maduresa tecnològica, de manera que hi haurà un excés de sucres i una disminució excessiva dels àcids que donarà lloc a un vi desequilibrat

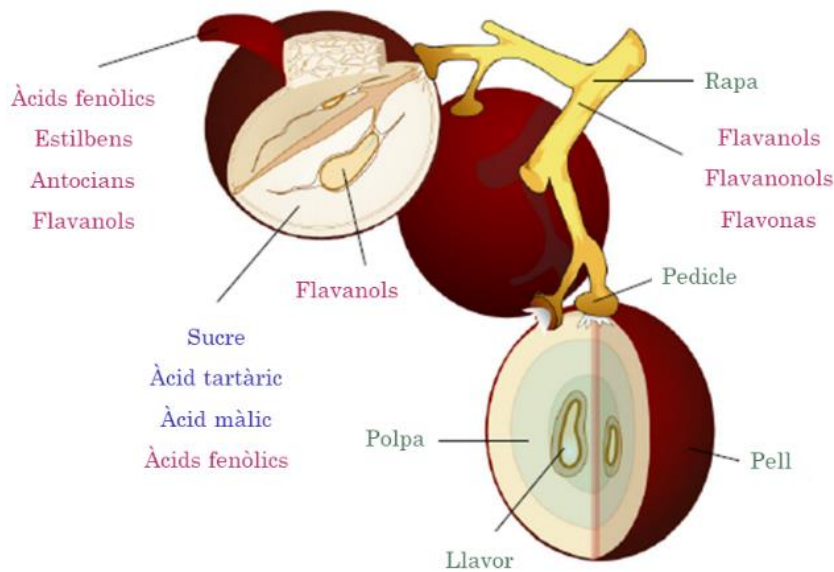
i amb un grau alcohòlic excessiu, la qual cosa tampoc serà acceptada pel consumidor que cada vegada tendeix més a vins poc alcohòlics.

Davant aquesta situació es fa necessari tornar a posar en valor aquest producte, tornant-lo a posar en el lloc que li correspon en la nostra dieta i cultura mediterrànies. Per aconseguir poder re-valoritzar aquest producte tot tenint en compte els problemes prèviament exposats es fa complicat buscar solucions si només ens centrem en el raïm com a matèria primera per a produir vi. No obstant, si ampliem el nostre marc d'actuació, una altra possible sortida seria el buscar altres productes que es puguin elaborar amb raïm, la qual cosa fa imprescindible saber quina és la composició d'aquests i com evoluciona al llarg de la seva maduració. Donada la major complexitat del raïm negre pel que fa a la seva composició fenòlica, ens centrarem en aquest tipus de raïm.

### 1.1 Composició del raïm negre

Els compostos químics presents en les baies de raïm pertanyen a famílies químiques molt diferents, la qual cosa els permet desenvolupar molts i molt diversos papers en l'enologia. Aquests compostos es troben repartits entre la llavor, la polpa i la pell de la baia tot i que, en cada part, n'hi ha uns que estan en quantitats més importants que en d'altres. No obstant, tal i com es pot veure a la figura 1, quan parlem de raïm negre, hi ha una família química de compostos relacionats amb el color que destaca per sobre de les altres i que són els compostos fenòlics.

Els compostos fenòlics són substàncies orgàniques les quals comprenen, en la seva estructura, una o diverses formes fenòliques. Estan distribuïts en dos grans grups segons la seva estructura química: als flavonoides i els no flavonoides. Dins del primer grup hi trobem els flavonols, els flavonols i flavones, els antocians i les flavones, on es troben els àcids fenòlics, com els benzoics i cinàmics, i els estilbens i els flavonoides que engloben (Fragoso García, 2011).



**Figura 1:** Localització dels diferents compostos en el raïm. Adaptat de S. Fragoso, 2011.

Si ens centrem en les diferents parts del raïm i la seva composició, a les llavors hi destaquen els flavanols (tanins) extraïbles els quals es poden trobar en la seva forma lliure o esterificats amb l'àcid gàl·lic fent-los així més àcids i astringents ja que es troben poc polimeritzats. A mesura que es desenvolupa el procés maduratiu del raïm aquests compostos disminueixen la seva concentració relativa respecte la pell. Per altra banda, cal destacar que quan passen al vi tenen una gran importància, sobretot de guarda, ja que la seva polimerització amb els antocians suavitzava les seves característiques astringents i contribueix a l'estabilització del color.

Pel que fa a la pell, aquesta es defineix com la part exterior del gra de raïm amb funció d'encapsular els teixits vegetals que contenen substàncies de reserva. Tot i que hi ha varietats que contenen molts aromes a la pell, quan parlem de raïms negres cal destacar els antocians ja que, tot i que la riquesa dels polifenols en la pell depèn de la varietat de raïm i el seu grau de maduració, són aquests, els compostos fenòlics responsables de la pigmentació del raïm. Aquests compostos s'acumulen en les pells de les baies a partir del verolat i arriben al seu màxim en les últimes fases de maduració de les baies que és quan la síntesi d'aquests disminueix o s'atura.

Finalment, la polpa és la part del raïm més voluminosa ja que representa entre un 75 i un 85 per 100 del pes de la baia. Pel que fa al contingut de compostos fenòlics, aquesta és la part més pobre en aquests ja que només s'hi troben àcids fenòlics, molt petites quantitats de tanins i només destaquen els continguts d'antocians en varietats tintoreres. El compost majoritari en aquesta part és l'aigua, seguida dels sucres els quals van augmentant la seva concentració al llarg de la maduració. Els

sucres que es troben en majors concentracions són la glucosa i la fructosa, sent la glucosa la majoritària durant el procés de verolat. Després aquesta proporció va canviant fins arribar al punt òptim de maduració en el qual ambdós sucres es troben en concentracions pràcticament iguals.

Juntament amb els sucres, els altres compostos més importants de la polpa són els àcids orgànics, responsables de l'evolució de l'acidesa del raïm la qual va baixant a mida que el raïm madura fins assolir un valor de 3.00 a 7.00 grams/litre. Els àcids orgànics més abundants a la polpa del raïm són el tartàric (1-4 g/L) i màlic (1-8 g/L) i en menor quantitat el cítric (< 0,7 g/L) (Fowles, 2007). Cal dir que l'evolució dels àcids tartàric i màlic és diferent, ja que tant la seva ruta de síntesi com la seva degradació és diferent de manera que, tot i que la concentració de tots ells baixa, l'àcid màlic desapareix amb major rapidesa que el tartàric.

Com ja s'ha comentat més amunt, tot i que en algunes varietats trobem quantitats destacables de compostos aromàtics a les pells del raïm, en general, els compostos volàtils responsables de l'aroma del raïm es troben a la polpa. Aquests tenen un paper fonamental en la qualitat del raïm i dels productes que s'obtenen d'aquest com per exemple, el vi i el most. La qualitat i tipicitat de l'aroma del vi depèn del potencial aromàtic típic de la varietat a la qual pertany. Aquests compostos varien en la seva composició i concentració segons la varietat de raïm, el grau de maduresa i les condicions de cultiu. A més, cal tenir en compte que aquests compostos pertanyen a famílies químiques molt diferents i juguen un paper molt important en la qualitat sensorial d'aquesta fruita tot i estar presents en concentracions molt petites.

Dins de la gran varietat de compostos volàtils presents en el raïm, els aromàtics més comuns es poden classificar en vuit famílies químiques, que són: els terpenoides, com per exemple, el linalol i el geraniol; els norisoprenoides C13, com són la  $\beta$ -damascenona i  $\beta$ -ionona; els compostos benzenoides, com podrien ser el benzaldehid i el 2-feniletanol; els esters, com són l'acetat d'isoamil i el hexanoat d'etil; àcids grassos, com l'àcid hexanoic i l'àcid octanoic; alcohols superiors, com per exemple l'alcohol isoamílic i el 2-etil-1-hexanol; compostos C6, com serien 1-hexanol, (E)-3-hexanol, (Z)-2-hexanal i per acabar altres compostos com poden ser l'heptanal, el decanal, el furanmetanol, etc. Les tres primeres famílies de compostos químics són les que presenten un llindar de percepció més baix i per tant són els compostos que tenen més importància aromàtica en el most (Marín-San Román et al., 2022).

L'evolució durant la maduració d'aquests compostos aromàtics, és un tema que, fins al moment, no ha estat massa estudiat. En la majoria d'estudis relacionats amb l'evolució del raïm al llarg del procés de maduració s'han centrat en l'acumulació de sucres, àcids i fenols (Gómez et al., 1995; Kallithraka et al., 1997) però, pel que fa a compostos volàtils, només hi ha alguns estudis sobre el comportament dels compostos C6 (García et al., 2003). Per tant, ens trobem davant la mancança d'un estudi que proporcioni dades de com evolucionen aquest compostos la qual cosa podria ser de molta utilitat per ajudar a predir una data òptima de verema per tal d'aconseguir un determinat perfil aromàtic.

## 1.2 Control de maduresa i qualitat del raïm

Donat que el procés de maduració implica una evolució del raïm, un control d'aquest procés serà també un control de qualitat de la vinya. Per a dur a terme aquest, el viticultor ha de fer un mostreig representatiu de tota la vinya, tot calculant el número de punts de mostreig necessaris segons el grau de precisió que es vol aconseguir i duent a terme aquest mostreig que acostuma a ser aleatori per assegurar la fiabilitat dels resultats. Amb les diferents baies recollides dels diferents punts de la vinya el viticultor procedeix a obtenir most, generalment, amb un premsat manual ja que es el més senzill de realitzar.

Un cop obtingut el most es procedeix a l'anàlisi de sucres, acidesa total i/o pH. En alguns casos, també es determina el pes de 100 baies senceres i seques (Blouin, 2004).

Per altra banda els viticultors també tenen en compte els paràmetres de maduresa fenòlica els quals seria convenient determinar del mateix most realitzat per analitzar els paràmetres anteriors. Els paràmetres a analitzar per seguir un estudi de la maduresa fenòlica serien els polifenols totals (IPT), el fenols extraïbles de la pell i l'índex de maduresa de les llavors. Aquestes anàlisis requereixen uns equips de laboratori que no se solen trobar als cellers. És per aquesta raó que tot i ser un control necessari no es sol dur a terme normalment a les vinyes però, els vinicultors sí que fan un control visual i de duresa de les llavors i pells per fer una estimació d'aquests paràmetres.

Amb la determinació de tots aquests paràmetres al llarg del procés de maduració del raïm, el viticultor pot determinar l'evolució tant de la maduresa tecnològica com de la maduresa fenòlica, de manera que, estimarà com a data de verema òptima quan

ambdues madureses estiguin al voltant de seu punt òptim. No obstant, com ja s'ha comentat anteriorment, el canvi climàtic està provocant que cada cop sigui més usual que les dues madureses s'assoleixen en moments diferents la qual cosa dificulta decidir quin és el punt òptim de recol·lecció si només ens centrem en veremar per obtenir matèria primera per a l'elaboració del vi. A més, cal remarcar que si es vol obtenir un producte de qualitat, quedaria encara per determinar una tercera maduresa que seria la maduresa aromàtica la determinació de la qual, tal i com s'ha dit abans, encara és una assignatura pendent.

### 1.3 Objectiu

Per tant, tenint en compte el que s'ha explicat fins aquest punt, l'objectiu d'aquest treball va ser dur a terme un seguiment del raïm al llarg del procés de maduració tot estudiant com evolucionen no només la maduresa tecnològica i fenòlica sinó també la maduresa aromàtica. Les varietats de raïm escollides van ser dues varietats negres: la Garnatxa negra (varietat mediterrània més cultivada arreu del territori i que va agafant més impuls dins dels vinicultors cada vagada) i el Cabernet sauvignon (varietat arrelada al territori i de collita tardana).

Per a dur a terme el seguiment del procés de maduració es van prendre mostres de cada varietat de raïm un cop per setmana tot començant tres setmanes abans de la seva verema (punt òptim per a la vinificació del raïm) i acabant-lo tres setmanes després en el cas de la Garnatxa i dues pel que fa el Cabernet. D'aquesta manera sempre es va treballar amb raïm dolç i en bon estat, condicions indispensables per tal de poder obtenir un bon producte final.

Per avaluar la maduresa tecnològica es van analitzar °Brix i pH; per al seguiment de la maduresa fenòlica es van determinar els paràmetres cromàtics, l'índex de polifenols totals (IPT) i el contingut d'antocians lliures; finalment, per determinar la maduresa aromàtica es va fer una anàlisi dels compostos volàtils.

Amb aquest estudi es pretenia determinar com evolucionen les dues varietats de raïm estudiades al llarg del temps, tot establint diferents perfils de raïm que permetran al productor escollir quin es el punt òptim per veremar segons el producte derivat que vulgui obtenir.

## 2. Material i mètodes

### 2.1 Mostres i mostreig

Les varietats de raïm estudiades van ser la Garnatxa Negra i el Cabernet Sauvignon. En ambdós casos, les mostres es van obtenir de les vinyes del celler experimental Mas dels Frares pertanyent a la Facultat d'Enologia de la URV.

Per assegurar la fiabilitat de les dades obtingudes, per cada punt de maduració es va realitzar un mostreig aleatori de 6 raïms de raïm del costat nord-est i 6 raïms de raïm del costat sud-oest de les diferents fileres de vinyes de cada varietat. En el cas de la Garnatxa Negra el mostreig es va dur a terme en set moments diferents entre el 12 d'agost al 22 de setembre (un cop a la setmana) i al voltant de la data òptima de verema que va ser el 2 de setembre. I pel que fa al Cabernet Sauvignon es va dur a terme el mateix tipus de mostreig en sis moments diferents entre el 6 de setembre al 11 d'octubre, ja que la data de verema va ser el 27 de setembre.

Tots els raïms mostrejats en cada punt van ser perfectament rotulats i transportats en neveres refrigerades al laboratori on van ser congelats a  $-20^{\circ}\text{C}$  fins el dia de la seva anàlisi.

### 2.2 Control de maduresa

En paral·lel al mostreig es va fer un control de maduresa dos cops per setmana (un d'ells coincidint amb el dia de mostreig) per tal d'estar segurs que el raïm anava evolucionant i detectar possibles problemes en cas que n'hi hagués hagut algun.

En aquest cas es recollien 100 baies de la cara nord-est i 100 baies de la cara sud-oest de cada varietat de manera totalment aleatòria (tant en la posició dins del cep i com en la posició dins del raïm). Cada grup de 100 grans de raïm es va premsar per separat mitjançant un passapurés per aconseguir el most. D'aquest most se'n mesurava el valor de sòlids solubles totals (TSS) i de pH (taules 1 i 2).

**Taula 1:** Resultats control de maduresa en forma de sòlids solubles totals (TSS) expressat en ° Brix. \* marca el control de maduresa dels dies de verema.

Dies de mesura	Garnatxa Negra		Cabernet Sauvignon	
	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest
04/08/2022	19,9 ± 0,3	19,2 ± 0,5	-	-
12/08/2022	21,9 ± 0,1*	21,9 ± 0,1*	-	-
16/08/2022	23,2 ± 0,3	22,0 ± 0,0	-	-
19/08/2022	23,4 ± 0,1*	23,1 ± 0,1*	-	-
23/08/2022	23,4 ± 0,6	23,5 ± 0,1	22,5 ± 0,1	22,9 ± 0,1
26/08/2022	24,4 ± 0,1*	24,1 ± 0,0*	-	-
30/08/2022	23,4 ± 0,0	22,6 ± 0,1	22,4 ± 0,0	23,0 ± 0,0
01/09/2022	23,7 ± 0,0*	23,7 ± 0,1*	-	-
06/09/2022	23,0 ± 0,0	23,2 ± 0,3	23,0 ± 0,1*	22,0 ± 0,0*
09/09/2022	23,6 ± 0,0*	23,2 ± 0,1*	23,5 ± 0,1	23,5 ± 0,3
13/09/2022	23,4 ± 0,1	23,4 ± 0,0	23,9 ± 0,2*	23,2 ± 0,4*
16/09/2022	23,8 ± 0,1*	23,2 ± 0,0*	23,3 ± 0,1	23,1 ± 0,4
20/09/2022	23,3 ± 0,1	23,2 ± 0,0	23,9 ± 0,2*	23,6 ± 0,1*
22/09/2022	24,3 ± 0,0*	24,7 ± 0,0*	24,5 ± 0,2	24,4 ± 0,1
27/09/2022	-	-	25,1 ± 0,1*	24,8 ± 0,1*
30/09/2022	-	-	25,2 ± 0,1	24,7 ± 0,2
04/10/2022	-	-	26,9 ± 0,3*	27,1 ± 0,1*
07/10/2022	-	-	25,8 ± 0,1	26,6 ± 0,2
11/10/2022	-	-	25,0 ± 0,1*	25,9 ± 0,1*

**Taula 2:** Resultats control de maduresa en forma de pH. \* marca el control de maduresa dels dies de verema.

Dia de mesura	Garnatxa Negra		Cabernet Sauvignon	
	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest
04/08/2022	3,08 ± 0,04	3,09 ± 0,00	-	-
12/08/2022	3,28 ± 0,07*	3,25 ± 0,02*	-	-
16/08/2022	3,31 ± 0,01	3,30 ± 0,04	-	-
19/08/2022	3,37 ± 0,00*	3,28 ± 0,01*	-	-
23/08/2022	3,39 ± 0,07	3,30 ± 0,14	3,32 ± 0,04	3,32 ± 0,01
26/08/2022	3,37 ± 0,01*	3,40 ± 0,03*	-	-
30/08/2022	3,43 ± 0,11	3,63 ± 0,09	3,38 ± 0,08	3,27 ± 0,09
01/09/2022	3,50 ± 0,09*	3,58 ± 0,09*	-	-
06/09/2022	3,49 ± 0,03	3,55 ± 0,03	3,40 ± 0,03*	3,30 ± 0,01*
09/09/2022	3,52 ± 0,03*	3,52 ± 0,01*	3,44 ± 0,04	3,47 ± 0,04
13/09/2022	3,38 ± 0,01	3,46 ± 0,03	3,38 ± 0,09*	3,26 ± 0,04*
16/09/2022	3,45 ± 0,10*	3,41 ± 0,06*	3,38 ± 0,14	3,41 ± 0,01
20/09/2022	3,54 ± 0,03	3,58 ± 0,01	3,44 ± 0,05*	3,47 ± 0,01*
22/09/2022	3,43 ± 0,01*	3,55 ± 0,04*	3,49 ± 0,09	3,47 ± 0,04
27/09/2022	-	-	3,54 ± 0,03*	3,54 ± 0,07*
30/09/2022	-	-	3,54 ± 0,06	3,40 ± 0,01
04/10/2022	-	-	3,44 ± 0,04*	3,58 ± 0,02*
07/10/2022	-	-	3,45 ± 0,00	3,51 ± 0,04
11/10/2022	-	-	3,45 ± 0,08*	3,57 ± 0,01*

## 2.3 Preparació de les mostres per a la seva anàlisi

Per a dur a terme les anàlisis dels diferents paràmetres avaluats, calia descongelar el raïm i, a més, calia assegurar la representativitat de les mostres analitzades, tot garantint que quedava suficient mostra intacta per si s'havien de repetir les anàlisis. Per això el protocol que es va seguir va ser el següent: de cada punt de mostreig es feia un submostreig que consistia en tallar els gotims de raïm per la meitat de manera que de 3 gotims se n'agafaven les parts de dalt i dels altres 3 gotims se'n prenién les parts de baix. Les altres meitats es deixaven un altre cop al congelador (per si feia falta repetir l'anàlisi). El raïm submostrejat es deixava descongelar durant 24 hores a 4°C abans de la seva anàlisi. Un cop descongelat es procedia al seu desrapat i es pesaven els grans de raïm obtinguts. Posteriorment els grans de raïm es premsaven tot utilitzant un colador xino i una mà de morter de fusta i es recollia el most en un vas de precipitats. Aquest most es filtrava, se'n mesurava el volum obtingut amb una proveta i es dividia en dues parts: una que s'utilitzava per determinar diferents paràmetres sense cap altre tractament i una altra part que es centrifugava durant 5 minuts a 13000 revolucions a 15°C per tal de determinar-ne els paràmetres cromàtics que es veuen influenciats per la terbolesa.

## 2.4 Determinació de paràmetres fisicoquímics

### 2.4.1 Sòlids solubles totals

Les anàlisis del contingut de sucre, expressat com a sòlids solubles totals (TSS) es van realitzar a temperatura ambient mitjançant un refractòmetre digital de mà de compensació automàtica de temperatura (HI 96801, Hanna instruments). Abans del seu ús, es va fer un blanc del refractòmetre amb aigua desionitzada i el vidre es va netejar a fons amb aigua desionitzada i es va assecar amb mocadors, abans de cada nova lectura que es realitzava, tot depositant una gota de most (filtrat i sense filtrar) sobre el lector. Les mesures es van fer per triplicat.

### 2.4.2 pH

El pH va ser analitzat directament en un vas de precipitats amb un pH-metre portable i el seu elèctrode (Micro P portable electrode)(7 + series portable pH-meter, XS Instruments, Italy). Abans de cada anàlisi el pH-metre va ser calibrat amb dos patrons estàndards (pH 7.00 i pH 4.00) ("OIV-MA-AS313-01 Total Acidity," 2022). Les mesures es van realitzar per triplicat.

### 2.4.3 Característiques cromàtiques

El color és la sensació visual que percebem degut a la refracció de la llum que no penetren als objectes. El most absorbeix part de les radiacions de la llum i reflecteix altres que arriben a l'ull de l'observador, el qual observarà el color. El color del most està definit per 3 atributs específics que són: la tonalitat que es refereix al color en si, que en aquest cas són el groc, vermell i blau; la lluminositat que es la sensació visual segons la qual el most sembla més o menys lluminós i els cromatisme o nivell de color que està relacionat amb una major o menor intensitat de color (“OIV-MA-AS2-11 Determination of Chromatic Characteristics According to CIELab,” 2022). Les característiques cromàtiques analitzades en aquest estudi van ser la intensitat colorant i el matís, les quals es van obtenir al mesurar l'absorbància a les diferents longituds d'ona de 420, 520, 620, 650nm, utilitzant un espectrofotòmetre (ONDA V 21 Spectrophotometer, PRC). Les mesures es van fer utilitzant una cubeta d'1 mm després de centrifugar el most. Per obtenir les dades de matís i intensitat colorant es utilitzen l'equació 1 i l'equació 2, respectivament, realitzant les mesures per triplicat.

$$\text{Matís} = \text{Abs}_{420}/\text{Abs}_{520} \quad \text{Equació 1}$$

$$\text{IC} = \text{Abs}_{420} + \text{Abs}_{520} + \text{Abs}_{620} \quad \text{Equació 2}$$

### 2.4.4 Índex de polifenols totals

L'índex de polifenols total (IPT) es va mesurar mitjançant una dilució 2:200 del most obtingut i es va mesurar l'absorbància a una longitud d'ona de 280nm a l'espectrofotòmetre (ONDA V 21 Spectrophotometer, PCR) utilitzant una cubeta de quars d'1 cm.

### 2.4.5 Contingut d'antocians

El contingut d'antocians de les mostres va ser determinat mitjançant el mètode Stonestreet el qual consisteix en determinar els antocians lliures en forma de catió flavili. Per procedir a executar aquest mètode es van agafar 2 mil·lilitres del most els quals es van repartir en dos tubs de 22 mil·lilitres, és a dir es va posar 1 mil·lilitre a cada tub. A ambdues mostres se'ls va afegir 1 mil·lilitre d'una dissolució d'etanol al 96%/HCl 0,1%, que ens proporcionava estabilitat del color. En una de les dues mostres es van afegir 10 mil·lilitres de dissolució tampó a pH 3,5 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 12  $\text{H}_2\text{O}$  i àcid cítric mono-hidratat en una dissolució d'aigua desionitzada) i a l'altre 10

mil·lilitres de HCl 2%, ja que en aquest mètode es mesura la diferència d'antocians lliures per un canvi de pH. Al augmentar el pH fins a 3,5 amb la solució tampó es provoca un canvi en el catió flavili, el qual dona color vermell, que passa a base quinona o base carbinol, violeta i incolor, respectivament. Finalment el contingut de tots dos tubs es van mesurar espectrofotomètricament a una longitud d'ona de 520nm, longitud on es mesura el color vermell. Un cop obtingudes aquestes mesures es va realitzar l'equació 3 per obtenir la concentració de antocians lliures, on li restem a l'absorbància obtinguda en la mostra que tenia un pH àcid i per tant el catió flavili l'absorbància obtinguda en la mostra amb un pH de 3,5 en la qual ja no trobarem el catió flavili en aquesta forma. Cal remarcar que aquestes mesures es van realitzar per triplicat.

$$[A^+] = 400 \times (Abs_{pH} - Abs_{tampó}) \quad \text{Equació 3}$$

## 2.5 Anàlisis de volàtils

### 2.5.1 Extracció dels compostos volàtils

L'extracció dels compostos volàtils de most és va dur a terme mitjançant la tècnica de la microextracció en fase sòlida (SPME acrònim derivat de les seves sigles en anglès) aplicada a l'espai de cap de la mostra (HS, acrònim derivat de la seva denominació en anglès *HeadSpace*). Aquesta tècnica (HS-SPME) consisteix en l'ús d'una fibra de molt petites dimensions recoberta d'un adsorbent que és on té lloc l'extracció i concentració simultània dels compostos presents en la part gasosa que hi ha en equilibri amb la fase líquida de la nostra mostra, tot reduint el temps de preparació de mostra.

Les condicions de HS-SPME es van optimitzar abans d'analitzar les mostres per tal d'obtenir els millors resultats d'extracció i també més repetitius. Per això es depositaven 25 ml de most en un vial de 50 mil·lilitres, s'hi afegia 4 grams de sal, es tapava el vial i es portava aquest a 35 °C dins d'un bany d'aigua termostatitzat. Tot seguit, es procedia a l'extracció dels compostos volàtils presents en l'espai de cap tot deixant la fibra exposada a aquest durat una hora mentre la mostra es mantenia a 35 °C i amb agitació magnètica constant. La fibra utilitzada va ser la de Divinilbenzè /Carboxen / Polidimetilsiloxà (DVB/CAR/PDMS) StableFlex™/SS de 2 cm de llargada.

## 2.5.2 Cromatografia

Per a l'anàlisi dels compostos volàtils, es va treballar amb un cromatògraf de gasos Hewlett-Packard 6890 (HP, Palo Alto, USA) acoblat al detector d'espectrometria de masses HP-5937 (Hewlett-Packard (HP, Palo Alto, USA)). La separació cromatogràfica es va dur a terme amb una columna capil·lar CP-WAX 57 CB (50 m x 0,25 mm i.d., 0,2 µl film thickness) (Agilent Technologies, USA) treballant amb la següent rampa de temperatura del forn: 40°C durant 5 minuts, 3,5°C min<sup>-1</sup> fins a 120°C i 5°C min<sup>-1</sup> fins a 210°C i es queda a aquesta temperatura durant 2 minuts. El gas portador va ser Heli amb un flux constant de 0.9 mL min<sup>-1</sup>. Per assegurar la desorció instantània de tots els compostos a l'injector del cromatògraf, aquest operava a 270°C i en mode splitless durant 1 minut.

L'espectròmetre de masses funciona amb el mètode d'impacte d'electrons (70 eV) i el rang de masses detectat anava des de 35 fins a 300 amu. La interfície, font i el quadrupol operaven a 200°C, 230°C i 150°C respectivament.

## 2.6 Anàlisi de dades

### 2.6.1 Anàlisi de Components Principals

Les anàlisis de components principals (PCA, per les seves sigles en anglès) és un dels algoritmes d'anàlisi multivariant més bàsics i més utilitzats per visualitzar les dades, reduir la dimensionalitat i complexitat, eliminar soroll, a més a més de detectar els *outliers*.

Les dades del PCA es recullen en una matriu anomenada **X** on les columnes representen les variables i les files representen les mostres. Aquest algoritme descompon la **X** amb un nou conjunt de variables latents anomenades components principals (PC), que són combinacions lineals de les variables originals que es construeixen seguint les direccions de màxima variància en l'espai original de **X** i conserven la major part de la informació. Aquest algoritme es descriu mitjançant l'equació 4.

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{P}^T + \mathbf{E} \quad \text{Equació 4}$$

on la **T** són les projeccions de les mostres sobre el nou espai de components principals, que s'anomenen *scores*; la **P** són els angles/projeccions entre les variables originals i els PCs, que s'anomenen *loadings* i la **E** són els residuals, la variància no explicada pel model (Esbensen & Geladi, 2009).

## 2.6.2 Mínims Quadrats Parcials

L'algoritme de mínims quadrats parcials (PLS, per les seves sigles en anglès), de manera semblant al PCA, descompon la matriu original en un nou espai de variables latents, però a diferència del PCA, enlloc de maximitzar la variància explicada de la matriu  $\mathbf{X}$ , maximitza les direccions de covariància entre les matrius  $\mathbf{X}$  i  $\mathbf{Y}$ , on la matriu  $\mathbf{Y}$  està composta pels valors de referència corresponents a les mostres de la matriu  $\mathbf{X}$ . Aquest algoritme, es pot utilitzar per construir models de regressió (PLSR) basats en aquestes noves variables latents que prediuen els valors de  $\mathbf{Y}$  utilitzant les dades de  $\mathbf{X}$  (Geladi & Kowalski, 1986).

## 2.6.3 Anàlisi de Components Simultanis per ANOVA

L'algoritme d'anàlisi de components simultanis – ANOVA (ASCA, per les seves sigles en anglès), és un mètode exploratori de dades multivariants basat en l'ANOVA, és a dir, l'anàlisi de la variància. L'ASCA descompon la matriu  $\mathbf{X}$  segons les fonts de variabilitat considerades en el disseny de l'experiment. Descomponent la variació global en els efectes principals i les seves combinacions binàries, si escau, quantifica el seu efecte en la resposta mesurada recollida en la matriu  $\mathbf{X}$ , en aquest cas les concentracions de compostos volàtils o els paràmetres fisicoquímics. A més, utilitzant un test de permutació és pot determinar la significança d'aquests efectes (Smilde et al., 2005).

Les fonts de variabilitat considerades en aquest estudi són les següents: La varietat de raïm, la data de mostreig o punt de verema, la posició del raïm dins de la planta i en el cas dels volàtils; la fibra utilitzada i el número de replica del dia. A més a més, s'han considerat les interaccions entre aquestes factors. De manera que l'ASCA utilitzat en aquest estudi es pot descriure amb l'equació 5.

$$\mathbf{X} = \mathbf{X}_{\text{Varietat de raïm}} + \mathbf{X}_{\text{Punt de verema}} + \mathbf{X}_{\text{Posició del raïm}} + \mathbf{X}_{\text{Fibra}} + \mathbf{X}_{\text{Replica}} + \mathbf{X}_{\text{Varietat de raïm} \times \text{Cares de la vinya}} + \mathbf{X}_{\text{Varietat de raïm} \times \text{Punt de verema}} + \mathbf{X}_{\text{Varietat de raïm} \times \text{Fibra}} + \mathbf{X}_{\text{Varietat de raïm} \times \text{Rèplica}} + \mathbf{X}_{\text{Cares de la vinya} \times \text{Punt de verema}} + \mathbf{X}_{\text{Cares de la vinya} \times \text{Fibra}} + \mathbf{X}_{\text{Cares de la vinya} \times \text{Rèplica}} + \mathbf{X}_{\text{Punt de verema} \times \text{Fibra}} + \mathbf{X}_{\text{Punt de verema} \times \text{Rèplica}} + \mathbf{X}_{\text{Fibra} \times \text{Rèplica}} + \mathbf{E} \quad \text{Equació 5}$$

on  $\mathbf{X}$  és la matriu original,  $\mathbf{X}_{\text{efecte}}$  són les matrius dels efectes de les interaccions binàries i  $\mathbf{E}$  és la matriu residual que recull tota la variabilitat no explicada pel model. Després, cada matriu es descompon mitjançant l'anàlisi de components simultània (SCA, per les seves sigles en anglès), que es redueix a l'anàlisi de

components principals estàndard sota les restriccions d'ANOVA, que ens serveix per reduir la dimensionalitat i complexitat, millorar la interpretabilitat dels resultats, visualitzar les dades i eliminar el soroll (Bertinetto et al., 2020).

### **3. Resultats i discussió**

#### **3.1 Optimització dels mètodes**

Abans de realitzar les anàlisis, va ser necessari optimitzar els mètodes d'anàlisi per a la determinació dels antocians i dels compostos volàtils, ja que, en la bibliografia es van trobar mètodes optimitzats per vi però no per most.

##### **3.1.1 Optimització dels mètodes d'Antocians**

Inicialment es van provar els mètodes ja existents i optimitzats per a l'anàlisi d'antocians en vins. Es van realitzar les proves amb el most de Cabernet Sauvignon de la collita 2021 per tal de comprovar el funcionament del mètode amb mostres el més semblants possibles a les que es volien analitzar.

Concretament es van provar els mètodes de *Stonestreet*, tant per la quantificació d'antocians lliures en base a l'augment del color vermell per diferència de pH, com per la quantificació dels antocians totals (lliures + parcialment condensats) per decoloració amb SO<sub>2</sub>. Per assegurar la fiabilitat dels resultats, les anàlisis es van repetir 5 vegades en 5 dies. En ambdós casos es va poder observar que en l'anàlisi del most obtingut per premsada de raïm natural obteníem uns resultats amb unes dispersions de fins el 15% entre dies en el cas dels antocians totals i d'un 32% en el cas dels lliures. A l'observar aquesta gran variabilitat en els resultats, es va pensar que podia haver-hi algun problema en l'espectrofotòmetre o en els reactius utilitzats per la qual cosa es va optar per comprovar el funcionament de tots dos mètodes treballant amb una mostra de vi ja que sabíem que amb aquesta, el mètode funcionava correctament. En aquest cas es va observar una dispersió entre dies d'un 0,86% en el cas dels antocians totals i un 3% en el cas dels lliures, de manera que això ens va portar a confirmar que el mètode era òptim per mostres de vi, però no de most.

L'altre dubte que quedava era si la variabilitat dels resultats obtinguts es devia a l'anàlisi o a l'obtenció del most per premsada del raïm. Així doncs, es va procedir a tornar a realitzar les anàlisis amb tots dos mètodes però, aquest cop, utilitzant un most comercial. Eliminant la dispersió de resultats deguda a l'obtenció de la mostra

es va observar que la variabilitat en els resultats obtinguts en les anàlisis dels antocians lliures era d'un 2,6% entre dies i augmentava fins un 22,9% en la determinació dels totals. Amb aquests resultats vam poder veure que la variabilitat no venia relacionada amb l'obtenció de la mostra, per la qual cosa vam atribuir-la a la gran quantitat de sucres. Per comprovar aquesta hipòtesi, vam tornar a analitzar el mateix vi que s'havia analitzat anteriorment però aquest cop, afegint-li diferents quantitats de sacarosa (100 i 200 mg/L). Els resultats ens van confirmar la interferència que implica l'elevada quantitat de sucres en la determinació d'antocians ja que l'addició de sucres va provocar un canvi en el valor d'antocians obtinguts i també un augment de la variabilitat. Així, com més gran era la quantitat de sucres afegits, menor era la concentració d' antocians trobats. No obstant, els valors de dispersió no van ser els esperats ja que la dispersió entre dies de les mostres de vi amb 100 i 200 g/L de sacarosa afegida, va ser només de 1,5% i 0,6% respectivament pels antocians lliures i de 5% i 1,6% pels totals. Aquest resultat ens van fer pensar, que la gran dispersió trobada al realitzar la quantificació dels antocians totals en el most comercial era deguda a l'absència d'etanol. Per tant, a continuació es va realitzar una darrera prova, afegint al most comercial un 10% d'etanol, però el resultat, tot i que va millorar una mica, tampoc no va ser prou satisfactori.

Vist que aquests mètodes no eren els òptims per a realitzar aquesta quantificació, es va buscar bibliografia sobre altres metodologies optimitzades en mostres similars. Així va ser com es va trobar el mètode oficial de la AOAC (Mazza et al., 2004) optimitzat per a fruites i sucs. Es va comprovar el funcionament d'aquest mètode amb most i es va comprovar que les dispersions d'aquest mètode eren d'un 6% en el cas dels antocians monomèric i d'un 3,5% per el que fa els polimeritzats. Per tant amb aquest mètode es va veure que tot i que la dispersió d'ambdues quantificacions era menor, ens augmentava la variabilitat dels antocians lliures respecte el mètode anterior i, a més, no ens donava resultats comparables amb els trobats en la bibliografia enològica.

Per tots aquest motius, es va decidir utilitzar el mètode de *Stonestreet* només per a la quantificació dels lliures (diferència de pH), ja que ens donava una dispersió acceptable entre dies, era comparable amb els valors trobats a la bibliografia i per tant és podia establir que la variació d'aquest paràmetre durant les anàlisis seria degut a les variacions esperades de la mostra i no del mètode.

### 3.1.2 Optimització d'extracció de volàtils

Pel que fa a l'optimització del mètode per extreure els compostos volàtils mitjançant la tècnica de HS-SPME, es van tenir en compte i optimitzar les diferents variables que hi influeixen i que són: els volums, la temperatura i la força iònica (modificada amb l'addició de sal).

L'optimització es va dur a terme utilitzant un most comercial per reduir la variabilitat de la mostra i poder fer les comparacions pertinents de manera fiable (Taula 3).

**Taula 3:** Proves d'optimització de l'extracció dels compostos volàtils.

<b>Volum (mL) Headspace-mostra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Sal</b>	<b>Àrea superfície d'intercanvi (líquid-gas)</b>
10 -10	30	NO	3.14 cm <sup>2</sup>
10 - 10	30	SÍ	3.14 cm <sup>2</sup>
10 - 10	35	SÍ	3.14 cm <sup>2</sup>
25 - 25	30	SÍ	12.56 cm <sup>2</sup>
25 - 25	35	SÍ	12.56 cm <sup>2</sup>

Totes les anàlisis es van dur a terme fent l'extracció durant 1 h (no es va allargar el temps per evitar reaccions indesitjades a la mostra) per triplicat i es van comparar les àrees cromatogràfiques obtingudes en cada cas després d'injectar l'extracte al cromatògraf de gasos acoblat a l'espectròmetre de masses. Un cop realitzades aquestes comparacions es va establir que amb l'addició de sal fins a saturar la mostra, un volum de 25 mil·lilitres de la mostra i una temperatura de 35° C mentre es duia a terme la microextracció en fase sòlida durant 1 hora, s'obtenia la millor resposta cromatogràfica.

Per tal d'assegurar la fiabilitat de les comparacions entre mostres es va decidir utilitzar un patró intern. En aquest cas, per veure que el patró eluís en una zona neta del cromatograma, es va treballar amb most real, concretament amb most obtingut per premsada directa de raïm de la varietat Cabernet Sauvignon de la verema del 2021. Els tres patrons interns proposats, van ser: 2-octanol, 4-metil-2-propanol i l'àcid heptanoic. En el cas del primer es comprovà que ja n'apareixia en el cromatograma del most natural de manera que es van triar els altres dos ja que sortien en zones molt netes del cromatograma i sense solapar-se amb altres compostos presents al most. A continuació es van realitzar diferents proves per comprovar la senyal cromatogràfica que proporcionaven diferents quantitats de cadascun i s'establí que l'òptima era 1 ppm dels patrons interns 4-metil-2-propanol i de l'àcid heptanoic preparats en una dissolució aquosa a partir d'una solució mare

de 200 ppm en etanol. Es va triar aquesta concentració perquè era la que proporcionava pics de mida adequada per poder ser utilitzats com a patrons interns. Concretament el pic del 4-metil-2-propanol tenia una mida similar a la dels pics més grans del cromatograma del most real i, en canvi, el pic de l'àcid heptanoic donava un pic més petit que permetia utilitzar-lo com un bon patró per als compostos que proporcionaven pics més petits.

## 3.2 Paràmetres maduresa tecnològica

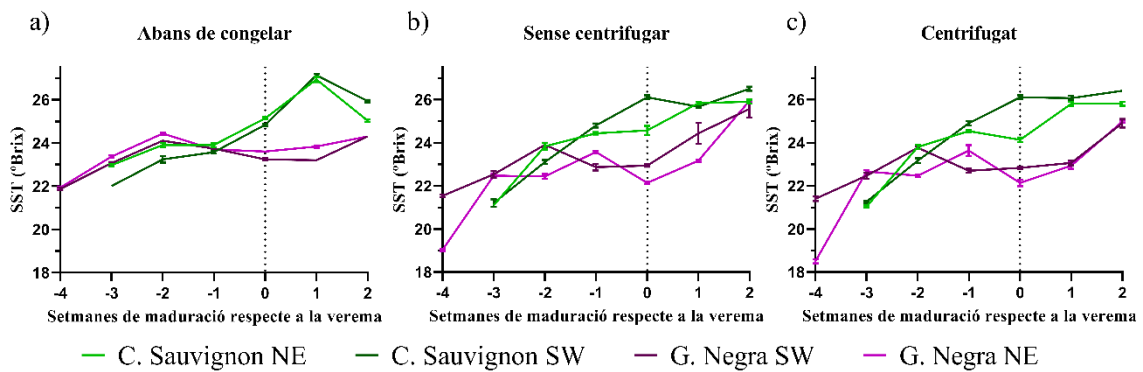
### 3.2.1 Evolució dels sucres

El primer paràmetre de la maduresa tecnològica avaluat va ser l'evolució de la quantitat de sucres al raïm al llarg del temps i diferenciant la seva posició. Aquest paràmetre va ser determinat en cada punt del mostreig ja que va ser utilitzat com a control de maduració a la vinya. No obstant, tenint en compte que les mostres que es van prendre de cada punt es van congelar per la seva posterior anàlisi, es va considerar interessant veure el possible efecte d'aquest procés de congelació tot fent una comparativa d'aquest mateix paràmetre determinat amb mostra fresca (el mateix dia del mostreig) i amb mostra congelada (la qual va ser descongelada el dia abans de la seva anàlisi).

Els resultats obtinguts mostraren que els triplicats donaven sempre valors molt semblants i d'aquí en que alguns casos, les barres d'error gairebé no es vegin a la figura 2. Per altra banda, l'evolució dels sucres al llarg del procés de maduració (sent el punt 0 dels gràfics el punt corresponent al punt de verema) abans de congelar la mostra (figura 2a) seguia la tendència creixent esperada pel Cabernet Sauvignon (independentment de la cara dels ceps mostrejada) però, en el cas de la Garnatxa negra el contingut de sucres només augmentava fins a la setmana -2 respecte a la verema ja que, a partir d'aquest punt s'observava una disminució seguida d'una estabilització dels °Brix. Aquest comportament és conseqüència de les pluges que van caure entre la setmana -2 i la 1 respecte la verema, les quals van provocar un augment del contingut d'aigua en aquest raïm causant una dilució i per tant una disminució de concentració. Un cop passada aquesta pluja, les concentracions tornaven a veure una tendència que seguia un petit augment.

A l'observar aquestes tendències després de congelar i descongelar les mostres (figura 2b) vam veure que, tot i que la tendència per ambdues varietats va ser similar a la trobada amb les mostres abans de congelar, les corbes semblaven una mica més

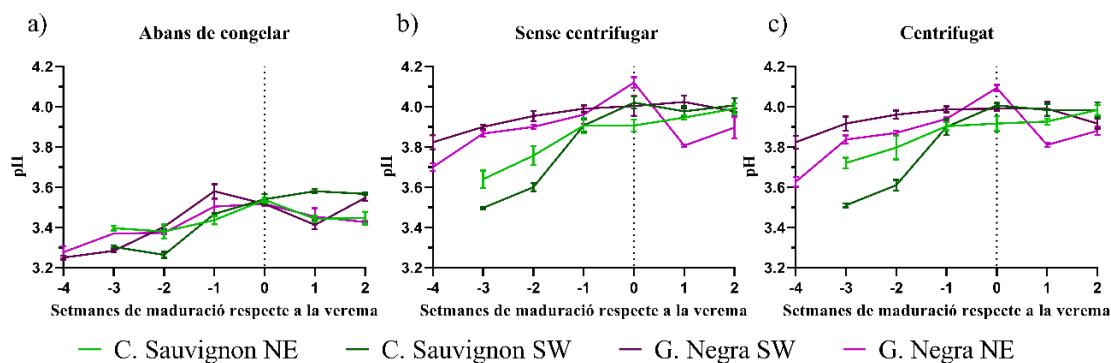
erràtiques independentment de què centrifuguéssim la mostra o no (figura 2b i 2c). Aquestes diferències es deuen a que els valors obtinguts en les mostres abans de congelar provenien de 100 baies recollides al llarg de tot el camp (amb la conseqüent representativitat de l'estat de maduresa d'aquest), mentre que els valors obtinguts després de congelar provenien de només 6 raïms els quals proporcionaven una informació menor de l'estat de maduresa promig de tot el camp, ja que per exemple, podria ser que a una setmana aquests raïms recollits els hi toques menys el sol. En qualsevol cas, però, sembla que la congelació no va afectar a les mostres.



**Figura 2:** Evolució dels sucres segons sòlids solubles totals en funció de les setmanes de maduració respecte la verema.

### 3.2.2 Evolució de l'acidesa

Pel que fa a l'evolució de l'acidesa, aquesta es va avaluar mesurant el pH al llarg del procés de maduració de les varietats seleccionades i, de la mateixa manera que es va fer amb els sucres, aquestes anàlisis també van ser realitzades abans de la congelació de les mostres com a control de maduresa a la vinya i després de congelar i descongelar aquestes. Els resultats van mostrar que el pH de les mostres abans de congelar (figura 3a) era més àcid que els valors obtinguts després de congelar i descongelar la mostra (figura 3b i 3c). Aquestes diferències s'atribuïren al fet que, a l'haver realitzat una congelació, la disminució de temperatura va provocar que alguns dels compostos àcids que conté el raïm precipitessin, fent augmentar el pH. Aquest comportament va ser similar entre les mesures obtingudes amb la mostra centrifugada i sense centrifugar.



**Figura 3:** Evolució del pH en funció de les setmanes de maduració respecte la verema.

### 3.3 Paràmetres maduresa fenòlica

Els paràmetres de maduresa fenòlica avaluats en aquest estudi van ser: intensitat colorant, matís, índex de polifenols totals i antocians lliures. Aquests paràmetres es van mesurar abans de congelar però sí que es va fer un control visual del color i de la duresa de les llavors a l'hora de fer el mostreig de cada setmana.

Les mesures d'aquests paràmetres van mostrar una gran dispersió de resultats en els primers anàlisis d'aquestes mostres per la qual cosa es va decidir centrifugar el most, ja que aquesta dispersió podia ser deguda a la gran quantitat de sòlids en suspensió presents en el most a l'hora de realitzar les mesures.

D'aquesta manera, en l'avaluació dels resultats de la intensitat colorant (figura 4a i 4b), mesurada tant amb la mostra centrifugada com sense centrifugar, es va observar una tendència creixent per la varietat de Cabernet Sauvignon d'aquest paràmetre a mesura que augmentaven les setmanes de maduració del fruit. Si ens centràvem en la maduració de la varietat Garnatxa negra s'observava també una tendència en augment fins a la setmana de maduració -2 respecte a la verema i posteriorment s'observava una davallada d'aquest paràmetre a conseqüència de la pluja caiguda durant la setmana de verema, tal i com ja s'ha explicat en la secció anterior. Pel que fa a l'efecte de la centrifugació sobre aquest paràmetre, aquelles anàlisis realitzades amb la mostra centrifugada (figura 4b) proporcionaren un valor d'intensitat colorant significativament inferior a l'anàlitzada sense centrifugar. Aquesta diferència es podria explicar pel fet que hi havia una gran quantitat de sòlids en suspensió que al centrifugar precipitaria tot arrastrant compostos relacionats amb el color.

Respecte al matís, pel que fa a les mostres sense centrifugar (figura 4c) s'observà que aquest es mantenia pràcticament constant al llarg de les setmanes de maduració per les dues varietats de raïm estudiades. En canvi, les anàlisis de les mostres

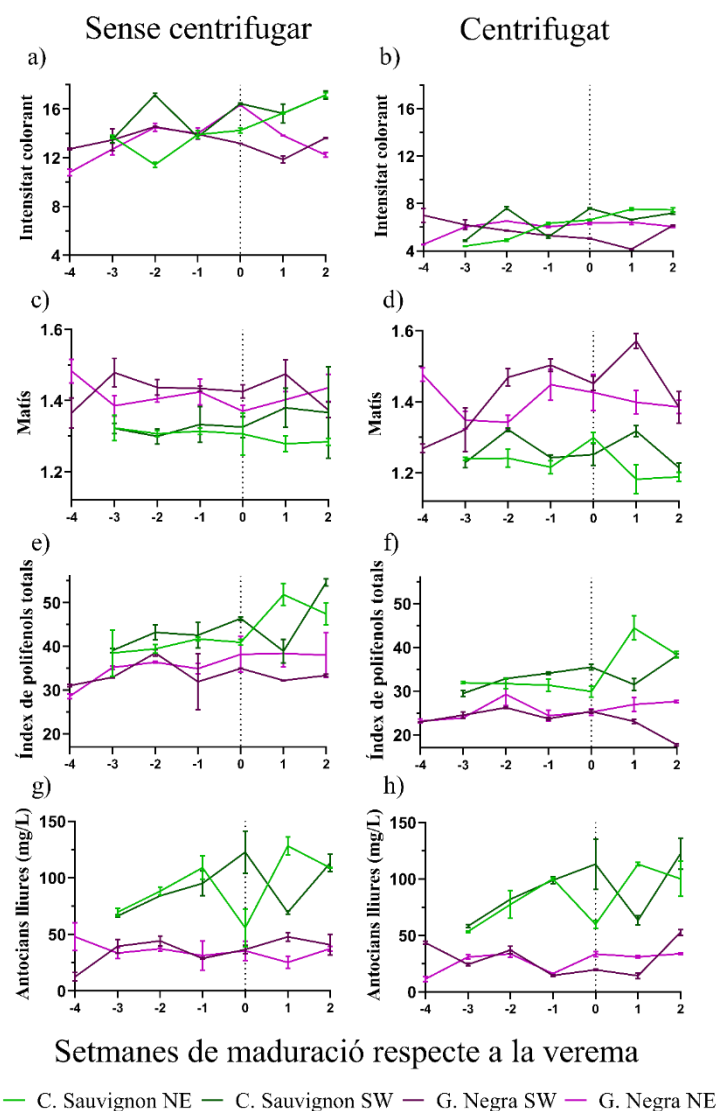
centrifugades mostraren una tendència similar per al Cabernet Sauvignon però, en el cas de la Garnatxa negra, es va detectar una tendència creixent d'aquest paràmetre, és a dir que hi ha una disminució del color vermell. Per tant, sembla que el fet de centrifugar permet obtenir més informació ja que, tot i que la intensitat colorant es manté relativament constant, sembla que la relació groc/vermell va canviant amb el temps de manera que puja el color groc i/o baixa la tonalitat vermella la qual cosa s'associa a una oxidació dels polifenols. Aquest resultat coincideix amb la tonalitat marronosa del most que s'obtenia en premsar la garnatxa negra i que contrastava amb el color vermell no s'obtenia amb el Cabernet Sauvignon. No obstant, cal remarcar que aquest comportament (oxidació dels polifenols) només es va observar després de congelar les mostres ja que, quan s'obtenia el most amb mostra fresca, el color era clarament vermell. Per tant doncs, podem concloure que, en aquest cas, la congelació afecta a la composició fenòlica de la Garnatxa negra però no a la del Cabernet Sauvignon, la qual cosa s'haurà d'estudiar amb deteniment en futurs estudis.

Per el que fa el valor dels polifenols totals (figura 4e i 4f), la tendència que mostrava el Cabernet Sauvignon començava a augmentar en la setmana -1 respecte a la verema i en la Garnatxa negra s'observava una petita tendència en augment que s'aturà probablement a causa de la pluja de la setmana de verema. En canvi per el que fa als antocians (figura 4g i 4h) aquests augmentaren fins el punt de verema i posteriorment és mantingueren sense augmentar significativament la seva quantitat.

L'augment que s'observa en el IPT podria ser degut a que a l'hora d'obtenir el most en els punts sobremadurs de Cabernet Sauvignon la pell és trenca més i per tant s'obtenia una extracció major de polifenols.

Per tant doncs, podem dir que els paràmetres de maduresa fenòlica estudiats seguien una mateixa tendència creixent atribuïble a la maduració sobretot dels antocians però, aquesta tendència es va veure frenada un cop passada la data de verema.

Finalment, si comparàvem les tendències d'aquests paràmetres amb les dels paràmetres mesurats per la maduresa tecnològica (sòlids solubles totals i pH) podíem veure com seguien una tendència similar de manera que, en aquest cas, la maduresa fenòlica i la tecnològica no estaven massa descompensades la qual cosa era un bon indicatiu de l'estat de les vinyes.



**Figura 4:** Evolució dels paràmetres de maduresa fenòlica en funció de la setmana de maduració respecte la verema.

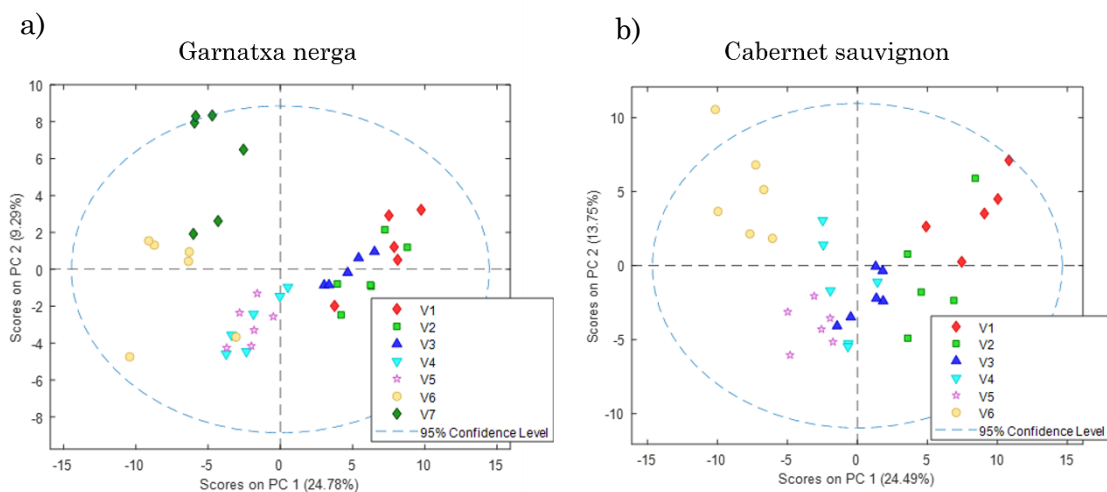
### 3.4 Paràmetres maduresa aromàtica

Dins d'aquest estudi ens vam centrar en l'anàlisi dels compostos volàtils del most obtingut per premsada directa de les dues varietats de raïm al llarg dels diferents punts de maduració per tal de poder determinar si hi ha alguna tendència general i/o específica en l'evolució dels compostos volàtils relacionable amb aquest procés i també per determinar si hi ha compostos volàtils característics de cada varietat.

Cal dir que, a diferència dels resultats exposats en els paràgrafs anteriors, en aquesta anàlisi s'obtingué una matriu de dades molt gran ja que en cada cromatograma es van detectar al voltant de 110 compostos volàtils, es van analitzar mostos procedents de dues varietats de raïm, cada varietat es va recollir en 7 i 6

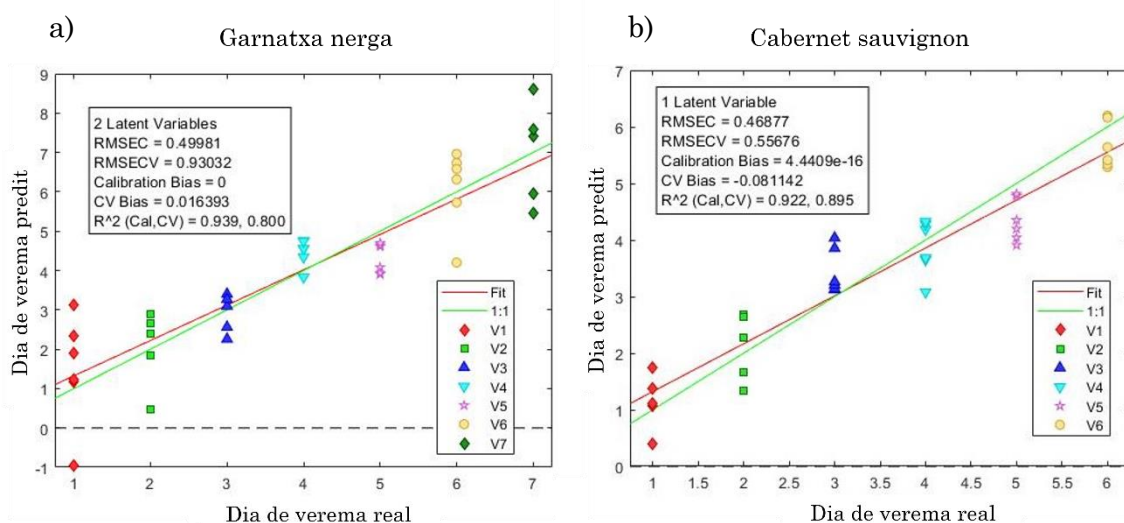
punts de maduració diferents i 2 cares del cep i cada anàlisi es va dur a terme per triplicat. Per tant doncs, per fer una anàlisi de totes les dades contingudes en cadascuna de les matrius de dades (una per a cada varietat) que permetés analitzar i observar les tendències que segueixen els diferents compostos volàtils va ser necessari l'ús de l'anàlisi multivariant de dades.

El primer que es va fer per poder visualitzar les dades va ser construir un PCA per observar si els diferents punts de verema seguien alguna tendència que ens separessin els diferents grups de mostres en base a les variables estudiades (compostos volàtils). Tal i com es pot veure a la figura 5 es va poder observar una separació dels diferents punts de maduració. Veient aquest comportament es va pensar en realitzar una anàlisi dirigida amb PLS (figura 6) respecte les setmanes de maduració per observar si es podia fer una predicció correcta de l'estat de maduració. Això és possible perquè molts dels compostos volàtils (variables originals) estan correlacionades entre sí de manera que amb aquest algoritme podem reduir el nombre de predictors a un conjunt de predictors més petit no correlacionats (variables latents) per fer una regressió de mínims quadrats. Així, en el PLS, obtingut per la varietat Garnatxa negra (figura 6a) s'observava que només eren necessàries dues variables latents per aconseguir un bon model de predicció ja que s'aconseguia una  $R^2$  de 0,800. Si ens centrem en la varietat Cabernet Sauvignon, en aquest amb només una variable latent ja s'obtenia un model de predicció amb una  $R^2$  de 0,895. Per tant, aquests bon resultats ens van confirmar el que ja s'intuïa en el model PCA respecte a l'evolució del perfil volàtil al llarg de la maduració del raïm.



**Figura 5:** Scores del PC1 vs. PC2 de les PCA realitzat amb els volàtils presents al most de a) Garnatxa negra i b) Cabernet sauvignon.

El següent pas va ser plantejar quins compostos volàtils d'entre el gran nombre trobat en les diferents mostres de mostren el que diferenciaven els diferents punts d'aquesta maduració, es a dir quins eren característics dels estadis més verds i quins estaven més relacionats amb els estadis més madurs. A més, també resultava interessant saber si seria possible establir-ne uns de comuns del raïm i d'altres específics per a cada varietat estudiada. Per dur a terme aquest estudi, es van observar els gràfics dels *loadings* obtinguts un cop realitzat el PLS i el gràfic VIPs, que ens permeten observar els volàtils de més pes en aquesta separació.

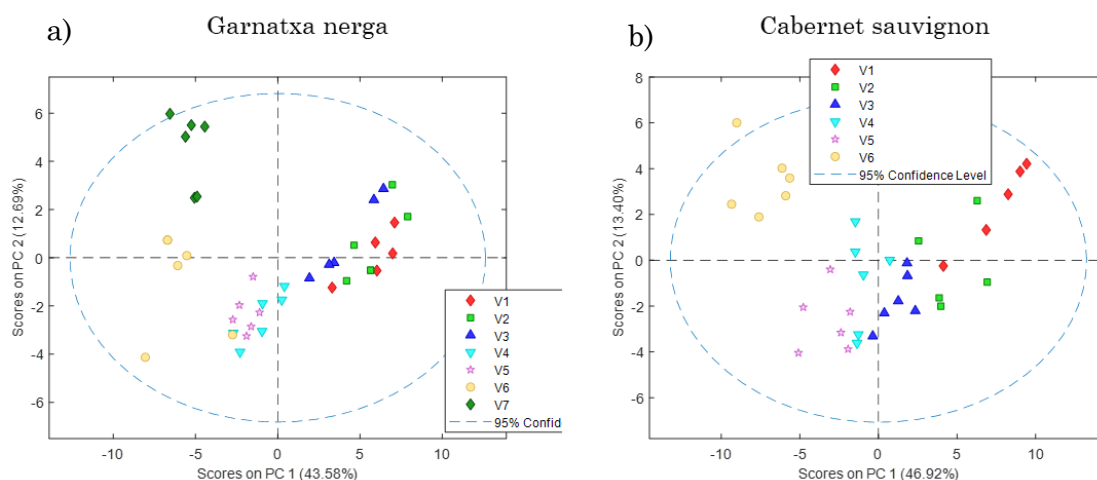


**Figura 6:** Les prediccions de maduresa (dia de verema) vs. la maduresa real mitjançant models PLSR par a) Garnatxa negra b) Cabernet sauvignon.

Un cop obtinguts els volàtils més importants en aquesta separació és va tornar a realitzar un PCA per poder observar com es separaven ara els diferents grups els quals es van nomenar V1-V7 per la Garnatxa Negra (corresponents als set punts de mostreig) i V1-V6 pel Cabernet Sauvignon (corresponents als sis punts de mostreig). A diferència del primer PCA realitzat amb tots els volàtils presents (figura x) ara podíem observar que en la varietat Garnatxa negra (figura 7a) els punts V1, V2 i V3 (punts més verds en l'estat de maduració) apareixien agrupats entre sí; els punts V4 (punt corresponent al mostreig de la setmana abans de la verema o setmana -1 respecte a la verema) i el punt V5 (punt de verema) formaven un altre grup el qual, al seu torn, es trobava entremig del primer grup i el tercer que estava conformat pels punts V6 i V7, punts pertanyents a les mostres sobremadures.

Pel que fa al Cabernet Sauvignon (figura 7b), es va observar una tendència similar a l'explicada anteriorment, però en aquest cas només es separaven de manera clara el punt V1 (o setmana -3 respecte a la verema) i el punt V6 (o setmana 2 respecte la

verema), és a dir el punt més verd i el més madur ja que, tal i com es pot veure a la figura 7b, els altres quatre apareixien força agrupats la qual cosa indica que només presentaven petites diferències en el seu perfil aromàtic.



**Figura 7:** Scores del PC1 vs. PC2 de les PCA realitzat amb els volàtils de pes més estadístics presents al most de a) Garnatxa negra i b) Cabernet sauvignon.

Un cop realitzat aquest PCA i veient com és separaven els diferents grups amb aquesta selecció de volàtils podíem assegurar que hi ha una sèrie de compostos volàtils que tenen més pes que uns altres a l'hora de diferenciar entre varietats i entre estats de maduració. Tot seguit, es llisten aquells que van demostrar tenir més pes tant en raïm en general com per cada varietat.

**Taula 4:** Llistat de volàtils estadísticament significatius comuns en les dues varietats estudiades.

Compostos volàtils generals del raïm		
Compost volàtil	Aroma bibliogràfic	Característic (verd/madur)
<b>p-Cymene</b>	Dissolvent, gasolina, cítric	Madur
<b>2-fenilletanol</b>	Mel, espècies, roses, lila	Madur
<b>Àcid isovalèric</b>	Suor, àcid i ranci	Madur
<b>Acetat d'isoamil</b>	Plàtan	Madur
<b>Acetat d'etil</b>	Pinya	Madur
<b>Àcid 2-metil propanoic</b>	-	Madur
<b>Àcid de metil</b>	-	Madur
<b>Estirè</b>	Balsàmic, gasolina	Verd
<b>Pentanal</b>	Ametlla, malta, auró	Verd
<b>Hexanal</b>	Herba, sèu, grassa	Verd
<b>(Z)-2-hexenal</b>	Poma, verd	Verd
<b>(E)-3-hexanol</b>	Molsa, fresc	Verd
<b>(E)-2-Octen-1-ol</b>	Molsa, nou, bolet	Verd
<b>(Z,E)-2.4-hexandienal</b>	Verd	Verd
<b>Citronel·lol</b>	Rosa	Verd
<b>Benzaldehid</b>	Ametlla, sucre cremat	Verd
<b>(E)-2-nonenal</b>	Cogombre, greix, verd	Verd
<b>(E)-heptanal</b>	Greix, cítric, ranci	Verd
<b>2-Heptanol</b>	Herba	Verd
<b>Acetona</b>	-	Verd

<b>Ciclohexanona</b>	-	Verd
<b>Àcid heptanoic</b>	-	Verd
<b>Fenchone</b>	-	Verd
<b>Anetole</b>	-	Verd

**Taula 5:** Llistat de volàtils estadísticament significatius varietat de Garnatxa negra.

<b>Compostos volàtils varietat Garnatxa negra</b>		
<b>Compost volàtil</b>	<b>Aroma bibliogràfic</b>	<b>Característic (verd/madur)</b>
<b>Àcid acètic</b>	Àcid	Madur
<b>Acetoïna</b>	Mantega, nata	Madur
<b>Acetat d'isobutil</b>	Fruita, poma i plàtan	Madur
<b>Etanol</b>	Dolç	Madur
<b>Hexanoic àcid, etil ester</b>	-	Madur
<b>3-decanona</b>	-	Madur
<b>Àcid 2-hexenoic</b>	Most, greix	Verd
<b>(E)-2-hexenal</b>	Verd, fulla	Verd
<b>Salicilat de metil</b>	Menta	Verd
<b>Anisol</b>	-	Verd
<b>Àcid 3-metil-2-butanoic</b>	-	Verd
<b>2-Propenal</b>	-	Verd
<b>2-Metil-1-penten-3-ona</b>	-	Verd
<b>3-metil-heptà</b>	-	Verd
<b>2-octanona</b>	-	Verd

**Taula 6:** Llistat de volàtils estadísticament significatius varietat de Cabernet sauvignon.

<b>Compostos volàtils varietat Cabernet Sauvignon</b>		
<b>Compost volàtil</b>	<b>Aroma bibliogràfic</b>	<b>Característic (verd/madur)</b>
<b><math>\alpha</math>-muurolene</b>	Oli	Madur
<b><math>\beta</math>-myrcene</b>	Balsàmic, most, espècies	Madur
<b>1-hexanol</b>	Herbes	Madur
<b>2-metil-1-propanol</b>	-	Madur
<b>(E)-3-hexenal</b>	Fulla, verd	Verd
<b>(E)-2-hexanol</b>	Verd, fulla, noguera	Verd
<b>(E.E)-2.4-heptadienal</b>	Nou, greix	Verd
<b>(E.Z)-2.6-nonadienal</b>	Cogombre, cera, verd	Verd
<b>(Z)-3-hexenal</b>	Fulla, verd	Verd
<b>1-octenol</b>	Bolet	Verd
<b>2-etil-1-hexanol</b>	Rosa, verd	Verd
<b>Acetat de butil</b>	Pera	Verd
<b>Alcohol benzoic</b>	Orina	Verd
<b>Heptà</b>	Alcà	Verd
<b>Linalol</b>	Flor, lavanda	Verd
<b><math>\alpha</math>-farnesene</b>	Fusta, dolç	Verd
<b>Àcid fòrmic</b>	-	Verd
<b>Àcid n-Caproic vinil ester</b>	-	Verd
<b>Pentene-1-cloro-</b>	-	Verd

Un cop teníem els compostos responsables de les diferenciacions entre els diferents estats de maduresa del raïm i dels específics de cada varietat, es va buscar informació sobre les notes aromàtiques que aportava cadascun de manera que, tot i que no s'ha dut a terme cap anàlisi sensorial sembla que sí que hi ha una sèrie de

compostos que podem relacionar amb notes més característiques de la fruita verda i d'altres amb notes més característiques de fruita madura però, per poder extreure conclusions fiables, això s'hauria d'estudiar molt més detingudament. No obstant sí que podem dir que ens trobem davant d'un producte canviant de manera que podem veure que ambdues varietats segueixen una tendència semblant de manera que tenen una abundància major aquells hexens tant característics dels aromes verds en les setmanes de verema més llunyanes al punt òptim mentre que augmenten les cetones i els alcohols a mesura que s'apropen a la setmana òptima i també un cop aquesta és sobrepassada. Per tant doncs, sembla que igual que es pot determinar una maduresa tecnològica i fenòlica diferents segons el producte que volguem obtenir, també es pot determinar una maduresa aromàtica òptima segons els aromes que aquest requereixi.

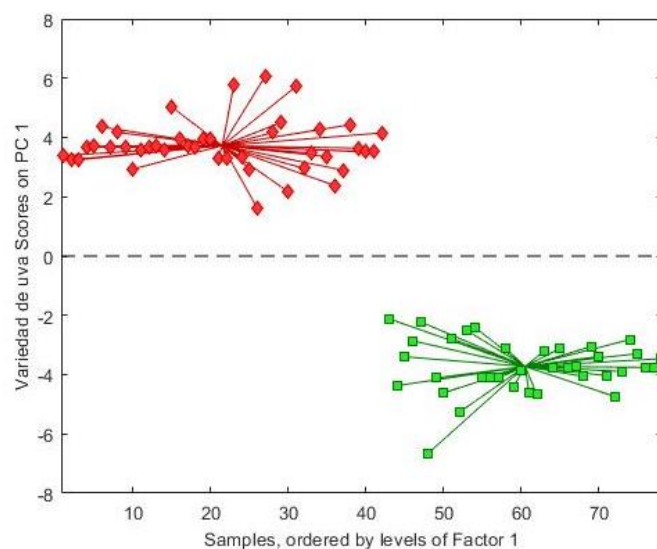
En qualsevol cas, però, veient aquestes taules, també semblava clar que hi havia una sèrie de compostos que tipificaven cada varietat de manera que va semblar interessant determinar si també hi havia diferències significatives entre les dues varietats i, fins i tot determinar si també existien diferències entre les dues cares de la filera de vinyes en les quals s'han veremat les mostres (nord-est, sud-oest). Per això es va fer un ASCA, ja que ens permet descomponer la matriu en els efectes i no ternir-ho en compte per al següent efecte considerateliminen les altres variabilitats i ens permet estudiar aquests factors que ens interessa observar. Els resultats mostrats a la taula 7 van confirmar que, tot i que el factor més important en la diferenciació és el punt de verema, hi havia una diferència estadísticament significativa entre les dues varietats de raïm i també entre les dues cares de la vinya. A la taula també es pot veure la importància que tenen les interaccions entre factors a l'hora de diferenciar les mostres estudiades entre les que destaca els factors varietat de raïm x punt de verema i varietat de raïm x punt de verema.

**Taula 7:** Efectes dels efectes principals i les seves interaccions per al model ASCA. \* són els valors de *p*-valor inferiors a 0,05 i per tant, estadísticament significatius.

<b>Condicció</b>	<b>Efecte (%)</b>	<b><i>p</i>-valor</b>
Varietat de raïm	11,07	0,0001*
Cares de la vinya	1,81	0,0415*
Punt de verema	17,70	0,0001*
Fibra	1,86	0,7267
Rèplica	1,65	0,8697
Varietat de raïm x Cares de la vinya	1,49	0,0604
Varietat de raïm x Punt de verema	11,98	0,0001*
Varietat de raïm x Fibra	2,23	0,1608
Varietat de raïm x Rèplica	1,99	0,2587

Cares de la vinya x Punt de verema	7,66	0,0122*
Cares de la vinya x Fibra	1,82	0,3628
Cares de la vinya x Rèplica	1,44	0,6695
Punt de verema x Fibra	8,36	0,9998
Punt de verema x Rèplica	7,20	1,0000
Fibra x Rèplica	4,64	0,0780
Residual	17,09	-

Dels resultats de l'ASCA el més destacable perquè no es veia ni en el PCA ni en el PLS, va ser que hi havia una diferència significativa entre les dues cares de la vinya, i que aquella a la qual li dona el sol al matí (nord-est) presentava uns volàtils de caràcter més madur que els del mateixa setmana de verema a la cara que li toca el sol a al tarda (sud-oest) (figura 8). Això ens fa veure que aquesta maduració està molt marcada per el sol que rep la vinya i per tant aquesta dada ens donà l'opció de poder fer dues veremes una a cada cara de la vinya amb un interval de diferència que hauria de ser estudiat, per assegurar que aquest punt òptim buscat pel subproducte que es vol realitzar sigui l'idoni en tots els casos.



**Figura 8:** Scores en el PC1 del factor cara, on el vermell correspon a la cara nord-est i el verd a la cara sud-oest.

#### 4. Conclusions

Un cop realitzada tota aquesta exposició dels resultats, podem dir que, tal i com es preveia, l'estudi de maduresa tecnològica i fenòlica ens va ajudar a determinar els diferents estats de maduració de la vinya però no van proporcionar resultats nous més enllà de l'efecte negatiu que té l'efecte de la congelació sobre l'estabilitat dels compostos fenòlics en la varietat Garnatxa negra.

Per altra banda, pel que fa als compostos volàtils, tal i com s'ha demostrat en aquest treball, existeixen compostos que evolucionen de manera similar al llarg del procés de maduració, independentment de la varietat de raïm, però n'hi ha d'altres que són característics de cada varietat.

Per tant doncs, aquests resultats demostren que ens trobem davant d'una matèria primera amb moltes possibilitats ja que, segons el moment en què la veremem i la varietat que escollim podem tenir propietats sensorials molt diferents. No obstant, aquest estudi va més enllà ja que els resultats trobats demostren que tenim una eina que li permetrà al viticultor decidir en quin moment li convé veremar segons els subproductes i l'aroma que vulgui obtenir i fins i tot li permetrà decidir quina de les dues varietats interessa per aquell subproducte.

En conclusió després de realitzar aquest extens estudi sobre el comportament dels compostos volàtils durant la maduració del raïm podem dir que una bona manera de revaloritzar el raïm seria que el viticultor apliqués la viticultura de precisió fent ús de les eines que aquí hem desenvolupat.

## **5. Perspectives de futur**

Les perspectives de futur a realitzar en aquest estudi serien les següents:

- Optimitzar al laboratori mètodes adequats per a fer les anàlisis de més paràmetres relacionats amb la maduresa fenòlica en most per poder realitzar correctament aquestes mesures.
- Tenint en compte que els compostos fenòlics es troben, sobretot, a pells i llavors, caldria fer un estudi similar al que s'ha fet amb la polpa però centrat en l'estudi de les pells i llavors per tal de poder veure si realment hi ha una evolució fenòlica en aquestes parts del raïm que es pugui aprofitar per elaborar altres subproductes
- Realitzar proves d'aroma i cata de mostos obtinguts en cada punt per poder verificar que el consumidor en trobarà diferències.

## Bibliografia

- Bertinetto, C., Engel, J., & Jansen, J. (2020). ANOVA simultaneous component analysis: A tutorial review. *Analytica Chimica Acta*, *X*, *6*, 100061. <https://doi.org/10.1016/J.ACAX.2020.100061>
- Blouin, J. (2004). Capitulo VI: Criterios de madurez. In *Maduración y madurez de la uva*. Mundi-Prensa.
- Calculen que la verema serà almenys un 25% menor per sequera i cops de calor.* (2022, November 22). Unió de Pagesos .
- Esbensen, K. H., & Geladi, P. (2009). Principal Component Analysis: Concept, Geometrical Interpretation, Mathematical Background, Algorithms, History, Practice. In *Comprehensive Chemometrics* (Vol. 2, pp. 211–226). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-044452701-1.00043-0>
- Fowles, G. W. A. (2007). Acids in grapes and wines: a review. In <http://dx.doi.org.sabidi.urv.cat/10.1080/09571269208717912> (Vol. 3, Issue 1, pp. 25–41). Taylor & Francis Group . <https://doi.org/10.1080/09571269208717912>
- Fragoso García, S. (2011). *Control de calidad de la maduración fenólica de la uva tinta mediante espectroscopia FT-MIR*. Universitat Rovira i Virgili.
- García, E., Chacón, J. L., Martínez, J., & Izquierdo, P. M. (2003). Changes in Volatile Compounds during Ripening in Grapes of Airén, Macabeo and Chardonnay White Varieties Grown in La Mancha Region (Spain). <Http://Dx.Doi.Org.Sabidi.Urv.Cat/10.1177/1082013203009001006>, *9*(1), 33–41. <https://doi.org/10.1177/1082013203009001006>
- Geladi, P., & Kowalski, B. R. (1986). Partial least-squares regression: a tutorial. *Analytica Chimica Acta*, *185*(C), 1–17. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(86\)80028-9](https://doi.org/10.1016/0003-2670(86)80028-9)
- Gómez, E., Martínez, A., & Laencina, J. (1995). Changes in volatile compounds during maturation of some grape varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *67*(2), 229–233. <https://doi.org/10.1002/JSFA.2740670213>
- Índices nacionales de clases(50904)*. (2022). Instituto Nacional de Estadística (INE). <https://www.ine.es/jaxiT3/Tabla.htm?t=50904>
- Kallithraka, S., Bakker, J., & Clifford, M. N. (1997). Effect of pH on Astringency in Model Solutions and Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *45*(6), 2211–2216. <https://doi.org/10.1021/JF960871L>
- Marín-San Román, S., Carot, J. M., Sáenz de Urturi, I., Rubio-Bretón, P., Pérez-Álvarez, E. P., & Garde-Cerdán, T. (2022). Optimization of thin film-microextraction (TF-SPME) method in order to determine musts volatile compounds. *Analytica Chimica Acta*, *1226*, 340254. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2022.340254>
- Mazza, G., Cacace, J. E., & Kay, C. D. (2004). Methods of Analysis for Anthocyanins in Plants and Biological Fluids. *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, *87*(1), 129–145. <https://doi.org/10.1093/JAOAC/87.1.129>
- OIV-MA-AS2-11 Determination of chromatic characteristics according to CIELab. (2022). In *Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis*. Organización internacional de la viña y el vino (OIV).

OIV-MA-AS313-01 Total acidity. (2022). In *Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis*. Organización internacional de la viña y el vino (OIV).

*OTE-Viticultura*. (2022). Dirección General de producciones y mercados agrarios.

Perspectivas de la producción mundial de vino . (2022). In *Primeras estimaciones OIV de 2022*. Organización Internacional de la Viña y el Vino (OIV).

Smilde, A. K., Jansen, J. J., Hoefsloot, H. C. J., Lamers, R. J. A. N., van der Greef, J., & Timmerman, M. E. (2005). ANOVA-simultaneous component analysis (ASCA): a new tool for analyzing designed metabolomics data. *Bioinformatics*, *21*(13), 3043–3048. <https://doi.org/10.1093/BIOINFORMATICS/BTI476>

## Agraïments

Vull agrair aquest treball a totes aquelles persones que m'han fet costat durant aquests mesos i m'han ajudat en totes les etapes del desenvolupament d'aquest.

En primer lloc, m'agradaria agrair a la meva tutora acadèmica Montserrat Mestres, per la seva paciència i dedicació a l'hora de transmetre amb passió el que significa aquesta feina i ensenyar-me gran part d'aquesta professió.

Voldria agrair també els meus companys de laboratori, Daniel Schorn, Jokin Ezenarro i Ángel Garcia, pel seu constant suport. Dani, gràcies per la teva paciència incansable i per trobar sempre un moment per ajudar-me en el que necessites, tot i estar en procés d'escriure la tesi. Jokin, a tu agrair-te la dedicació, esforç i paciència per introduir-me en el fascinant món de l'anàlisi de dades i la quimiometria, i per descomptat, per separar pells de llavors amb molta paciència. I per acabar, Ángel gràcies també per la teva paciència i dedicació, per ensenyar-me tot el món de la cromatografia, incloent-hi la teva gestió del temps i la paciència amb les infinites llistes. Gràcies un altre cop a tots tres per acollir-me amb els braços oberts.

No voldria oblidar-me tampoc de la Laura Aceña i l'Olga Busto, pel seu constant recolzament, paciència i dedicació, per ajudar-me i escoltar-me sempre que tenia un dubte i pel seu somriure i ànims incansables en tot moment.

Els companys del màster, gràcies per totes aquestes estones compartides, per ser companys de batalla en aquest camí, per ajudar-me quan ha sigut necessari i per fer-me gaudir d'aquest temps junts, infinites gràcies a tots.

Els meus amics de tota la vida per no deixar que tires la tovallola i pel vostre infinit suport tot i la distància.

Finalment, agrair com sempre la infinita paciència i dedicació de la família per tirar endavant aquest treball. Mare, gràcies per les hores infinites davant de l'ordinador i per ajudar-me amb el que fes falta. Laia, gràcies a tu també per la paciència, per escoltar-me i ajudar-me sempre que ha sigut necessari. Pare, gràcies per la teva companyia i positivisme constant. I per acabar Quim, gràcies per escoltar-me i donar-me ànims tot i no saber molt bé de què estic parlant. Gràcies a tots quatre per ajudar-me a créixer en aquest camí.

## Annex I

Taula suplementaria 1: Resultats de les proves d'optimització dels paràmetres fenòlics on 'Most' són les proves realitzades amb most obtingut de les raïms de Cabernet sauvignon recollits a la verema de 2021, 'Most congelat' el most obtingut del mateix raïm però sense descongelar completament, 'Vi 1' són les proves realitzades amb vi de pràctiques (estava oxidat), 'Vi 2' són les proves realitzades amb un vi jove, 'Vi 2 + 100 g/L sucre' són les proves realitzades amb aquest vi jove addicionant-li 100 g/L de sucre, 'Vi 2 + 200 g/L sucre' són les proves realitzades amb aquest vi jove addicionant-li 200 g/L de sucre, 'Most comercial' són les proves realitzades amb el most negre comercial i 'Most comercial + 10% EtOH' és la prova realitzada amb aquest most negre comercial amb una addició d'etanol al 10%.

Mostra	Tanins (mg/L)		Antocians totals (mg/L)		Antocians lliures (mg/L)		IPT		IC		Matis	
	Mitja	Desviació estàndar	Mitja	Desviació estàndar	Mitja	Desviació estàndar	Mitja	Desviació estàndar	Mitja	Desviació estàndar	Mitja	Desviació estàndar
Most	15,4	0,1	279	1	272	13	38,0	0,2	13,21	0,97	1,107	0,022
Most congelat	15,4	0,1	123	1	98	2	36,9	0,2	12,92	0,16	1,286	0,027
Most congelat	13,5	0,1	138	2	90	1	37,0	0,1	15,84	0,02	1,336	0,004
Most	13,3	0,7	223	4	144	4	38,3	0,3	-	-	-	-
Most	9,6	0,1	220	5	185	1	47,3	0,3	-	-	-	-
Vi 1	6,0	0,3	37	1	29	1	66,8	1,0	13,36	0,15	1,145	0,008
Vi 1	5,6	1,1	37	1	29	1	68,6	1,3	-	-	-	-
Vi 1	5,5	0,1	35	1	19	1	62,8	0,1	10,74	0,02	1,175	0,002
Vi 2	2,6	0,1	139	1	128	1	46,7	0,3	6,12	0,03	0,979	0,011
Vi 2	2,3	0,1	138	1	120	1	46,6	0,1	6,13	0,03	0,959	0,009
Vi 2	2,2	0,1	136	1	120	1	47,7	0,1	6,28	0,07	0,955	0,001
Vi 2	-	-	138	1	120	1	-	-	-	-	-	-
Vi 2 + 100 g/L sucre	-	-	129	5	121	1	46,9	0,9	6,39	0,05	0,956	0,009
Vi 2 + 100 g/L sucre	-	-	139	7	124	2	-	-	-	-	-	-
Vi 2 + 200 g/L sucre	-	-	116	3	124	2	46,2	0,1	6,15	0,02	1,012	0,007
Vi 2 + 200 g/L sucre	-	-	119	2	123	2	-	-	-	-	-	-
Most comercial	8,3	0,1	100	1	83	2	34,1	0,1	6,55	0,02	0,818	0,002
Most comercial	-	-	141	2	80	1	36,9	0,2	6,90	0,03	0,822	0,003
Most comercial	-	-	94	2	79	1	36,2	0,2	6,71	0,01	0,824	0,006
Most comercial + 10% EtOH	-	-	89	1	76	1	-	-	-	-	-	-

Taula suplementaria 2: Resultat de les proves dels anàlisis d'antocians amb el mètode de AOAC.

Valors antocians monomèrics		% polimèric color	
Mitja	Dispersió	Mitja	Dispersió
375	2	39	1
402	2	37	1
356	3	40	5

Taula suplementaria 3: Evolució dels sucres en forma de sòlids solubles totals (TSS) expressat en ° Brix de les mostres sense centrifugar.

Setmana de maduració respecte a la verema	Garnatxa Negra		Cabernet Sauvignon	
	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest
-4	19,0 ± 0,1	21,5 ± 0,1		
-3	22,6 ± 0,3	22,5 ± 0,4	21,1 ± 0,0	21,2 ± 0,4
-2	22,4 ± 0,3	23,9 ± 0,2	23,8 ± 0,4	23,1 ± 0,2
-1	23,6 ± 0,1	22,9 ± 0,4	24,4 ± 0,1	24,8 ± 0,2
0	22,1 ± 0,1	22,9 ± 0,1	24,6 ± 0,5	26,1 ± 0,2
1	23,2 ± 0,1	24,4 ± 1,2	25,8 ± 0,1	25,7 ± 0,1
2	25,9 ± 0,1	25,6 ± 1,0	25,9 ± 0,2	26,5 ± 0,2

Taula suplementaria 4: Evolució dels sucres en forma de sòlids solubles totals (TSS) expressat en ° Brix de les mostres centrifugades.

Setmana de maduració respecte a la verema	Garnatxa Negra		Cabernet Sauvignon	
	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest
-4	18,5 ± 0,2	21,4 ± 0,2		
-3	22,7 ± 0,1	22,5 ± 0,4	21,0 ± 0,1	21,3 ± 0,1
-2	22,5 ± 0,1	23,8 ± 0,1	23,8 ± 0,2	23,2 ± 0,3
-1	23,6 ± 0,6	22,7 ± 0,2	24,5 ± 0,1	24,9 ± 0,2
0	22,1 ± 0,4	22,8 ± 0,1	24,1 ± 0,3	26,1 ± 0,2
1	22,9 ± 0,4	23,1 ± 0,3	25,8 ± 0,2	26,1 ± 0,3
2	25,0 ± 0,1	24,9 ± 0,5	25,8 ± 0,2	26,4 ± 0,0

Taula suplementaria 5: Evolució de l'acidesa en forma de pH de les mostres sense centrifugar.

Setmana de maduració respecte a la verema	Garnatxa Negra		Cabernet Sauvignon	
	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest
-4	3,70 ± 0,02	3,82 ± 0,04		
-3	3,87 ± 0,02	3,90 ± 0,01	3,64 ± 0,04	3,50 ± 0,01
-2	3,90 ± 0,01	3,95 ± 0,03	3,76 ± 0,05	3,60 ± 0,02
-1	3,96 ± 0,05	3,99 ± 0,02	3,91 ± 0,04	3,90 ± 0,04
0	4,12 ± 0,03	4,00 ± 0,05	3,92 ± 0,04	4,02 ± 0,03
1	3,81 ± 0,01	4,02 ± 0,03	3,95 ± 0,01	4,02 ± 0,08
2	3,90 ± 0,06	3,98 ± 0,02	3,99 ± 0,03	4,01 ± 0,04

Taula suplementaria 5: Evolució de l'acidesa en forma de pH de les mostres centrifugades.

Setmana de maduració respecte a la verema	Garnatxa Negra		Cabernet Sauvignon	
	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest
-4	3,82 ± 0,03	3,63 ± 0,03		
-3	3,92 ± 0,04	3,84 ± 0,02	3,72 ± 0,03	3,51 ± 0,01
-2	3,96 ± 0,01	3,87 ± 0,02	3,80 ± 0,06	3,61 ± 0,03
-1	3,99 ± 0,02	3,94 ± 0,01	3,90 ± 0,02	3,90 ± 0,04
0	3,99 ± 0,01	4,09 ± 0,02	3,92 ± 0,04	4,00 ± 0,01
1	3,99 ± 0,04	3,81 ± 0,01	3,93 ± 0,02	3,98 ± 0,12
2	3,92 ± 0,03	3,88 ± 0,02	3,98 ± 0,03	3,98 ± 0,04

Taula suplementaria 6: Evolució de la intensitat colorant de les mostres sense centrifugar.

Setmana de maduració respecte a la verema	Garnatxa Negra		Cabernet Sauvignon	
	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest
-4	10,79 ± 0,68	12,73 ± 0,16		
-3	12,70 ± 1,18	13,46 ± 2,17	13,73 ± 0,33	13,49 ± 0,57
-2	14,49 ± 0,79	14,56 ± 0,16	11,42 ± 0,54	17,16 ± 0,32
-1	13,99 ± 1,13	13,94 ± 0,26	13,91 ± 0,80	13,71 ± 0,37
0	16,34 ± 0,19	13,18 ± 0,05	14,25 ± 0,48	16,45 ± 0,17
1	13,84 ± 0,05	11,85 ± 0,68	15,67 ± 0,14	15,64 ± 1,91
2	12,23 ± 0,46	13,63 ± 0,14	17,15 ± 0,47	17,15 ± 0,80

Taula suplementaria 7: Evolució de la intensitat colorant de les mostres centrifugades.

Setmana de maduració respecte a la verema	Garnatxa Negra		Cabernet Sauvignon	
	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest
-4	4,56 ± 0,05	7,00 ± 1,41		
-3	6,02 ± 0,30	6,20 ± 0,98	4,40 ± 0,09	4,85 ± 0,12
-2	6,52 ± 0,05	5,72 ± 0,11	4,92 ± 0,26	7,60 ± 0,31
-1	6,03 ± 0,12	5,29 ± 0,15	6,32 ± 0,24	5,18 ± 0,26
0	6,34 ± 0,33	5,05 ± 0,08	6,62 ± 0,11	7,58 ± 0,14
1	6,43 ± 0,50	4,15 ± 0,06	7,52 ± 0,27	6,65 ± 0,09
2	6,05 ± 0,14	6,14 ± 0,11	7,46 ± 0,45	7,19 ± 0,27

Taula suplementaria 8: Evolució del matís de les mostres sense centrifugar.

Setmana de maduració respecte a la verema	Garnatxa Negra		Cabernet Sauvignon	
	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest
-4	1,483 ± 0,081	1,365 ± 0,102		
-3	1,385 ± 0,071	1,441 ± 0,172	1,323 ± 0,087	1,321 ± 0,034
-2	1,405 ± 0,025	1,437 ± 0,054	1,307 ± 0,022	1,299 ± 0,052
-1	1,424 ± 0,089	1,434 ± 0,019	1,314 ± 0,023	1,333 ± 0,122
0	1,370 ± 0,040	1,425 ± 0,045	1,306 ± 0,142	1,326 ± 0,073
1	1,403 ± 0,054	1,448 ± 0,132	1,278 ± 0,054	1,347 ± 0,168
2	1,410 ± 0,126	1,374 ± 0,052	1,241 ± 0,182	1,018 ± 0,883

Taula suplementaria 9: Evolució del matís de les mostres centrifugades.

Setmana de maduració respecte a la verema	Garnatxa Negra		Cabernet Sauvignon	
	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest
-4	1,477 ± 0,045	1,268 ± 0,030		
-3	1,349 ± 0,060	1,379 ± 0,261	1,240 ± 0,010	1,229 ± 0,037
-2	1,342 ± 0,050	1,469 ± 0,060	1,241 ± 0,062	1,362 ± 0,167
-1	1,448 ± 0,107	1,503 ± 0,044	1,216 ± 0,045	1,192 ± 0,212
0	1,426 ± 0,123	1,452 ± 0,050	1,258 ± 0,175	1,252 ± 0,076
1	1,399 ± 0,080	1,572 ± 0,052	1,182 ± 0,099	1,318 ± 0,037
2	1,386 ± 0,045	1,385 ± 0,108	1,189 ± 0,034	1,214 ± 0,032

Taula suplementaria 10: Evolució del IPT en les mostres sense centrifugar.

Setmana de maduració respecte a la verema	Garnatxa Negra		Cabernet Sauvignon	
	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest
-4	28,6 ± 1,9	31,0 ± 0,7		
-3	35,2 ± 1,3	32,9 ± 0,2	1,240 ± 0,010	1,229 ± 0,037
-2	36,4 ± 0,6	38,5 ± 1,8	1,241 ± 0,062	1,362 ± 0,167
-1	34,9 ± 3,4	35,6 ± 1,0	1,216 ± 0,045	1,192 ± 0,212
0	36,0 ± 6,7	34,9 ± 0,1	1,258 ± 0,175	1,252 ± 0,076
1	38,4 ± 8,2	32,2 ± 0,2	1,182 ± 0,099	1,318 ± 0,037
2	35,0 ± 1,2	33,3 ± 0,7	1,189 ± 0,034	1,214 ± 0,032

Taula suplementaria 11: Evolució del IPT en les mostres centrifugades.

Setmana de maduració respecte a la verema	Garnatxa Negra		Cabernet Sauvignon	
	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest
-4	23,1 ± 1,1	22,9 ± 0,1		
-3	23,9 ± 0,4	24,5 ± 1,7	31,9 ± 0,6	29,5 ± 1,6
-2	27,9 ± 3,6	26,2 ± 0,5	31,7 ± 2,9	32,8 ± 0,4
-1	24,4 ± 3,0	23,7 ± 0,7	31,3 ± 3,5	34,1 ± 0,7
0	25,2 ± 1,8	25,3 ± 0,9	30,6 ± 1,7	35,5 ± 1,7
1	26,9 ± 3,8	23,1 ± 1,2	45,7 ± 5,5	31,5 ± 3,4
2	27,6 ± 0,6	17,7 ± 0,6	38,4 ± 1,8	38,1 ± 1,0

Taula suplementaria 12: Evolució dels antocians lliures en les mostres sense centrifugar.

Setmana de maduració respecte a la verema	Garnatxa Negra		Cabernet Sauvignon	
	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest
-4	12 ± 9	55 ± 1		
-3	36 ± 8	36 ± 6	71 ± 4	66 ± 3
-2	42 ± 7	37 ± 5	86 ± 5	82 ± 0
-1	29 ± 3	24 ± 8	103 ± 1	101 ± 11
0	37 ± 9	40 ± 17	46 ± 5	112 ± 2
1	46 ± 1	25 ± 13	132 ± 11	69 ± 4
2	36 ± 6	37 ± 5	109 ± 1	113 ± 19

Taula suplementaria 13: Evolució dels antocians lliures en les mostres centrifugades.

Setmana de maduració respecte a la verema	Garnatxa Negra		Cabernet Sauvignon	
	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest	Cara Nord-Est	Cara Sud-Oest
-4	11 ± 5	44 ± 3		
-3	31 ± 5	24 ± 3	53 ± 2	58 ± 3
-2	34 ± 7	37 ± 9	70 ± 7	80 ± 0
-1	16 ± 2	15 ± 2	100 ± 3	99 ± 7
0	34 ± 6	20 ± 2	60 ± 9	100 ± 14
1	31 ± 2	14 ± 6	113 ± 4	63 ± 10
2	34 ± 2	53 ± 7	109 ± 4	115 ± 11

Taula suplementària 14: Llistat dels volàtils identificats amb el seu pic base majoritari i temps de retenció. N/D significa no identificat.

Compost volàtil	Temps de retenció (min)	Pico base (m/z)
Diòxid de carboni	4.360	44
Heptà	4.948	44.1
Dimetil sulfuro	5.254	44
2-metil-heptà	5.424	44
3-metil-heptà	5.608	44
Acetona	5.936	43
Acetat de metil	6.045	43.1
2-Propenal	6.280	56
Acetat de etil	7.003	43.1
2-metilbutanal	7.592	57.1
3-metil-heptano	7.672	44.1
Pentane, 1-chloro-	8.189	70
Etanol	8.546	45.1
Propanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester	8.951	45.1
N/D	9.196	43
Pentanal	9.334	44.1
N/D	9.742	81
N/D	10.148	42
(Z)-3-etil-1,5-octadieno	10.283	69.1
Acetat de isobutil	10.411	43
1-penten-3-ona	10.710	55.1
Toluè	11.238	91.1
2-butenal	11.450	41
N/D	11.852	59
2-Methyl-1-penten-3-one	12.402	69
Acetat de butil	12.604	43.1
Hexanal	13.183	56.1
Hexanal	13.559	56.1
Hexanal	13.759	56.1
2-metil-1-propanol	13.913	43.1
Acetat de 3-metil-butilo (Acetat de isoamil)	14.501	43
N/D	14.935	56.1
(Z)-3-Hexenal	15.08	41.1
(E)-3-Hexenal	15.308	41.1
$\beta$ -myrcene	15.996	93
1-butanol	16.061	56.1

1-Pentene-3-ol	16.495	57
4-Heptanone. 2.6-dimethyl-	16.716	85.1
2-Pentanol. 4-methyl-	16.954	45.1
2-heptanona	17.134	43.1
D-limonene	17.617	79
(Z)-2-hexenal	17.964	83
(E)-2-hexenal	18.880	69.1
Hexanoic acid. ethyl ester	19.147	88
(Z)- $\beta$ -ocimene	19.421	93
Estirè	19.945	104
3-octanona	20.189	41
1-pentanol	20.359	41.1
p-Cymene	20.446	119
Acetat de hexil	20.700	43
N/D	20.986	136.1
2-octanona	21.375	43
Acetoina	21.556	45
Ciclohexanona	21.925	70
Acetat de (Z)-3-hexenilo	22.420	67.1
n-Caproic àcid vinyl ester	22.665	43.1
(E)-2-heptenal	22.945	83.1
2-Heptanol	23.070	45.1
Prenol	23.208	71.1
Anisol	23.382	108.1
N/D	23.629	99
1-butoxi-2-propanol	23.861	57.1
1-hexanol	24.510	56.1
(Z)-3-hexenol	24.758	67.1
N/D	25.141	45
(E)-3-hexenol	25.542	67.1
N/D	25.706	69.1
(Z.E)-2.4-hexadienal	25.829	81.1
Fenchone	26.067	81
(E)-2-hexenol	26.385	57.1
(Z)-2-hexenol	26.722	57.1
Octanoat de etil	26.874	88.1
N/D	27.018	70
3-Octanol. 3.7-dimethyl-	27.227	73.1
3-decanona	27.793	57.1
Àcid acetilo	28.009	60.1
1-heptanol	28.189	70.1
(E.E)-2.4-heptadienal	28.308	81
6-Hepten-1-ol. 2-methyl-	28.378	95
Dihidromircenol	28.549	59.1
N/D	29.021	57.1
2-etil-1-hexanol	29.292	57.1
N/D	29.648	43.1
Àcid fòrmic	30.070	46
Benzaldehid	30.308	106
(E)-2-nonenal	30.700	43
N/D	30.880	43
Linalool	31.018	71
N/D	31.356	43
1-octanol	31.565	56
Hexanal ethyl hexyl acetal	31.671	75

Àcid 2-metil propanoic	31.835	43
2.6-Nonadienal. (E,Z)-	32.285	41
4-oxo-2-hexenal	32.542	83
N/D	32.838	117
N/D	33.098	71
Linalool de etil	33.163	55
(E)-2-Octen-1-ol	33.285	57
N/D	33.574	55
Dimetil sulfòxid	33.947	63
Benzeneacetaldehyde	34.079	91
N/D	34.291	91
N/D	34.500	91
Àcid isovalèric	34.867	60
N/D	35.137	91
N/D	35.333	91
N/D	35.504	69
N/D	35.565	69
$\alpha$ -terpineol	35.651	121
N/D	35.822	57
$\alpha$ -farnesene	36.208	93.1
Citral	36.420	69
Àcid pentatònic	36.568	60
$\alpha$ -muurolene	35.928	105
N/D	36.655	110
N/D	37.085	133
Citronellol	37.208	69
Salicilat de metil	37.478	120
Citronellal	37.696	69
Àcid 3-metil-2-butenòic	38.117	79
Phthalic acid, methyl 2-phenylethyl ester	38.417	104
Anethole	38.600	146
Àcid hexanoic	39.150	60
2-metoxifenol	39.590	109
Alcohol benzílic	40.079	108
2-fenilletanol	40.889	91.1
Heptanoic àcid	41.474	60
Àcid 2-hexenoic	41.883	73
N/D	42.121	73
N/D	42.751	95
Àcid octanoic	43.667	45.1
Àcid nonanoic	45.767	60
N/D	46.027	45

Figura suplementaria 1: Cromatogrames de l'evolució de volàtils en la varietat Garnatxa Negra a la cara de la vinya nord-est realitzat amb la fibra F01.

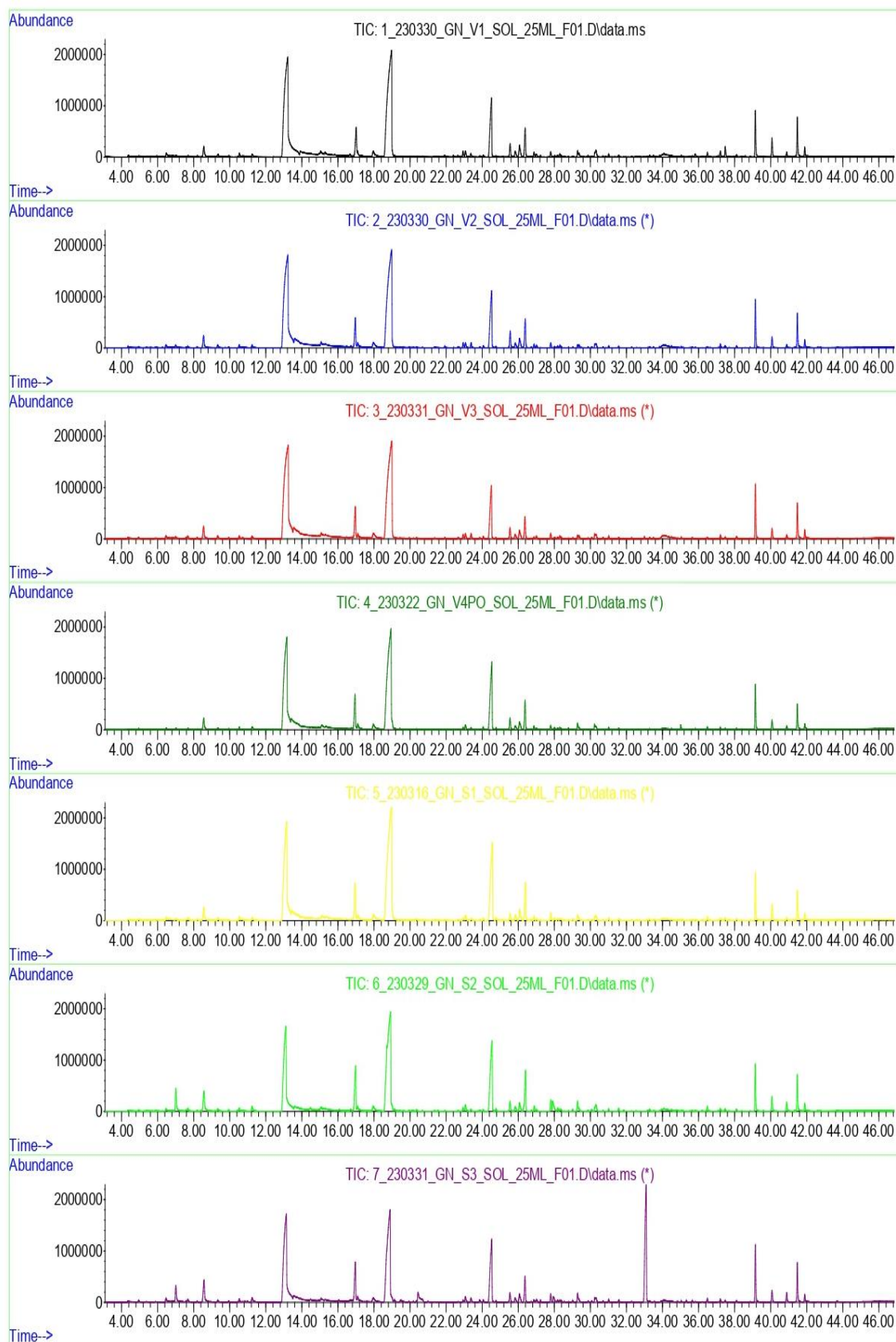


Figura suplementaria 2: Cromatogrames de l'evolució de volàtils en la varietat Garnatxa Negra a la cara de la vinya nord-est realitzat amb la fibra F01 ampliat.

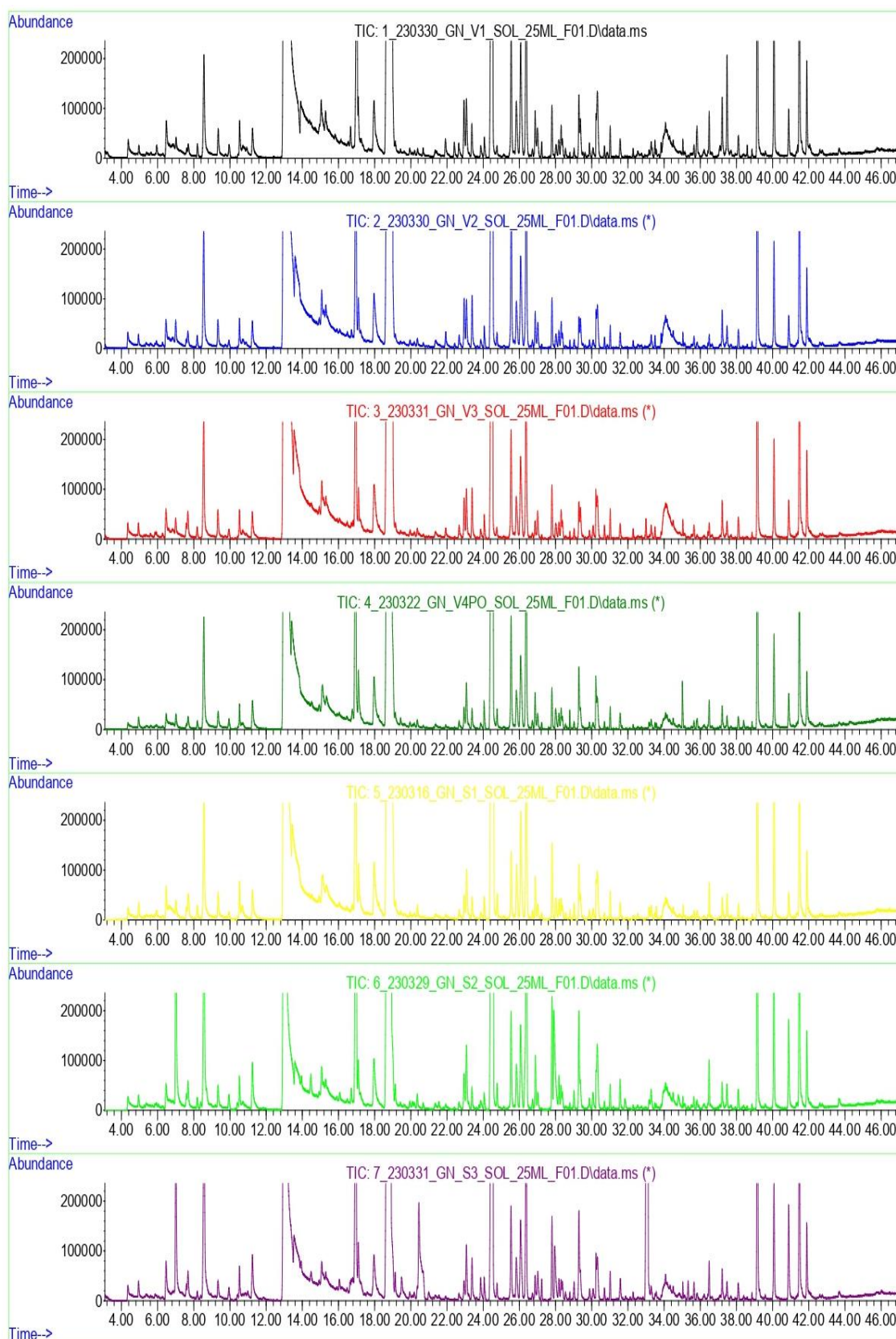


Figura suplementaria 3: Cromatogrames de l'evolució de volàtils en la varietat Garnatxa Negra a la cara de la vinya nord-est realitzat amb la fibra F02.

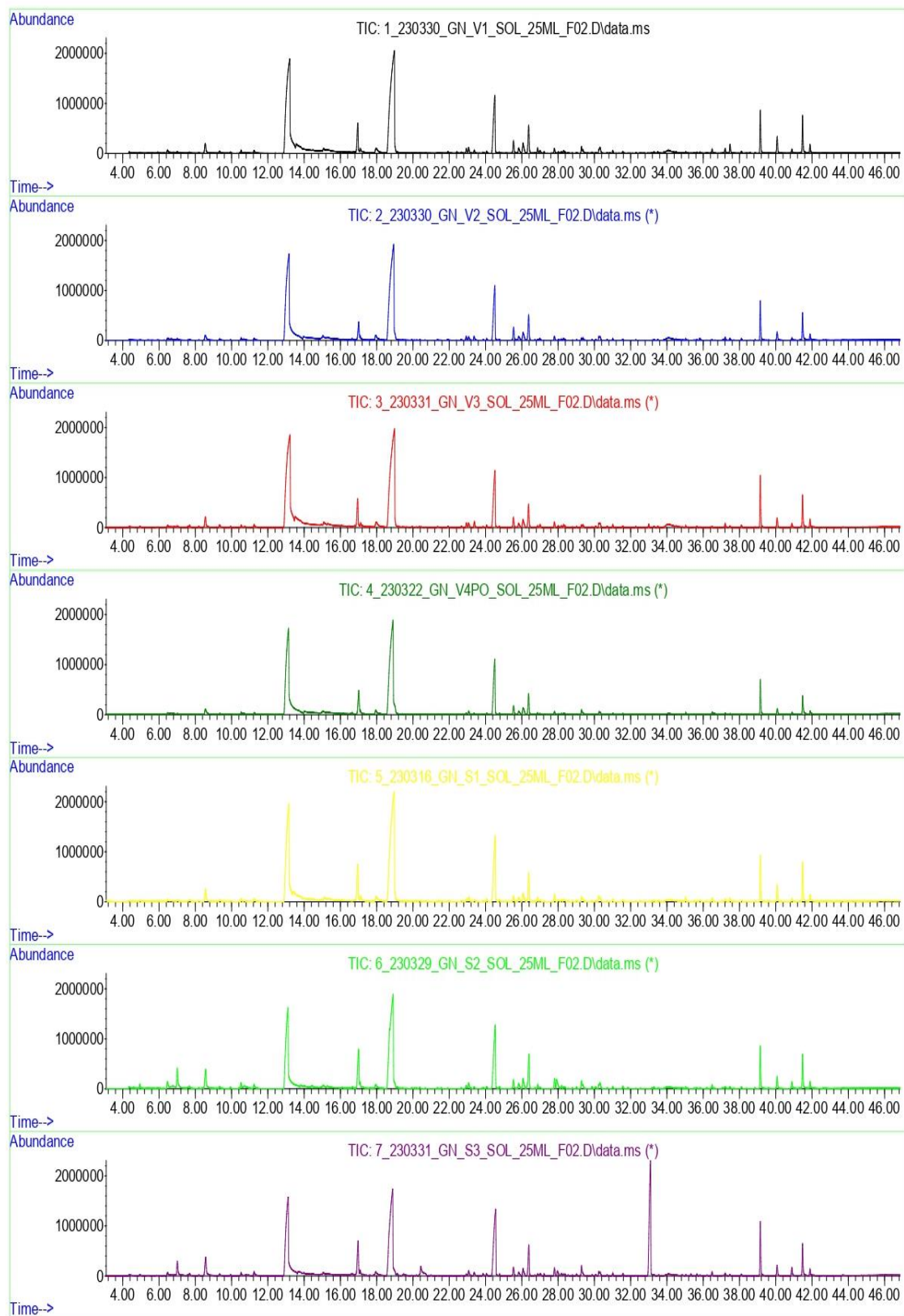


Figura suplementaria 4: Cromatogrames de l'evolució de volàtils en la varietat Garnatxa Negra a la cara de la vinya nord-est realitzat amb la fibra F02 ampliat.

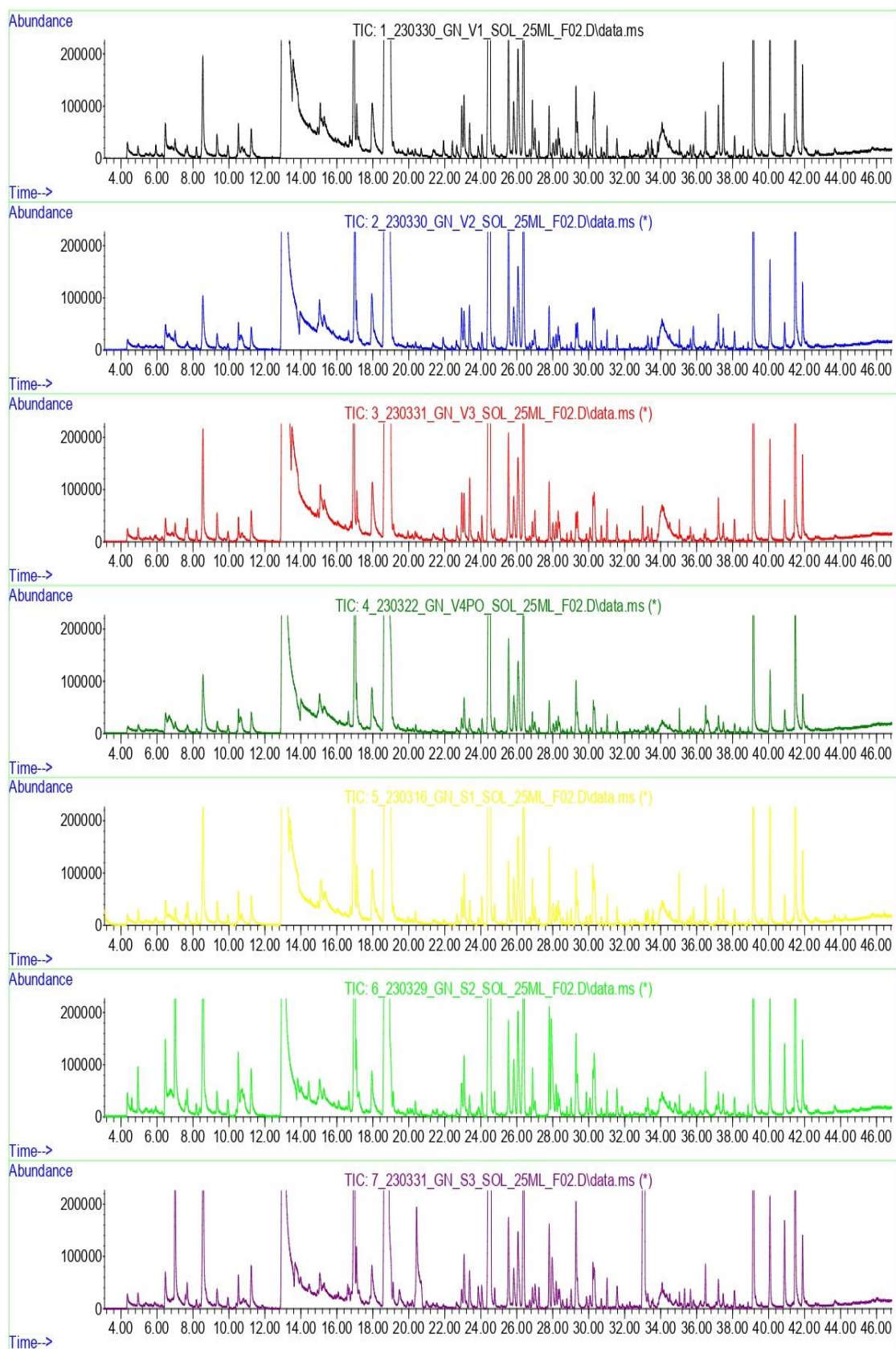


Figura suplementaria 5: Cromatogrames de l'evolució de volàtils en la varietat Garnatxa Negra a la cara de la vinya nord-est realitzat amb la fibra F03.

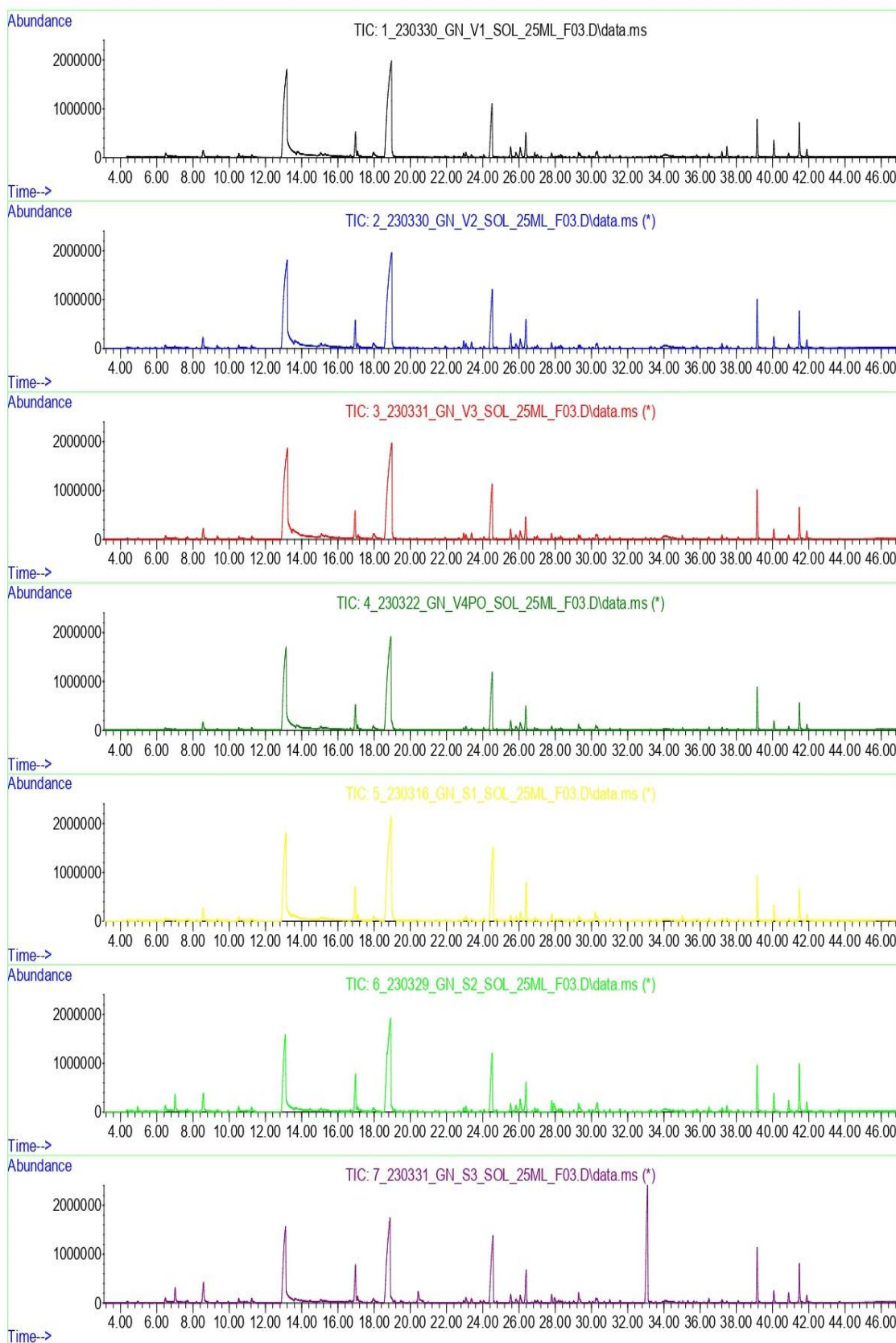


Figura suplementaria 6: Cromatogrames de l'evolució de volàtils en la varietat Garnatxa Negra a la cara de la vinya nord-est realitzat amb la fibra F03 ampliat.

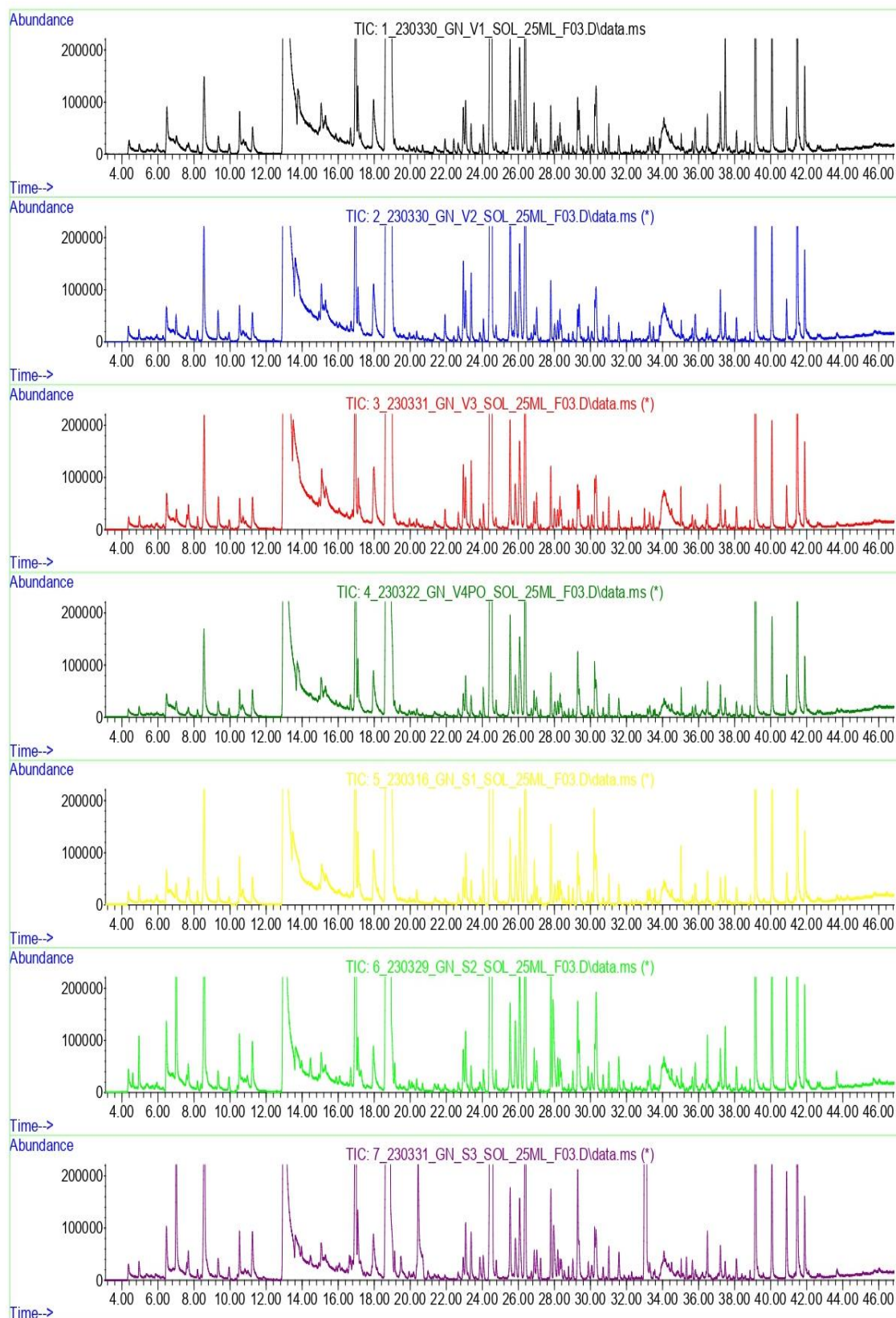


Figura suplementaria 7: Cromatogrames de l'evolució de volàtils en la varietat Garnatxa Negra a la cara de la vinya sud-oest realitzat amb la fibra F01.

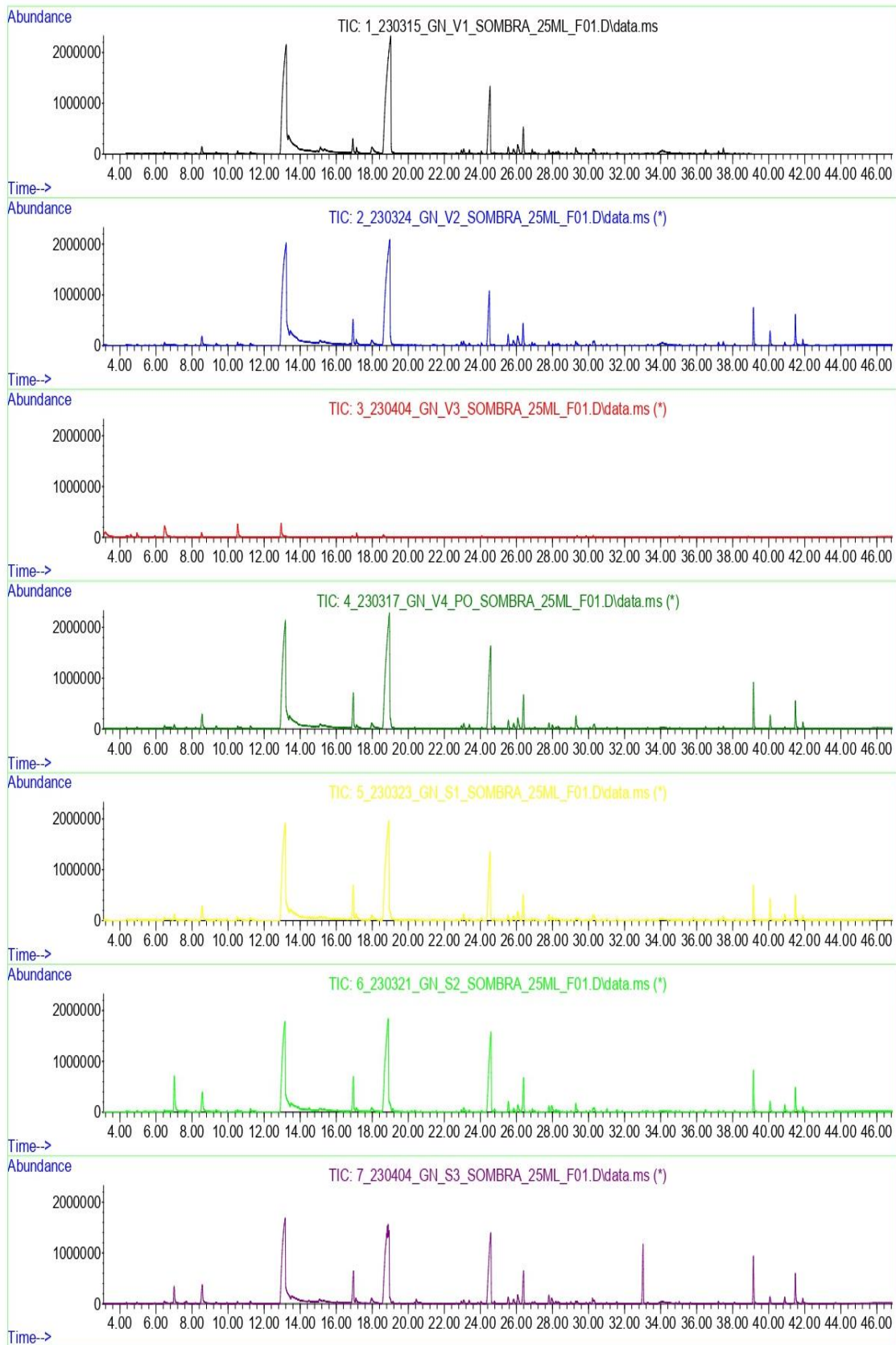


Figura suplementaria 8: Cromatogrames de l'evolució de volàtils en la varietat Garnatxa Negra a la cara de la vinya sud-oest realitzat amb la fibra F01 ampliat.

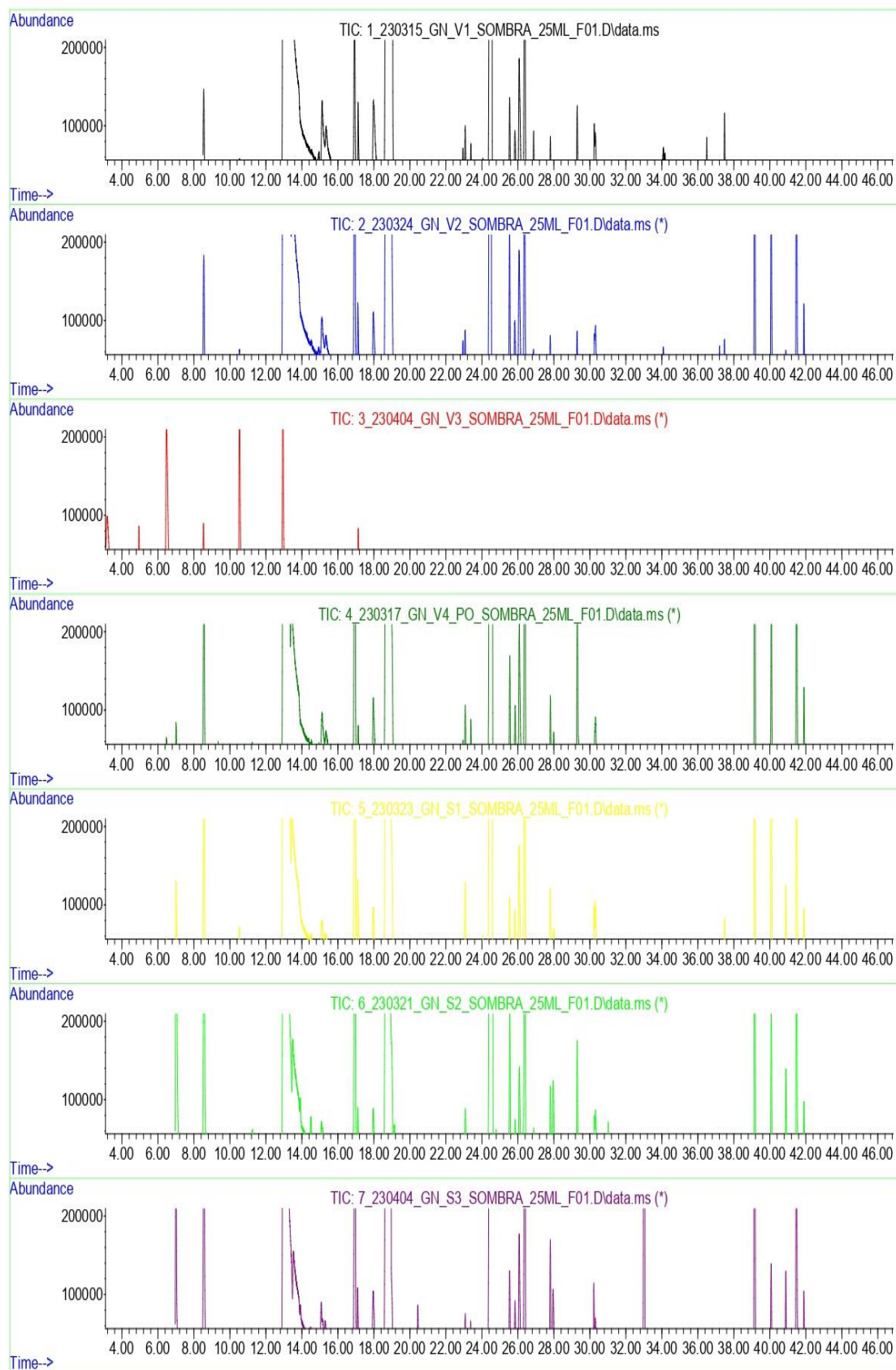


Figura suplementaria 9: Cromatogrames de l'evolució de volàtils en la varietat Garnatxa Negra a la cara de la vinya sud-oest realitzat amb la fibra F02.

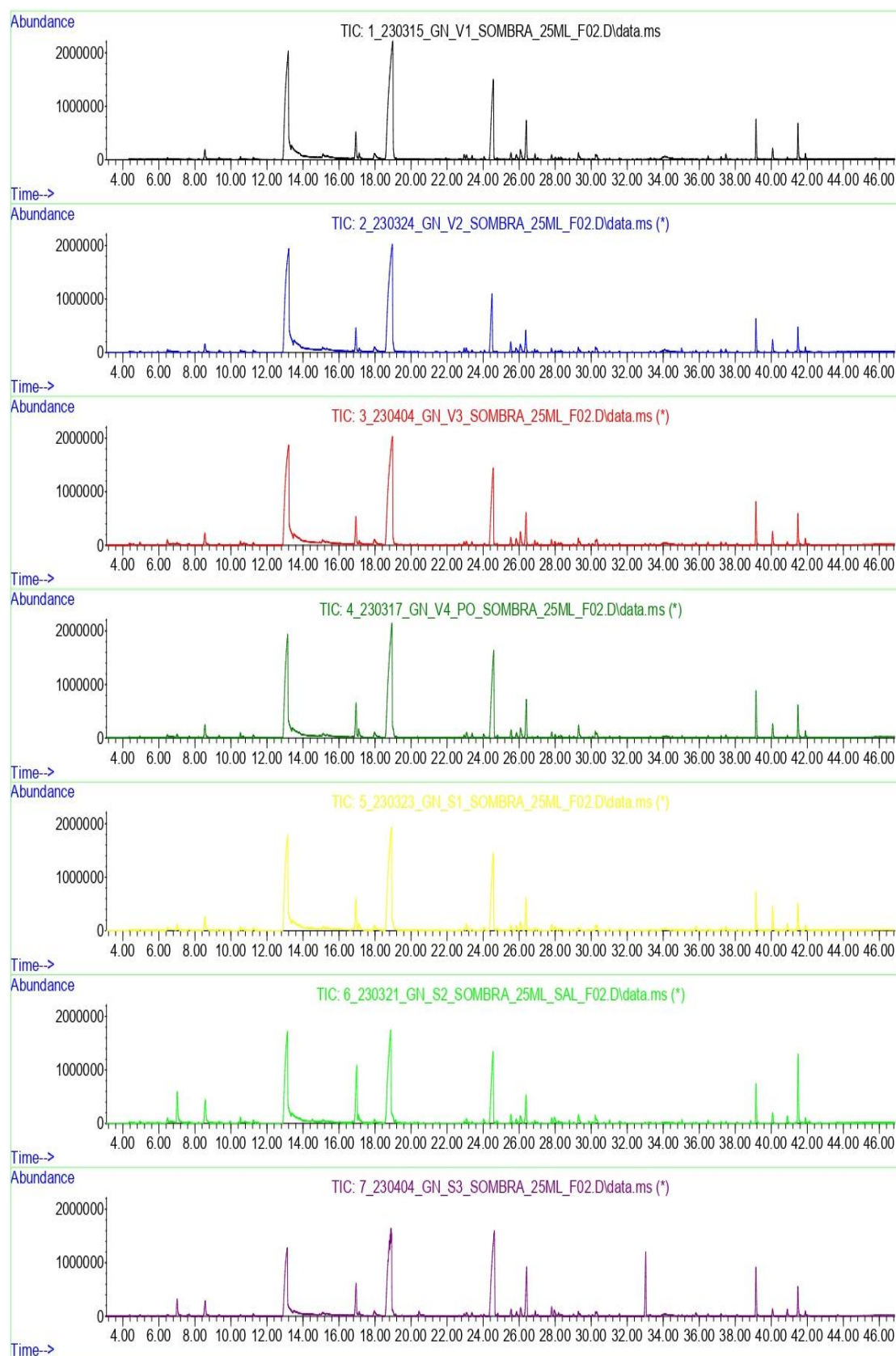


Figura suplementaria 10: Cromatogrames de l'evolució de volàtils en la varietat Garnatxa Negra a la cara de la vinya sud-oest realitzat amb la fibra F02 ampliat.

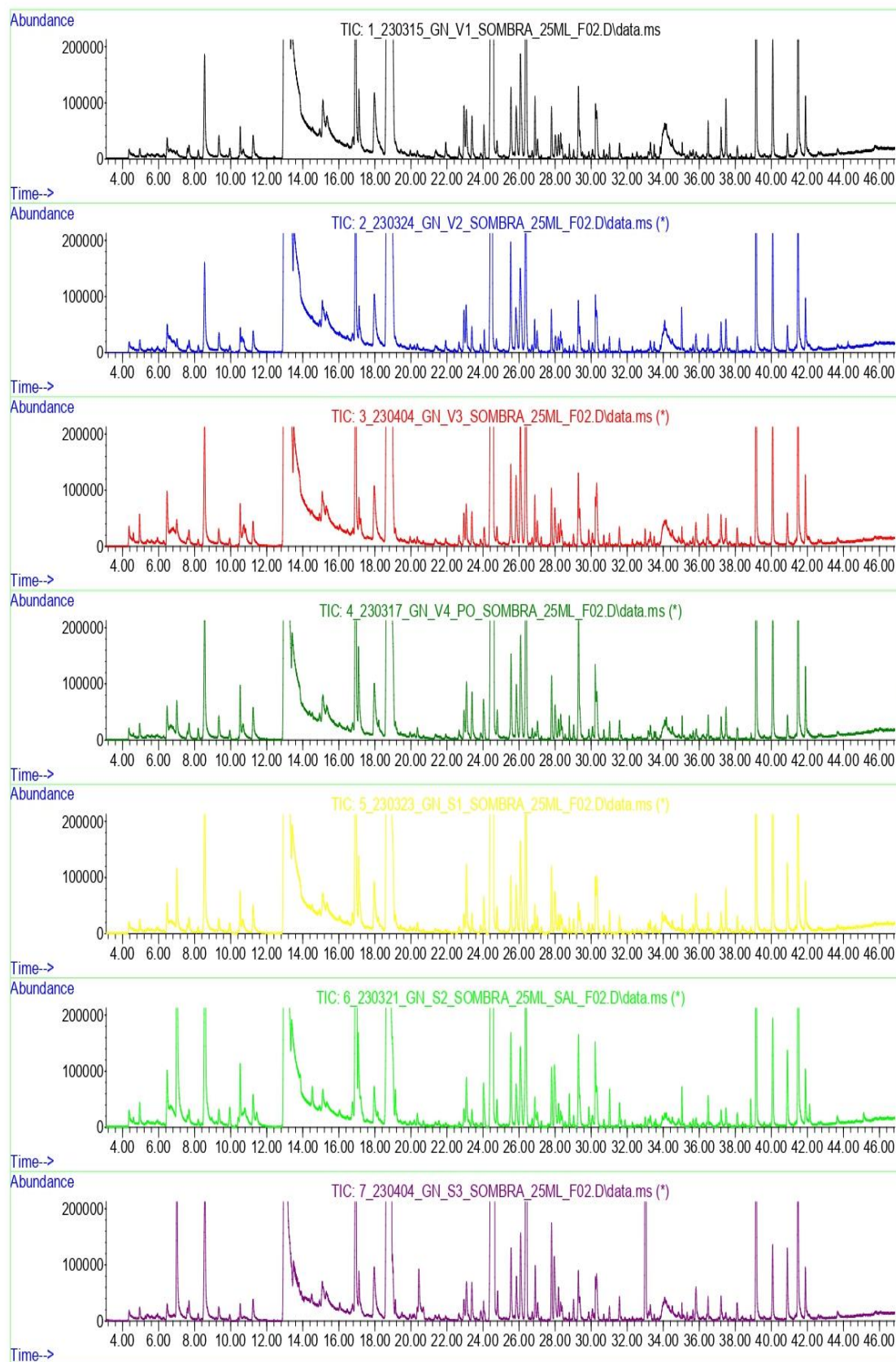


Figura suplementaria 11: Cromatogrames de l'evolució de volàtils en la varietat Garnatxa Negra a la cara de la vinya sud-oest realitzat amb la fibra F03.

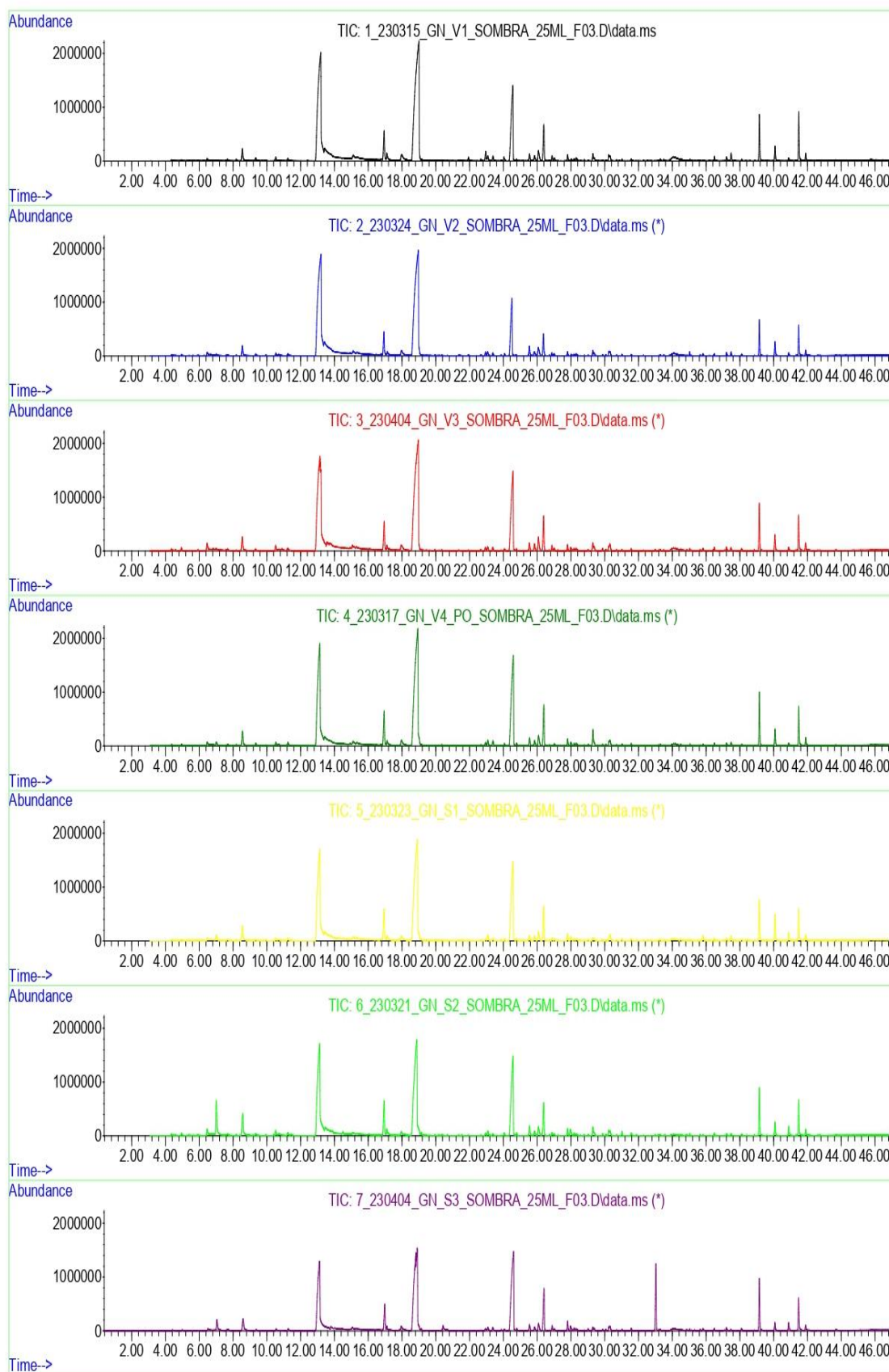


Figura suplementaria 12: Cromatogrames de l'evolució de volàtils en la varietat Garnatxa Negra a la cara de la vinya sud-oest realitzat amb la fibra F03 ampliat.

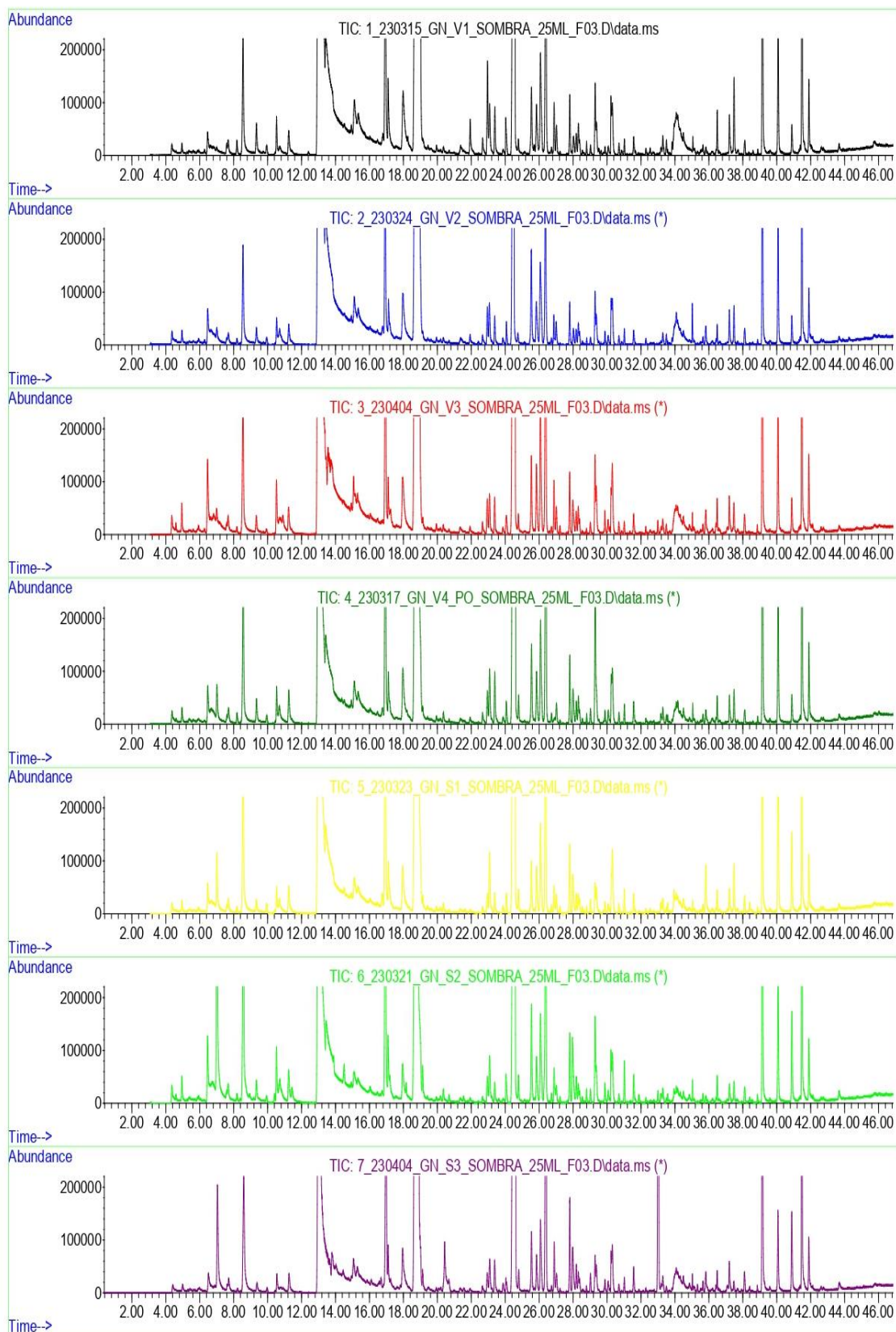


Figura suplementaria 13: Cromatogrames de l'evolució de volàtils en la varietat Cabernet sauvignon a la cara de la vinya nord-est realitzat amb la fibra F01.

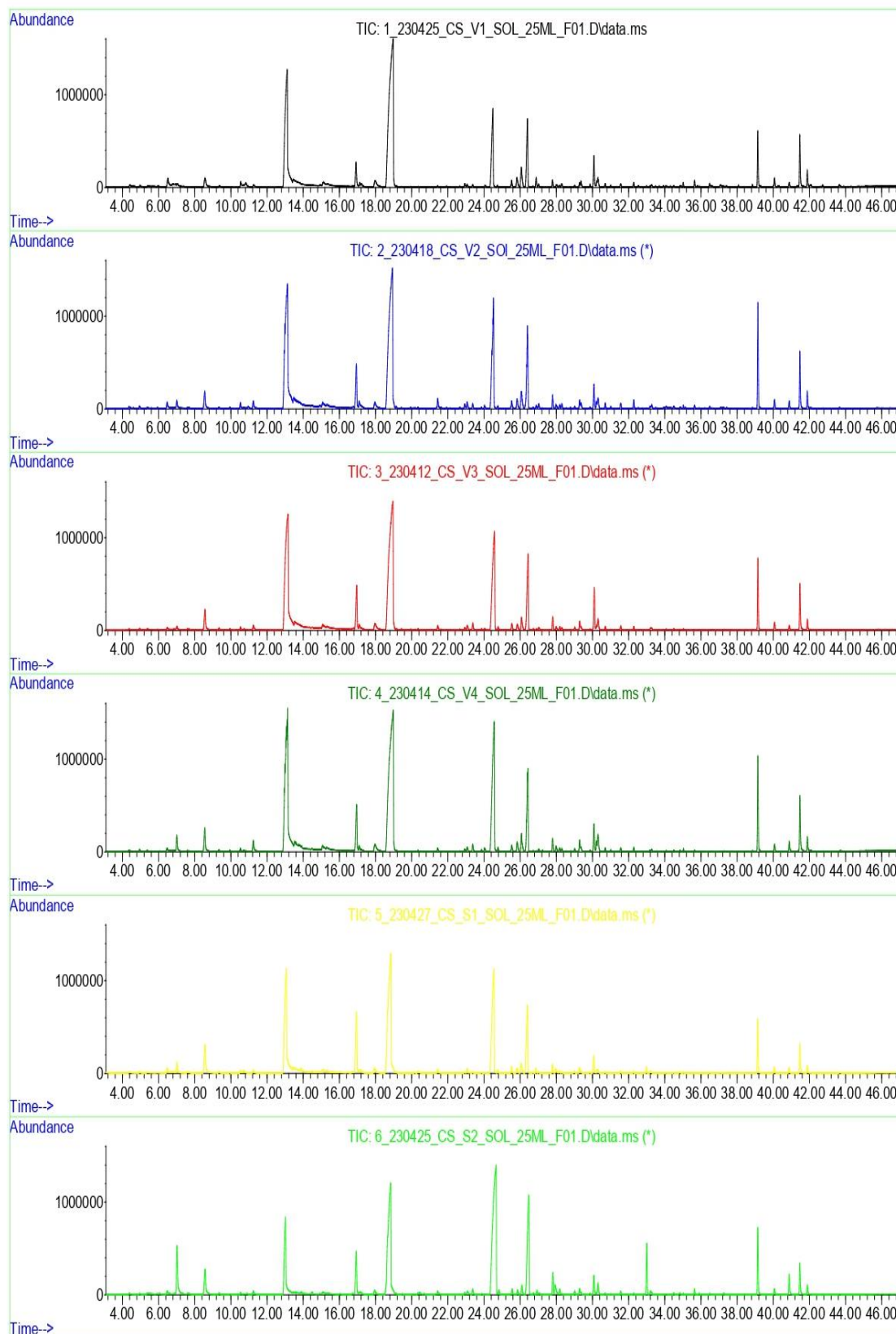


Figura suplementaria 14: Cromatogrames de l'evolució de volàtils en la varietat Cabernet sauvignon a la cara de la vinya nord-est realitzat amb la fibra F01 ampliat.

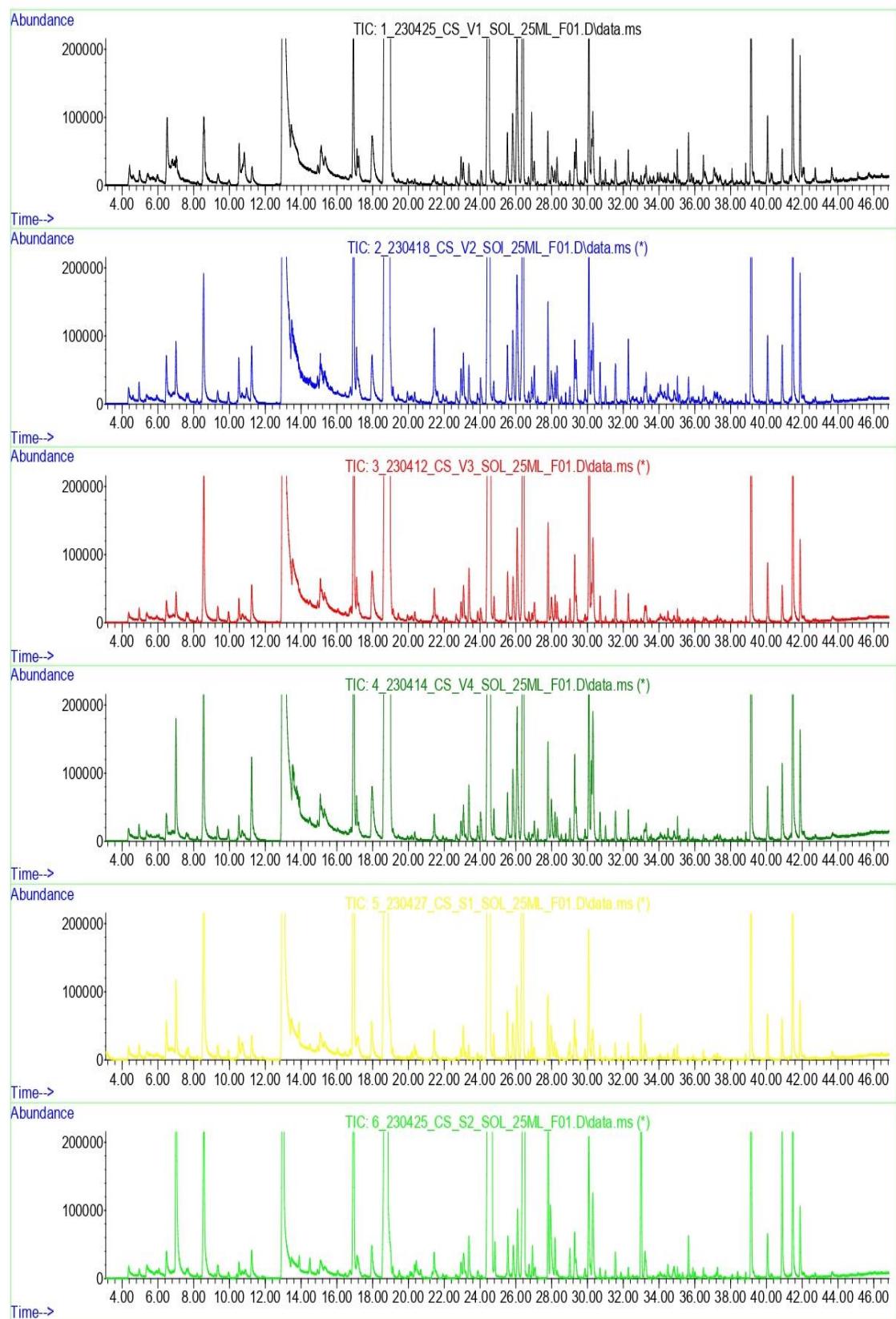


Figura suplementaria 13: Cromatogrames de l'evolució de volàtils en la varietat Cabernet sauvignon a la cara de la vinya nord-est realitzat amb la fibra F02.

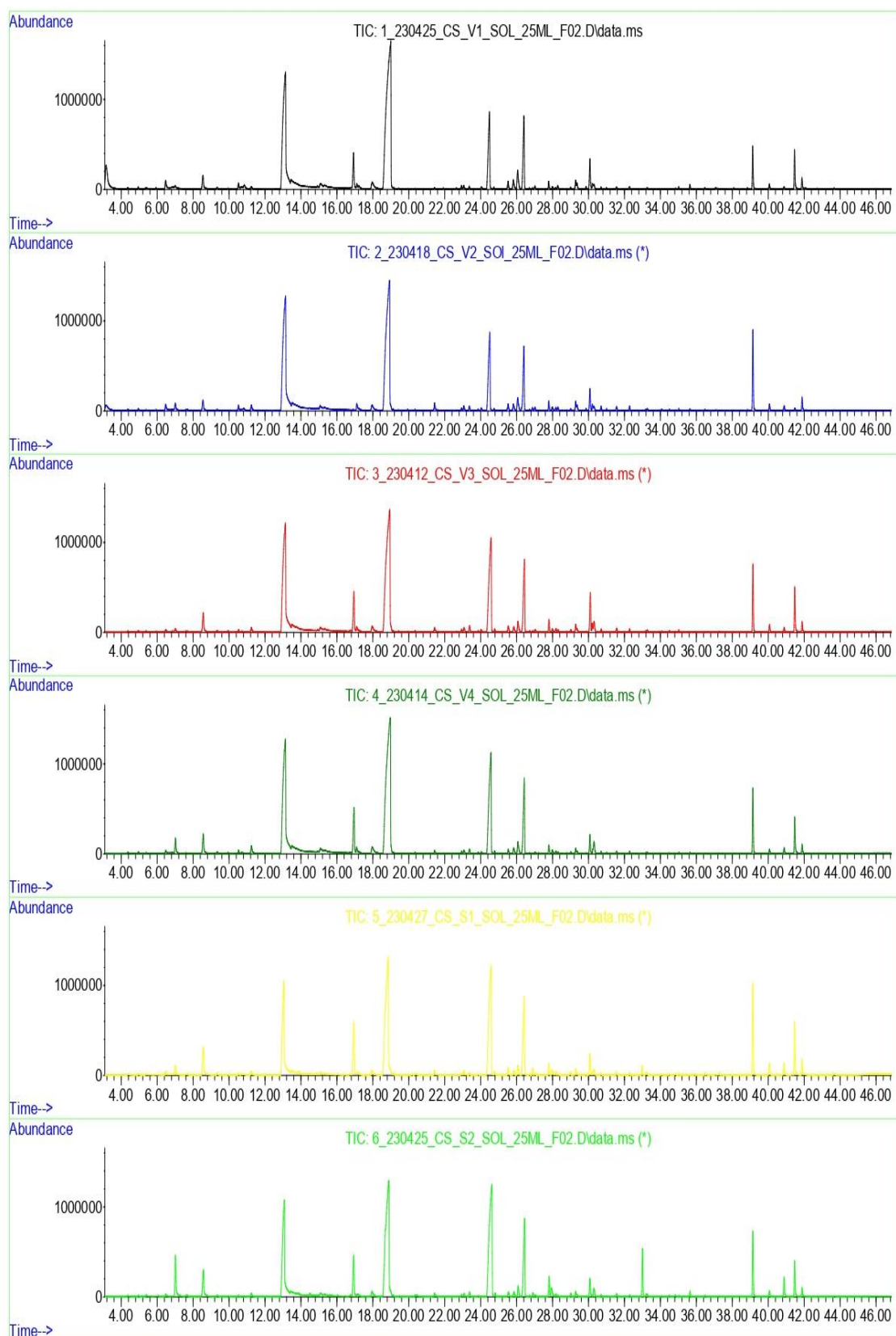


Figura suplementaria 16: Cromatogrames de l'evolució de volàtils en la varietat Cabernet sauvignon a la cara de la vinya nord-est realitzat amb la fibra F02 ampliat.

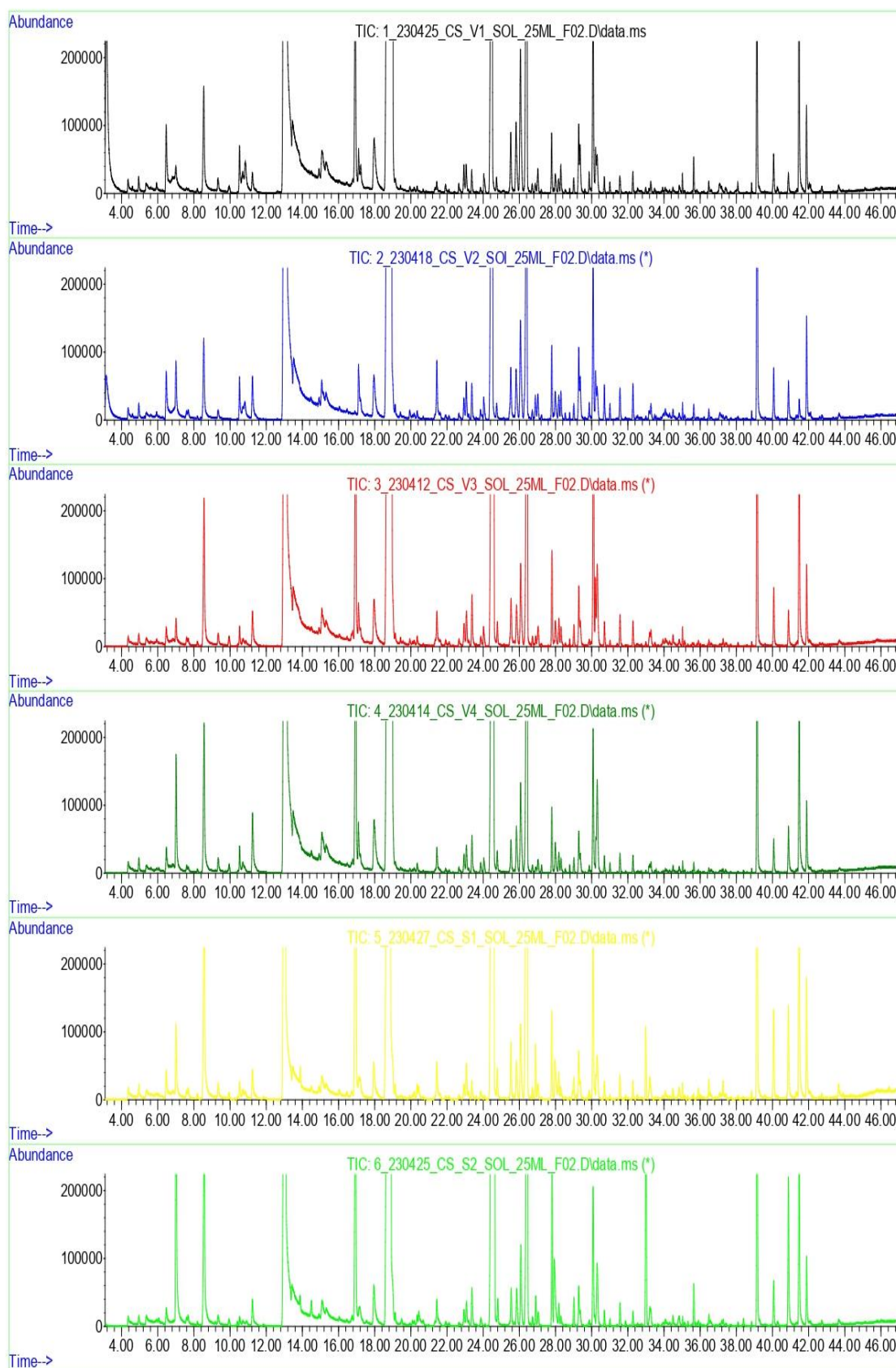


Figura suplementaria 17: Cromatogrames de l'evolució de volàtils en la varietat Cabernet sauvignon a la cara de la vinya nord-est realitzat amb la fibra F03.

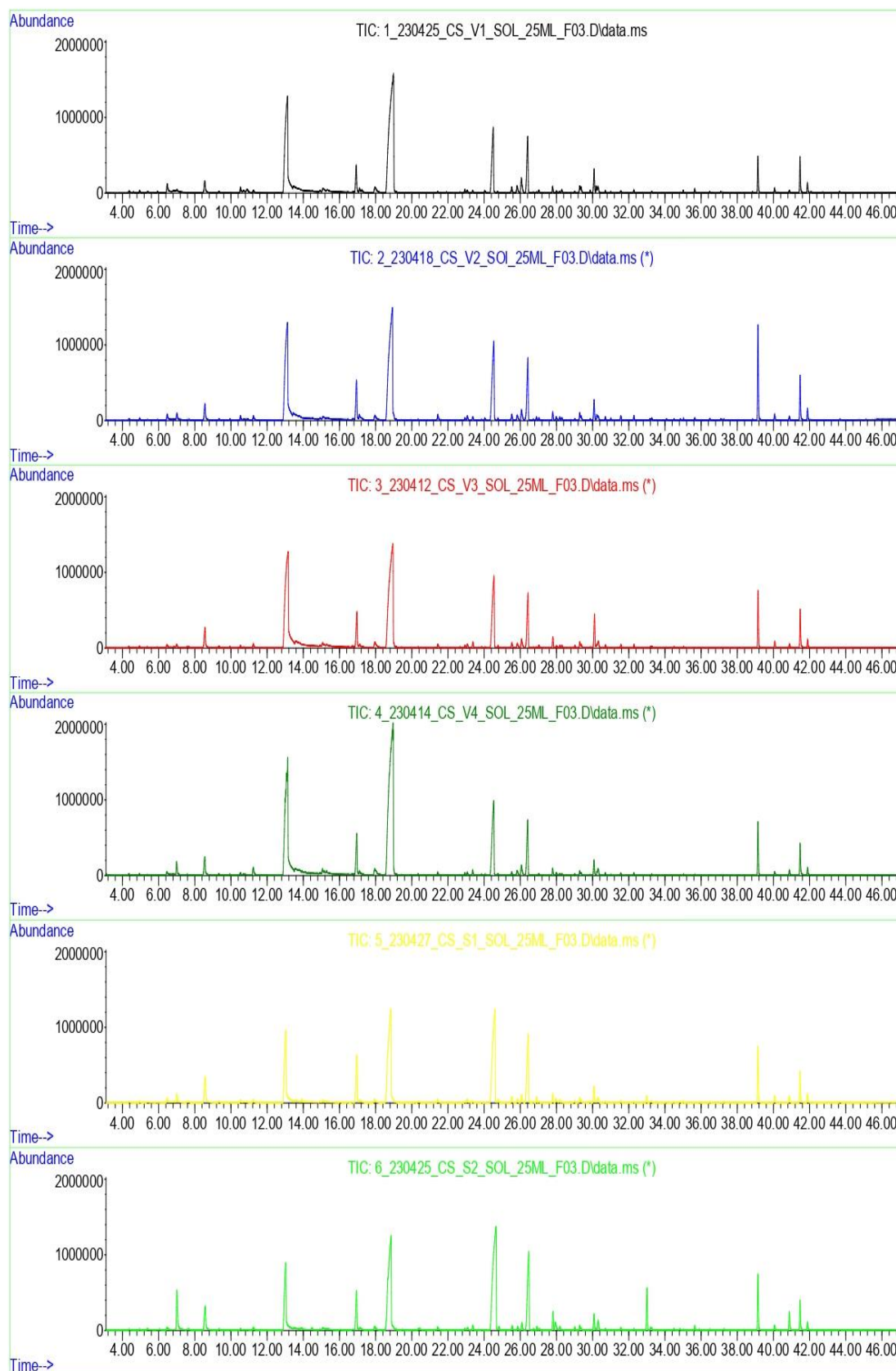


Figura suplementaria 18: Cromatogrames de l'evolució de volàtils en la varietat Cabernet sauvignon a la cara de la vinya nord-est realitzat amb la fibra F03 ampliat.

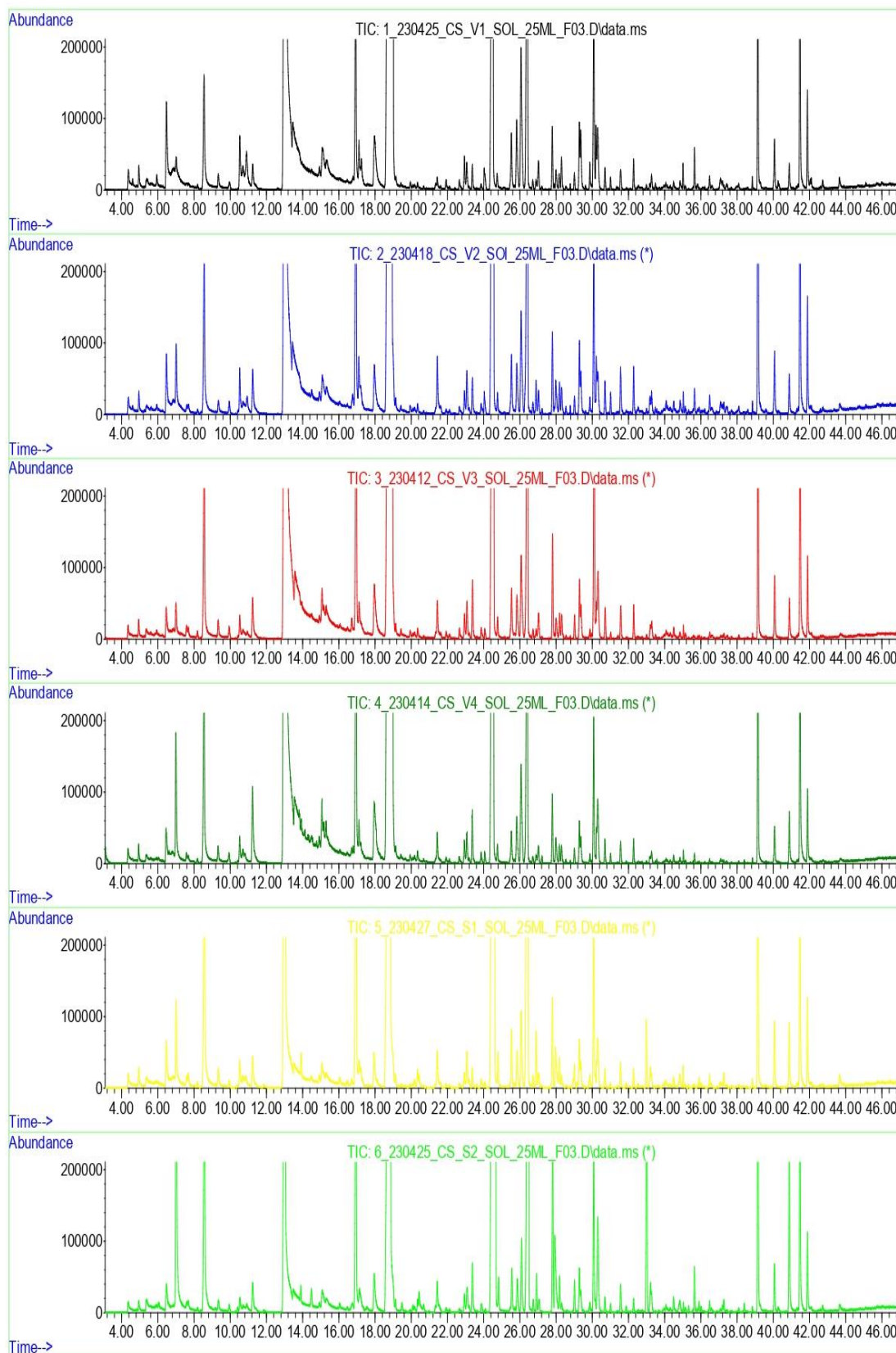


Figura suplementaria 19: Cromatogrames de l'evolució de volàtils en la varietat Cabernet sauvignon a la cara de la vinya sud-oest realitzat amb la fibra F01.

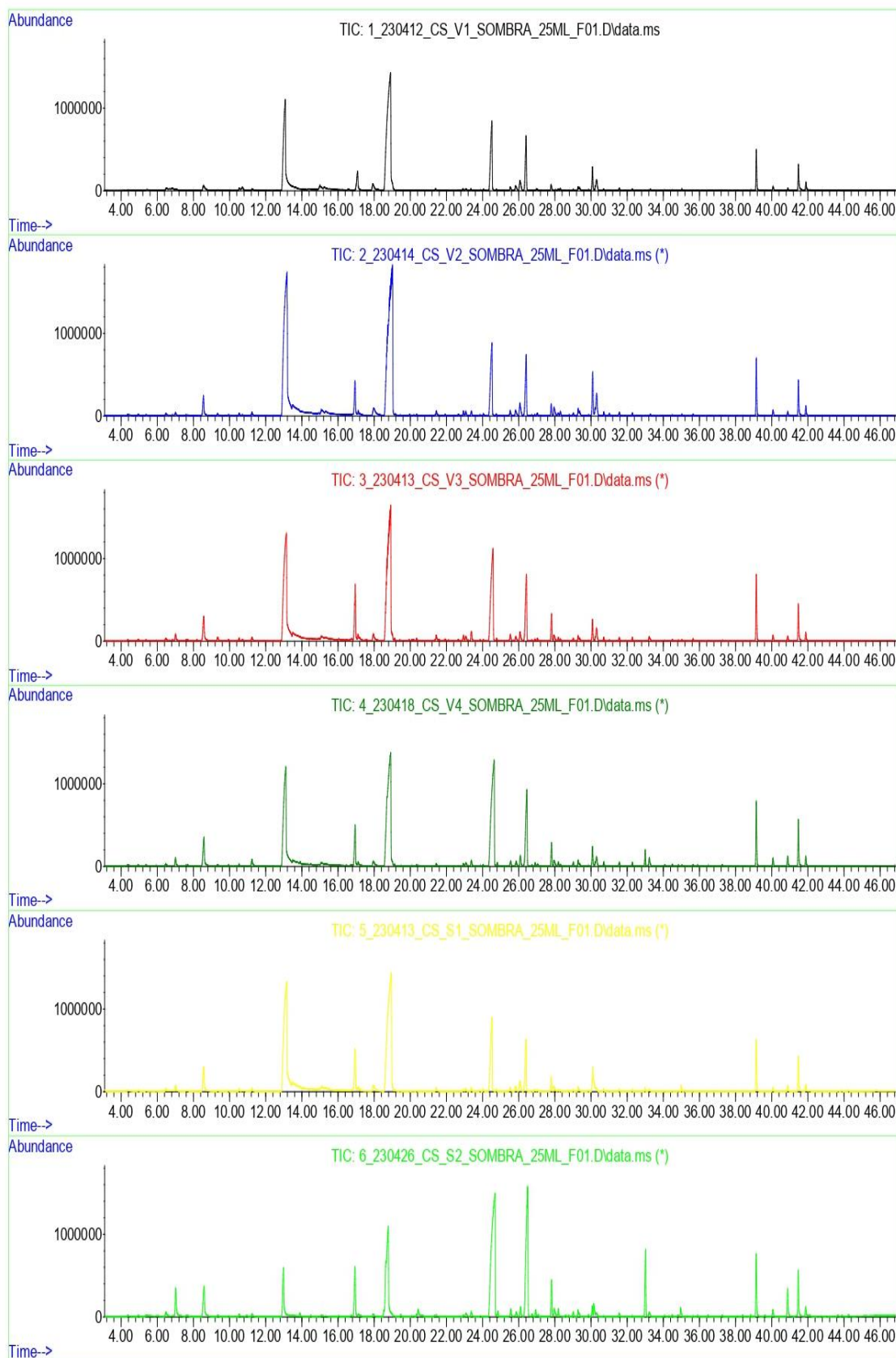


Figura suplementaria 20: Cromatogrames de l'evolució de volàtils en la varietat Cabernet sauvignon a la cara de la vinya sud-oest realitzat amb la fibra F01 ampliat.

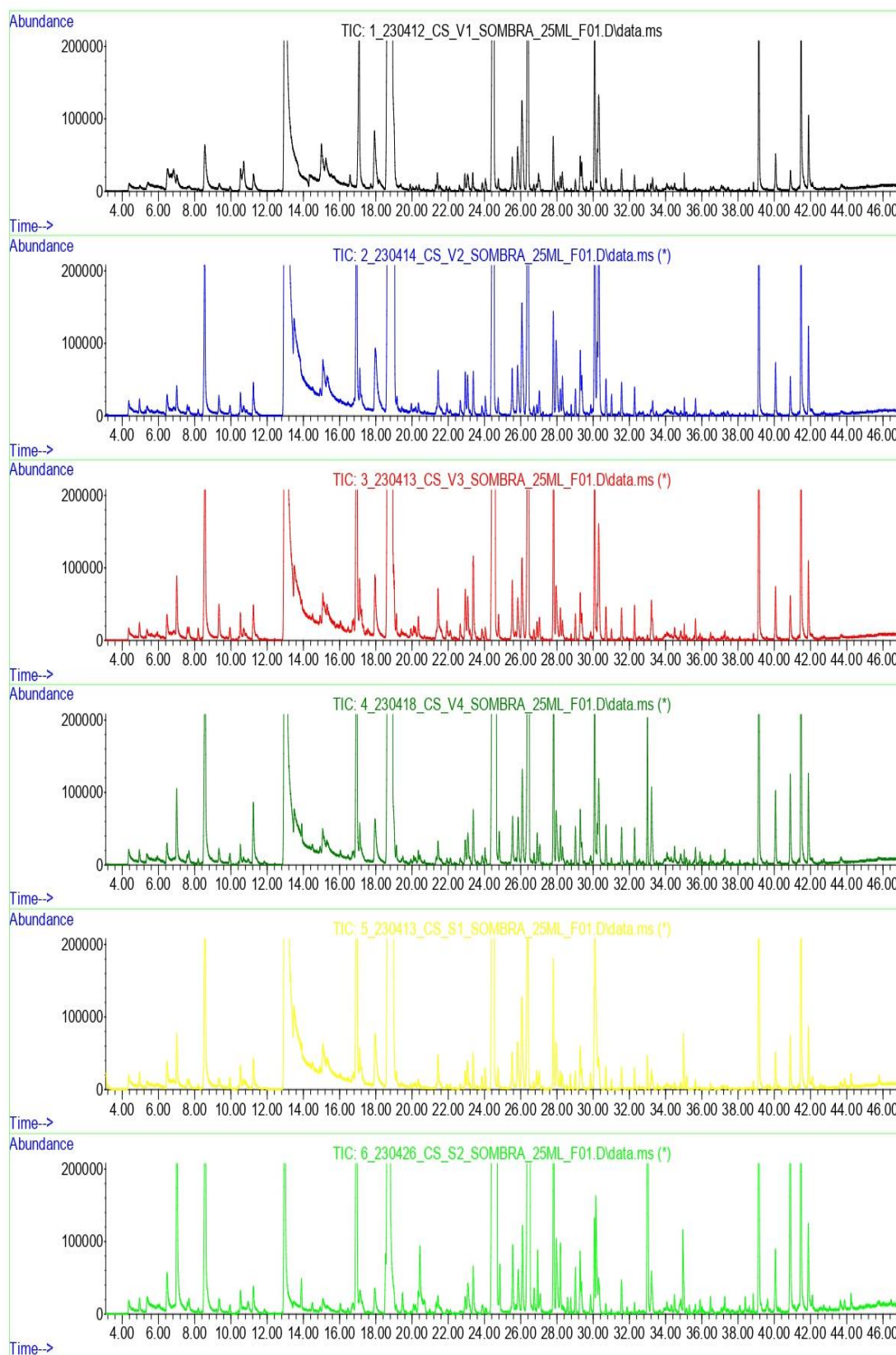


Figura suplementaria 21: Cromatogrames de l'evolució de volàtils en la varietat Cabernet sauvignon a la cara de la vinya sud-oest realitzat amb la fibra F02.

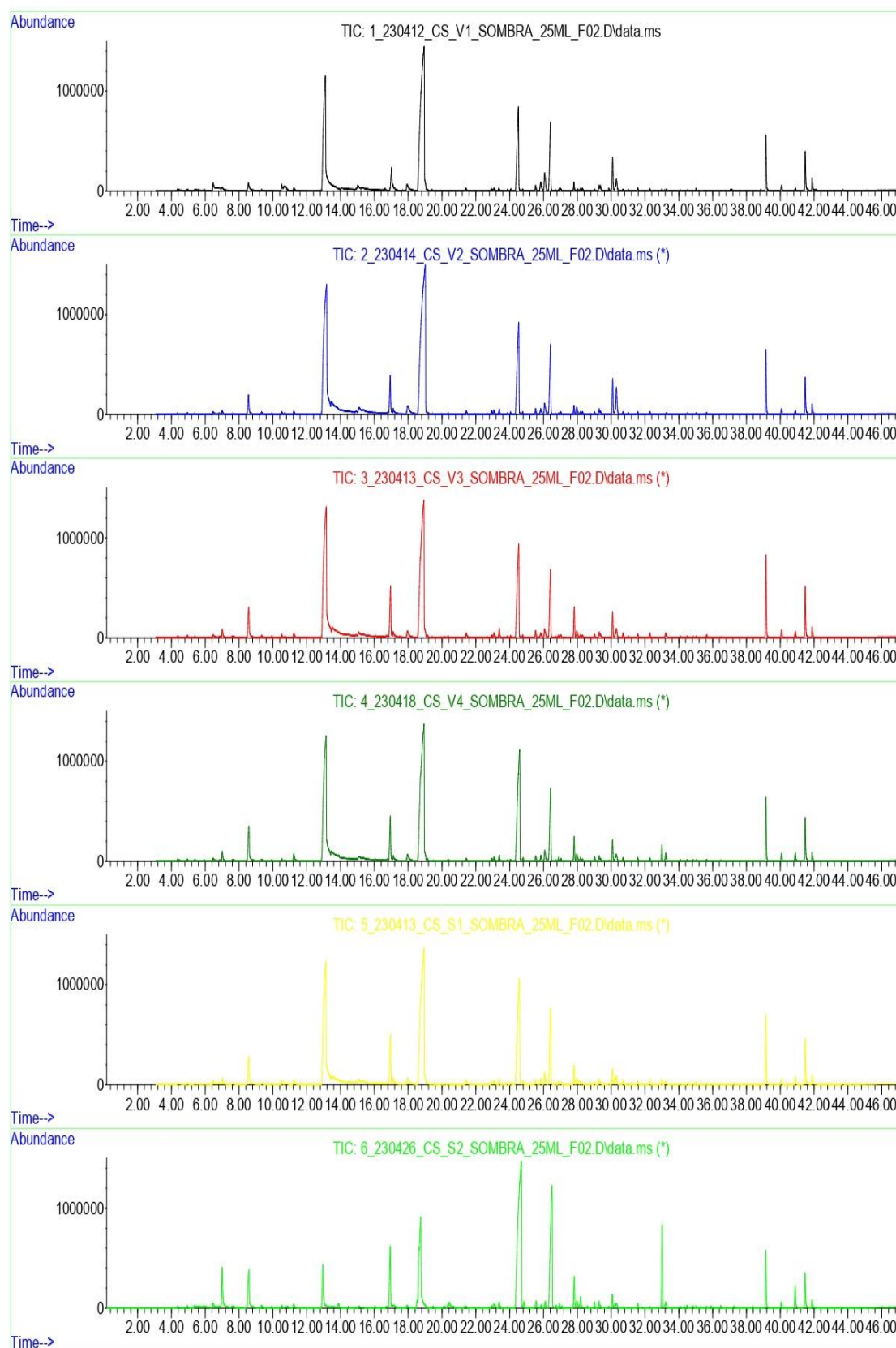


Figura suplementaria 22: Cromatogrames de l'evolució de volàtils en la varietat Cabernet sauvignon a la cara de la vinya sud-oest realitzat amb la fibra F02 ampliat.

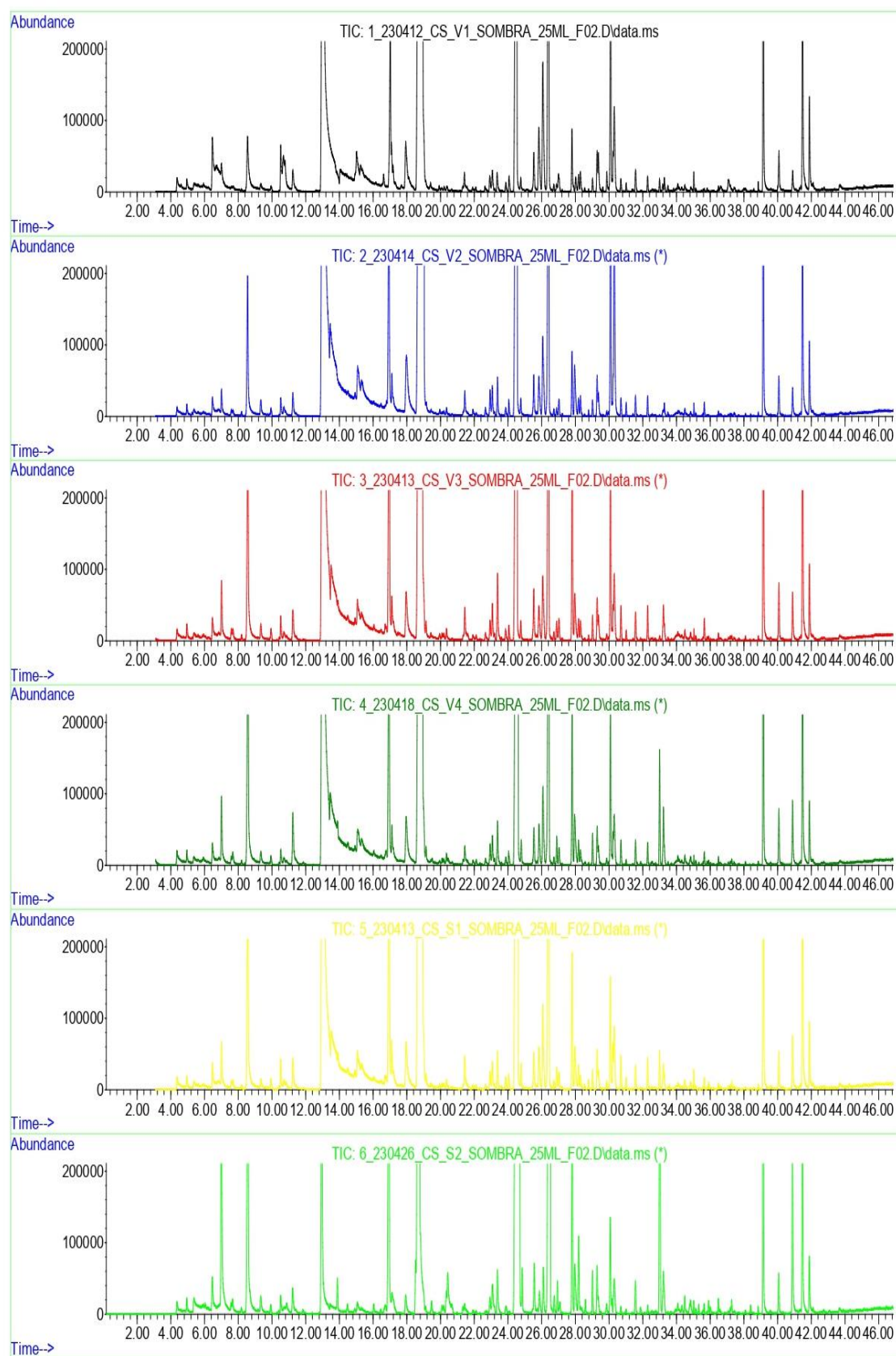


Figura suplementaria 23: Cromatogrames de l'evolució de volàtils en la varietat Cabernet sauvignon a la cara de la vinya sud-oest realitzat amb la fibra F03.

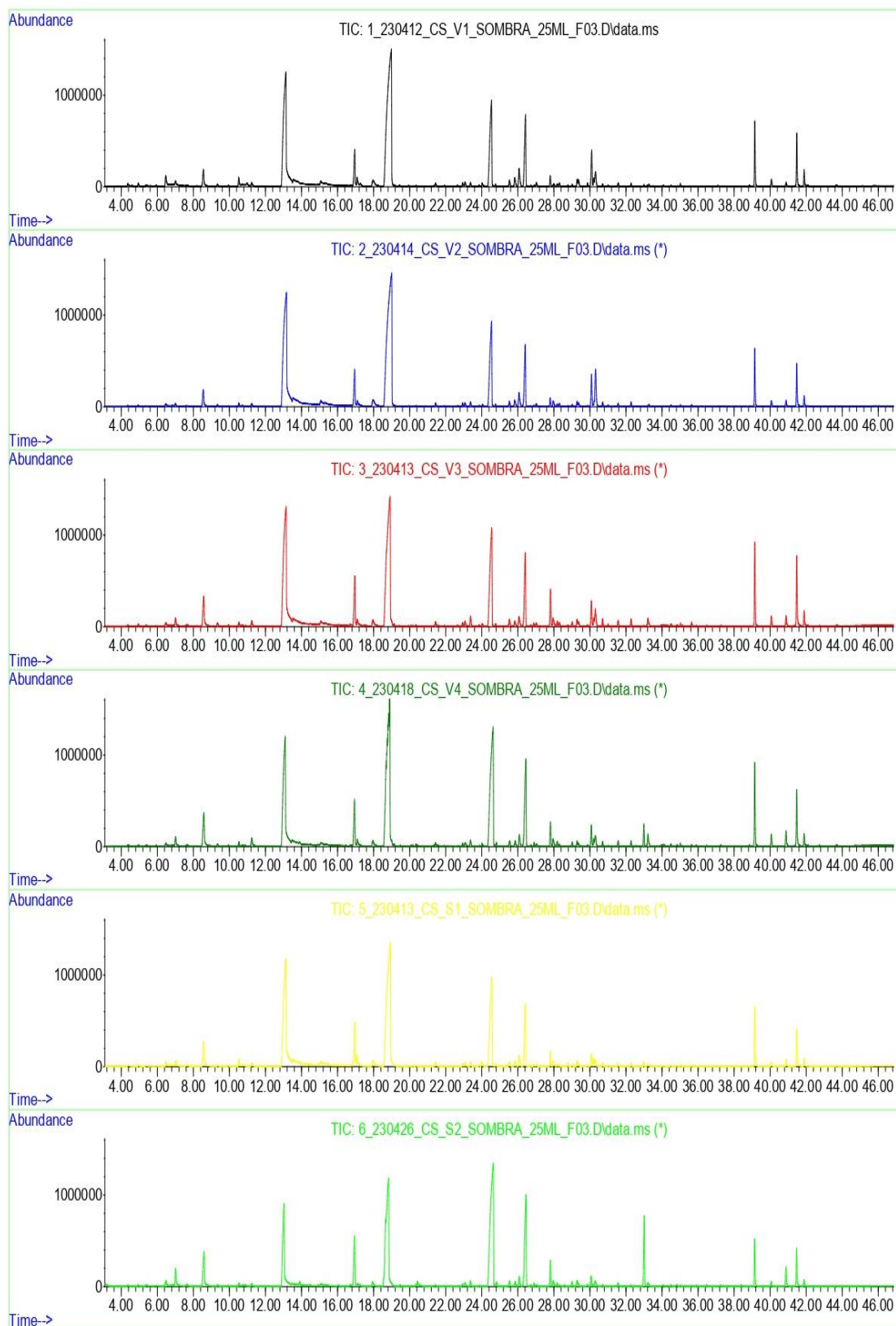


Figura suplementaria 24: Cromatogrames de l'evolució de volàtils en la varietat Cabernet sauvignon a la cara de la vinya sud-oest realitzat amb la fibra F03 ampliat.

