

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ- ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ ΤΟΜΕΑ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΕΝΤΕ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΠΟΙΚΙΛΙΩΝ ΕΡΥΘΡΩΝ
ΟΙΝΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥΣ ΜΕ ΕΝΟΡΓΑΝΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ
ΧΗΜΕΙΟΜΕΤΡΙΑ**

Καρίμαλη Δέσποινα

Χημικός-Τεχνολόγος Τροφίμων

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Μπαδέκα Αναστασία, Επίκουρη Καθηγήτρια Π.Ι (επιβλέπουσα)

Κοντομηνάς Μιχαήλ, Καθηγητής Π.Ι

Μάνος Γεώργιος, Καθηγητής ΤΕΙ Ηπείρου

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2018

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στην επιβλέπουσα καθηγήτρια Μπαδέκα Αναστασία για την άρτια συνεργασία που είχαμε και για την υποστήριξη που μου παρείχε. Η καθοδήγησή της ήταν πολύτιμη και με βοήθησε τόσο να κατανοήσω το πλαίσιο και τις απαιτήσεις της παρούσας εργασίας όσο και να ξεπεράσω τις δυσκολίες που προέκυψαν.

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω θερμά τη υποψήφια διδάκτορα Κοσμά Ιωάννα για την αμέριστη βοήθεια που μου προσέφερε κατά τη διεξαγωγή των πειραματικών αναλύσεων και το ενδιαφέρον με το οποίο αντιμετώπιζε την όποια μου απορία.

Ευχαριστώ επίσης την τριμελή εξεταστική επιτροπή για τις εύστοχες παρατηρήσεις της.

Τέλος ευχαριστώ το σύζυγό μου για την υπομονή του και τη συναισθηματική στήριξη που μου παρείχε καθόλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	6
ABSTRACT.....	8
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
Ιστορική αναδρομή.....	10
Κεφάλαιο 1:Ερυθρή Οινοποίηση	13
Κεφάλαιο 2: Ερυθρές Ελληνικές ποικιλίες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη και χαρακτηριστικά αυτών	
2.1 Αγιωργίτικο	17
2.2 Μαυροτράγανο	18
2.3 Μοσχάτο Τυρνάβου	20
2.4 Ξινόμαυρο	22
2.5 Φωκιανό.....	23
Κεφάλαιο 3: Το άρωμα στους οίνους	
3.1 Γενικά	23
3.2 Κατηγορίες οίνων.....	28
3.2.1.Πρωτογενές ή ποικιλιακό άρωμα.....	28
3.2.2 Δευτερογενές άρωμα.....	32
3.2.3 Τριτογενές άρωμα.....	33
3.3 Πτητικά συστατικά του οίνου.....	33
3.3.1 Αλκοόλες.....	34
3.3.2 Αλδεΐδες	36
3.3.3 Κετόνες	37
3.3.2 Ακετάλες	38
2.3.5 Φουρανόνες και λακτόνες- Ετεροκυκλικές ενώσεις	39
3.3.6 Πτητικά οργανικά οξέα.....	42
3.3.7. Πτητικά αζωτούχα συστατικά.....	43
3.3.8.Πυραζίνες.....	43
3.3.9 Πτητικές φαινολικές ενώσεις	44
3.3.10 Τερπένια.....	45
3.3.11 Εστέρες.....	49
3.3.11 Θειούχες ενώσεις	51
Κεφάλαιο 4: Χρώμα ερυθρών οίνων	53
Κεφάλαιο 5: Φαινολικές ενώσεις οίνου	

5.1 Γενικά.....	59
5.2 Φαινολικά συστατικά. Χημεία και ιδιότητες	
5.2.1 Μη φλαβονοειδή.....	60
5.2.1.1 Υδροξυβενζοϊκά, υδροξυκινναμωμικά οξέα.....	61
5.2.1.2 Βενζαλδεΐδες- Κινναμωμικές αλδεΐδες-Τυροσόλη.....	61
5.2.1.3 Στιλβένια.....	62
5.2.2 Φλαβονοειδή.....	63
5.2.2.1 Φλαβονόλες.....	63
5.2.2.2 Φλαβανόνες	63
5.2.2.3 Φλαβανόλες , Φλαβανοδιόλες 3,4.....	63
5.2.2.4 Τανίνες.....	64
5.3 Δράση των φαινολικών ενώσεων στον ανθρώπινο οργανισμό.....	65

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 6: Υλικά και μέθοδοι

6.1 Σκοπός και στόχοι της μελέτης.....	67
6.2 Δείγματα	67
6.3. Αναλύσεις	
6.3.1 Ταυτοποίηση πτητικών ενώσεων με μικροεκχύλιση στερεάς φάσης και Αέρια χρωματογραφία-Φασμοσκοπία μάζας (SPME/GC-MS).....	69
6.3.1.1. Εξοπλισμός.....	70
6.3.1.2. Αεροχρωματογραφικές συνθήκες.....	70
6.3.1.3. Αντιδραστήρια.....	71
6.3.1.4. Πειραματική διαδικασία.....	71
6.3.2. Αντικειμενική μέτρηση χρώματος με χρήση χρωματόμετρου Hunter Lab	71
6.3.2.1 Εξοπλισμός.....	73
6.3.2.2. Πειραματική διαδικασία	73
6.3.3. Μέτρηση ολικού φαινολικού περιεχομένου με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu	73
6.3.3.1 Εξοπλισμός.....	75
6.3.3.2. Αναλώσιμα.....	75
6.3.3.3. Πειραματική διαδικασία.....	75
6.3.4. Ποσοτικός προσδιορισμός φαινολικών συστατικών με χρήση υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC).....	76
6.3.4.1. Εξοπλισμός.....	76
6.3.4.2. Αναλώσιμα.....	76
6.3.4.3. Συνθήκες ανάλυσης	78
6.3.4.4 Πειραματική διαδικασία.....	78
6.3.4 Στατιστική ανάλυση	

6.3.4.1 . Ανάλυση διακύμανσης (ANOVA).....	79
6.3.4.2. Πολυμεταβλητής Ανάλυσης Διακύμανσης (MANOVA)	79
6.3.4.3 Γραμμική Διαχωριστική Ανάλυση LDA.....	81
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	
Κεφάλαιο 7	
7.1 Πτητικά συστατικά.....	83
7.1.1 Οι αλκοόλες των οίνων.....	85
7.1.2 Οι εστέρες των οίνων.....	89
7.1.3 Οι κετόνες των οίνων.....	96
7.1.4 Οι υδρογονάνθρακες των οίνων.....	98
7.1.5 Τα τερπένια των οίνων.....	100
7.1.6 Άλλες πτητικές ενώσεις	104
7.1.7 Γενικά συμπεράσματα για τα πτητικά συστατικά των οίνων.....	107
7.2 Χρώμα.....	113
7.3 Φαινολικές ενώσεις	
7.3.1 Ολικά φαινολικά.....	116
7.3.2 Επιλεγμένα φαινολικά συστατικά.....	118
7.3.3 Γενική εκτίμηση των φαινολικών συστατικών στους οίνους	125
7.4 Διαφοροποίηση των οίνων με στατιστική ανάλυση.....	126
7.4.1 Στατιστική ανάλυση για το κρασί με βάση το χρώμα.....	127
7.4.2 Στατιστική ανάλυση για το κρασί με βάση το χρώμα και τις φαινολικές ενώσεις	129
7.4.3 Στατιστική ανάλυση για το κρασί με βάση τα πτητικά συστατικά.....	132
7.4.4. Γενικότερη εκτίμηση της στατιστικής ανάλυσης	135
7.5 Σύνδεση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία.....	136
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	140
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	143

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Για τον Έλληνα, το κρασί κατατάσσεται στα πέντε πρωτογενή στοιχεία της διατροφής του μαζί με το νερό, τα φρούτα, το λάδι και τα δημητριακά. Ποτό συνοδευτικό του γεύματος, ηρεμιστικό ή φάρμακο που είναι στενά συνδεδεμένο με τον πολιτισμό και τη θρησκεία του.

Τα Ελληνικά κρασιά τα τελευταία χρόνια έχουν σημειώσει σημαντική εξέλιξη λαμβάνοντας τιμητικές διακρίσεις σε διεθνείς διαγωνισμούς. Ένα στοιχείο που συνέβαλε στην ποιοτική αναβάθμισή των ελληνικών κρασιών είναι η σωστή αξιοποίηση του ελληνικού αμπελώνα. Η γεωγραφία της χώρας, με την ιδιόμορφη μορφολογία του εδάφους της, ευνόησε τη δημιουργία μικρών ανεξάρτητων αμπελώνων.

Ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά του ελληνικού αμπελώνα είναι ο μεγάλος αριθμός μικροπεριοχών με ιδιαίτερο οικοσύστημα (έδαφος - κλίμα - ποικιλία αμπέλου) όπου παράγονται κρασιά με ποιοτικό χαρακτήρα. Σε αυτές τις συνθήκες καλλιεργούνται αυτόχθονες ελληνικές ποικιλίες, πολλές από τις οποίες μας παραπέμπουν στην αρχαία Ελλάδα. Συνολικά, υπάρχουν πάνω από 300 γηγενείς ποικιλίες στην Ελλάδα από τις οποίες παράγονται οίνοι Π.Ο.Π, επιτραπέζιοι ή τοπικοί οίνοι με ξεχωριστή προσωπικότητα και έντονο ποικιλακό χαρακτήρα

Με αφορμή τη νέα πραγματικότητα που έχει διαμορφωθεί στην Ελληνική αμπελουργία και οινοποιία αποφασίστηκε η εκπόνηση της παρούσας μελέτης. Στόχος της είναι η μελέτη των χαρακτηριστικών πέντε γηγενών ποικιλιών ερυθρού οίνου και η προσπάθεια διαφοροποίησής τους με βάση τη σύστασή τους και τα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά .

Οι Ελληνικές ποικιλίες πρέπει να γίνουν ευρύτερα γνωστές, να μελετηθούν εμπεριστατωμένα και να αποκτήσουν στις προτιμήσεις των καταναλωτών τη θέση που τους ανήκει.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκαν πέντε Ελληνικές ποικιλίες ερυθρών οίνων με σκοπό το χαρακτηρισμό και τη διαφοροποίησή τους. Ελήφθησαν δείγματα από τις ποικιλίες Μοσχάτο Τυρνάβου (8 δείγματα, εσοδείας 2013-2015), Μαυροτράγανο Σαντορίνης (6 δείγματα, εσοδείας 2011-2014), Αγιωργίτικο Νεμέας (8 δείγματα, εσοδείας 2010-2014), Ξινόμαυρο Νάουσας (8 δείγματα, εσοδείας 2010-2012) και Φωκιανό Ικαρίας (6 δείγματα, εσοδείας 2013-2015). Οι αναλύσεις που έλαβαν χώρα είναι οι εξής:

- Ταυτοποίηση πτητικών ενώσεων με μικροεκχύλιση στερεάς φάσης και Αέρια χρωματογραφία-Φασμοτοσκοπία μάζας (SPME/GC-MS)
- Αντικειμενική μέτρηση χρώματος με χρήση χρωματόμετρου Hunter Lab
- Μέτρηση ολικού φαινολικού περιεχομένου με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu
- Ποσοτικός προσδιορισμός φαινολικών συστατικών με χρήση υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC). Συγκεκριμένα οι φαινολικές ουσίες που μελετήθηκαν ήταν το γαλλικό οξύ, το συριγγικό οξύ, το καφεϊκό οξύ, η ρεσβερατρόλη και η κερκετίνη.

Στο σύνολο του αρώματος το Μοσχάτο παρουσίασε την υψηλότερη συγκέντρωση σε πτητικές ενώσεις και ακολούθησε το Ξινόμαυρο, ενώ οι υπόλοιπες τρεις ποικιλίες κυμάνθηκαν σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε ότι αφορά στο ολικό πτητικό τους περιεχόμενο. Το Μοσχάτο ήταν ιδιαίτερος πλούσιος σε τερπένια τα οποία είναι υπεύθυνα για το έντονο πρωτογενές άρωμα της ποικιλίας. Το κυριότερο τερπένιο που ταυτοποιήθηκε ήταν η λιναλοόλη που προσδίδει ένα ευχάριστο άρωμα λουλουδιών. Παράλληλα, ανιχνεύθηκαν αποκλειστικά σε αυτή την ποικιλία και άλλες αρωματικές ενώσεις, που ανήκουν στις κατηγορίες των εστέρων, των αλκοολών, των φουρανών και των κετονών. Το Ξινόμαυρο, παρουσίασε έντονο άρωμα το οποίο όμως δεν αποτελεί χαρακτηριστικό της ποικιλίας, μιας και τα συστατικά που συνθέτουν το αρωματικό του προφίλ προέρχονται κυρίως από την αλκοολική ζύμωση και την παλαίωση. Αντίστοιχα και οι υπόλοιπες τρεις ποικιλίες δεν χαρακτηρίζονται από πρωτογενές άρωμα. Στο Μαυροτράγανο ταυτοποιήθηκε η κετόνη (2,6-διμέθυλο επτανόνη) η οποία ίσως να είναι χαρακτηριστική της ποικιλίας.

Το χρώμα των εξεταζόμενων οίνων παρουσίασε διακυμάνσεις. Από σκοτεινό κόκκινο στο Μαυροτράγανο και το Αγιωργίτικο σε φωτεινό κόκκινο με ρόδινη χροιά στο Μοσχάτο και πορτοκαλί χροιά στο Φωκιανό.

Το Ξινόμαυρο ήταν η ποικιλία με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε ολικά φαινολικά συστατικά, ενώ το Μοσχάτο σημείωσε τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις τόσο σε ολικό φαινολικό περιεχόμενο, όσο και στα επιλεγμένα φαινολικά συστατικά

που μελετήθηκαν. Υψηλότερη συγκέντρωση σε γαλλικό οξύ και κερκετίνη παρουσίασε το Ξινόμαυρο. Το Αγιωργίτικο περιείχε τη μεγαλύτερη ποσότητα συριγγικού οξέος, ενώ στο Μαυροτράγανο σημειώθηκε η πιο υψηλή περιεκτικότητα σε καφεϊκό οξύ. Η ρεσβερατρόλη γενικά κυμάνθηκε σε χαμηλές περιεκτικότητες με το Αγιωργίτικο, το Ξινόμαυρο και το Μαυροτράγανο να δείχνουν μια ελαφρώς πιο αυξημένη συγκέντρωση.

Με τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης τα ποσοστά διαφοροποίησης με βάση το χρώμα, τα πτητικά συστατικά και το χρώμα σε συνδυασμό με φαινολικά συστατικά κυμάνθηκαν στα παρακάτω ποσοστά: 75,9% , 62,1% και 79,3% αντίστοιχα. Η ποικιλία η οποία διαφοροποιήθηκε και με βάση το χρώμα άλλα και με βάση τα πτητικά της συστατικά ήταν το Μοσχάτο.

ABSTRACT

Five Greek varieties of red wines were investigated in this study for their characterization and differentiation. Samples of Moschato Tirnavos varieties (8 samples, 2013-2015 harvest), Mavrotragano of Santorini (6 samples, 2011-2014 harvest), Agiorgitiko Nemea (8 samples, 2010-2014 harvest), Xinomavro Naoussa (8 samples, 2010-2012 harvest) and Fokiano of Ikaria (6 samples, 2013-2015 harvest) were taken. The analyses carried out included:

- Identification of volatile compounds with solid phase micro-extraction and Gas chromatography-Mass Spectroscopy (SPME / GC-MS)
- Objective color measurement using a Hunter Lab colorimeter
- Measurement of total phenolic content using Folin-Ciocalteu method
- Quantitative determination of phenolic components using high pressure liquid chromatography (HPLC). In particular, the phenolic substances quantified were gallic acid, syringic acid, caffeic acid, resveratrol and quercetin.

Regarding aroma, Moschato exhibited the highest concentration of volatile compounds followed by Xinomavro, while the other three varieties varied at lower concentrations in terms of their total volatile content. Moschato was particularly rich in terpenes which are responsible for the intense primary flavor of the variety. The main **terpene** identified was linalool that gives a pleasant fragrance of flowers. At the same time, other aromatic compounds belonging to the groups of esters, alcohols, furans and ketones were also found exclusively in this variety. Xinomavro has a strong aroma which is not a characteristic of the variety, since the compounds that make up its aromatic profile come mainly from alcoholic fermentation and aging. Similarly the other three varieties are not characterized by a primary aroma. In Mavrotragano the ketone (2,6-dimethyl heptanone) was identified which may be characteristic of the variety.

The color of the wines varied from dark red in Mavrotragano and Agiorgitiko to bright red with a pink tint in Moschato and orange tint in Fokiano.

Xinomavro was the variety with the highest phenolic content, whereas Moschato recorded the lowest concentrations in both total phenolic content and the selected phenolic compounds studied. Xinomavro showed the **highest** concentration of gallic acid and quercetin. Agiorgitiko contained the largest amount of syringic acid, while Mavrotragano had the highest caffeic acid content. Resveratrol generally

recorded low concentrations. Agiorgitiko, Xinomavro and Mavrotragano showed a slightly higher concentration of resveratrol.

According to the cross-validation method, correct classification rates based on color, volatile components and color in combination with phenolic components were as follows: 75.9%, 62.1% and 79.3%, respectively. The variety clearly differentiated on the basis of color and its volatile compounds was Moschato.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Το κρασί είναι οινοπνευματώδες ποτό, προϊόν ζύμωσης των σταφυλιών ή του χυμού τους (μούστος). Ποτά παρεμφερή του κρασιού παράγονται επίσης από άλλα φρούτα ή άνθη ή σπόρους, αλλά η λέξη *κρασί* από μόνη της σημαίνει πάντα οινοπνευματώδες ποτό από σταφύλια.

Το κρασί είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος για διάφορους λόγους. Είναι αφενός ένα δημοφιλές ποτό που συνοδεύει και ενισχύει ένα ευρύ φάσμα ευρωπαϊκών και μεσογειακών γεύσεων, από τις πιο απλές και παραδοσιακές ως τις πιο σύνθετες και αφετέρου αποτελεί σημαντικό γεωργικό προϊόν που αντικατοπτρίζει το είδος του εδάφους και το κλίμα ενός τόπου. Το κρασί χρησιμοποιείται επίσης σε θρησκευτικές τελετές σε πολλούς πολιτισμούς ενώ το εμπόριο κρασιού είναι ιστορικής σπουδαιότητας για πολλές περιοχές.

Το αμπέλι, από το οποίο προέρχεται το κρασί έχει σύμφωνα με τους παλαιοντολόγους, προϊστορία πολλών εκατομμυρίων ετών. Πριν ακόμα από την εποχή των παγετώνων ευδοκίμωσε στην πολική ζώνη, κυρίως στην Ισλανδία, στη Βόρεια Ευρώπη αλλά και τη Βορειοδυτική Ασία. Οι παγετώνες περιόρισαν σημαντικά την εξάπλωσή του και επέβαλαν κατά κάποιο τρόπο την γεωγραφική απομόνωση πολλών ποικιλιών, μέρος των οποίων εξελίχθηκαν και σε διαφορετικά είδη. Στην πορεία των χρόνων, διάφοροι πληθυσμοί άγριων αμπέλων μετακινήθηκαν προς θερμότερες ζώνες, κυρίως προς την ευρύτερη περιοχή του νοτίου Καυκάσου. Στην περιοχή αυτή, μεταξύ Ευξείνου Πόντου, Κασπίας θάλασσας και Μεσοποταμίας, γεννήθηκε το είδος Άμπελος η οиноφόρος (λατ. *Vitis vinifera*). Οι διαφορετικές ποικιλίες αυτού του είδους καλλιεργούνται και σήμερα (Βικιπαιδεια, 2017).

Η διαδικασία της αμπελουργίας εικάζεται πως έχει τις ρίζες της στην αγροτική επανάσταση και τη μόνιμη εγκατάσταση πληθυσμών με σκοπό την καλλιέργεια, χρονολογείται δηλαδή γύρω στο 5.000 π.Χ. Από τους πρώτους γνωστούς αμπελοκαλλιεργητές θεωρούνται οι αρχαίοι Πέρσες, οι Σημιτικοί λαοί και οι Ασσύριοι. Μεταγενέστερα οι γνώσεις αμπελουργίας και οινοποιίας μεταφέρθηκαν στους Αιγύπτιους, τους λαούς της Φοινίκης και τους πληθυσμούς της Μικρασίας και του Ελλαδικού χώρου.

Οι Αρχαίοι Έλληνες έπιναν το κρασί αναμειγνύοντάς το με νερό, σε αναλογία συνήθως 1:3 (ένα μέρος οίνου προς τρία μέρη νερού). Διέθεταν ειδικά σκεύη τόσο για την ανάμειξη (κρατήρες) όσο και για την ψύξη του. Η πόση οίνου, που δεν είχε αναμειχθεί με νερό («άκρατος οίνος») θεωρούνταν βαρβαρότητα και συνηθιζόταν μόνο από αρρώστους ή κατά τη διάρκεια ταξιδιών ως τονωτικό. Διαδεδομένη ήταν

ακόμη η κατανάλωση κρασιού με μέλι καθώς και με χρήση μυρωδικών. Η προσθήκη αψίνθου στο κρασί ήταν επίσης γνωστή μέθοδος (αποδίδεται στον αρχαίο Έλληνα γιατρό Ιπποκράτη και αναφέρεται ως «Ιπποκράτειος οίνος») όπως και η προσθήκη ρητίνης. Το κρασί, εκτός από τη χρήση του για την τέρψη των ανθρώπων χρησιμοποιούνταν και ως φαρμακευτική ουσία: ιατρικές δίαιτες, παραγωγή φαρμάκων, πλύση τραυμάτων ήταν μερικές από τις χρήσεις του κρασιού. Χρησιμοποιούνταν επίσης στις σπονδές, οι οποίες ήταν θυσίες για τους θεούς στο σπίτι ή σε μεγάλες θρησκευτικές γιορτές. Περίφημες ήταν όμως και οι επίσημες γιορτές προς τιμήν του Διονύσου. Τα Ωσχοφόρια (ώσχοι στα αρχαία ελληνικά ονομάζονταν τα νέα κλήματα) γίνονταν στο τέλος Οκτωβρίου στην Αθήνα, με πομπή στο ιερό της Σκිරάδος Αθηνάς, κατά την οποία νέοι, κάποιοι ντυμένοι με γυναικεία, κρατούσαν κληματίδες με τσαμπιά. Μία ακόμη μεγάλη γιορτή του κρασιού στην Αθήνα ήταν αυτή των Ανθεστηρίων, γιορτή του ερχομού της άνοιξης και του καινούργιου κρασιού, που ήταν προς πώληση, όπου έρχονταν στην Αθήνα να το αγοράσουν ξένοι και κάτοικοι των κοντινών δήμων. Στα Μεγάλα Διονύσια, μια άλλη πολύ μεγάλη γιορτή στην Αθήνα προς τιμήν του θεού, πραγματοποιούνταν και θεατρικές παραστάσεις, αφού ο Διόνυσος ήταν ο προστάτης του θεάτρου. Τα Όργια (η λέξη σημαίνει Ιερά Έργα του θεού) γιορτάζονταν σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας κάθε Δεκέμβριο, μόνο από γυναίκες. Κρατούσαν στο ένα χέρι αναμμένο πυρσό και στο άλλο ραβδί στολισμένο με αμπελόφυλλα.(Βικιπαιδεία, 2017)

Ο τρόπος παραγωγής του κρασιού σε παλαιότερες εποχές δεν διέφερε ουσιαστικά από τις σύγχρονες πρακτικές. Είναι αξιοσημείωτο πως σώζονται ως τις μέρες μας κείμενα του Θεόφραστου, τα οποία περιέχουν πληροφορίες γύρω από τους τρόπους καλλιέργειας. Οι Έλληνες γνώριζαν την παλαίωση του κρασιού, την οποία επιτύγχαναν μέσα σε θαμμένα πιθάκια, σφραγισμένα με γύψο και ρετσίνι. Το κρασί εμφιαλώνονταν σε ασκούς ή σε σφραγισμένους πήλινους αμφορείς, αλειμμένους με πίσσα για να μένουν στεγανοί.

Το εμπόριο των ελληνικών κρασιών απλωνόταν σε ολόκληρη τη Μεσόγειο μέχρι την Ιβηρική χερσόνησο και τον Εύξεινο πόντο και αποτελούσε μία από τις σημαντικότερες οικονομικές δραστηριότητες. Σε αρκετές πόλεις υπήρχαν ειδικοί νόμοι που εξασφάλιζαν την ποιότητα του κρασιού και απαγόρευαν τις εισαγωγές. Χαρακτηριστικότερο παράδειγμα αποτελούσε η νομοθεσία της Θάσου, σύμφωνα με την οποία πλοία με ξένο κρασί που πλησίαζαν το νησί θα έπρεπε να **κατάσχονται**.

Οι Ρωμαίοι ήρθαν σε επαφή με το κρασί από τους Έλληνες αποίκους και τους γηγενείς Ετρούσκους και επιδόθηκαν επίσης στην αμπελοκαλλιέργεια. Με την κατάρρευση της Ρώμης και τις μεταναστεύσεις των λαών η αμπελουργία γνώρισε

περίοδο ύφεσης. Σε κάποιες περιοχές η αμπελουργία εγκαταλείφθηκε για αιώνες. Σημαντικό ρόλο στην διάσωση της οινοποιίας είχαν οι κληρικοί και μοναχοί, που χρειάζονταν το κρασί για τελετουργικούς σκοπούς. Την εποχή του Καρλομάγνου (8-9^{ος} αιώνας) και του Μεσαίωνα, η τέχνη του κρασιού γνώρισε ξανά άνθιση.

Στη Βυζαντινή Αυτοκρατορία, οι μεγαλύτερες εκτάσεις γης ανήκαν στην εκκλησιαστική περιουσία και οι μοναχοί επωμίστηκαν την καλλιέργεια των αμπελιών καθώς και την παραγωγή του κρασιού. Αυτή την περίοδο μάλιστα πρέπει να εγκαταλείφθηκε και η πρακτική της ανάμειξης του κρασιού με νερό.

Στη Δύση, την ίδια περίοδο, η τέχνη του κρασιού γνώρισε μεγάλη ανάπτυξη. Το 16^ο αιώνα είχε εξαπλωθεί στην Ισπανία αλλά και στη Γαλλία. Την εποχή αυτή προωθούνται και αρκετές τεχνικές καινοτομίες, όπως η χρήση γυάλινης φιάλης και φελλού. Επιπλέον γίνεται γνωστή η παρασκευή αφρώδους οίνου, όπως για παράδειγμα η σαμπάνια, που αποδίδεται στον Γάλλο Βενεδικτίνο μοναχό Περινιόν.

Στην Ελλάδα αντίθετα, το νεοσύστατο κράτος, μετά την απελευθέρωση από τους Τούρκους, προωθούσε άλλες καλλιέργειες κι έτσι ο Ελληνικός αμπελώνας αναπτυσσόταν απρογραμματίστα καθώς η έννοια της αμπελοοινικής πολιτικής ήταν άγνωστη.

Τα πράγματα εξελίχθηκαν ακόμα χειρότερα μετά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο. Στα προβλήματα που ήδη υπήρχαν ήρθαν να προστεθούν ο εμφύλιος, η μετανάστευση και η φυλλοξήρα. Ο ελληνικός αμπελώνας συνεχώς υποβαθμιζόταν, ποικιλίες εγκαταλείπονταν, οι ορεινοί αμπελώνες ποιότητας χάνονταν. Το κρασί χύμα ήταν κυρίαρχο στην αγορά, με εξαίρεση κάποιες οινοποιητικές μονάδες που τολμούσαν να εμφανίζονται στην αγορά του εμφιαλωμένου οίνου. Στις διεθνείς αγορές το ελληνικό κρασί δεν είχε πολύ καλό όνομα. Εθεωρείτο «μεσογειακό», δηλαδή υψηλόβαθμο, χωρίς οξύτητα, χωρίς άρωμα, οξειδωμένο. Με εξαίρεση το γλυκό Μοσχάτο της Σάμου, κανένα άλλο ελληνικό κρασί δεν ερχόταν στην αγορά με γεωγραφική ένδειξη προέλευσης.

Αυτό που πολλοί αποκαλούν σύγχρονη Ελληνική Οινική αναγέννηση συντελέστηκε στις τελευταίες δεκαετίες του 20^{ου} αιώνα. Στην Ελληνική αγορά, εκτός των μεγάλων οινοποιητικών εταιρειών, δημιουργούνται σταδιακά μικρές και μεσαίες, καθετοποιημένες αμπελουργικές εκμεταλλεύσεις, που παράγουν κρασιά περιορισμένης παραγωγής, χρησιμοποιώντας τόσο ελληνικές όσο και διεθνείς ποικιλίες αμπέλου. Νέοι Έλληνες οινολόγοι, με σπουδές κυρίως στη Γαλλία, αναβιώνοντας ιστορικούς Ελληνικούς αμπελώνες, αξιοποιούν το μοναδικό ποικιλιακό δυναμικό της Ελλάδας, με τη χρήση σύγχρονης τεχνολογίας και μεθόδων οινοποίησης, παράγοντας εξαιρετικά κρασιά με παγκόσμιες διακρίσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΡΥΘΡΗ ΟΙΝΟΠΟΙΗΣΗ

Μια βασική κατανόηση της οινοποίησης είναι απαραίτητη σε κάθε μελέτη της χημείας και της γεύσης και του αρώματος του κρασιού

Τα σταφύλια είναι που τα βασικά συστατικά, θα πρέπει να είναι υγιή, ώριμα και σε καλή κατάσταση. Η επιλογή της ποικιλίας της αμπέλου θα επηρεάσει το άρωμα και το χρώμα του οίνου. Στην ουσία τα σταφύλια συλλέγονται, συνθλίβονται για να σχηματίσουν το γλεύκος (χυμός σταφυλιού) ο οποίος ζυμώνεται από τις ζύμες ώστε να μετατραπούν τα περιεχόμενα σάκχαρα σε αιθυλική αλκοόλη. Υπάρχουν τρία στάδια στην οινοποίηση, που μπορεί να επηρεάσουν το άρωμα και το χρώμα του κρασιού (Clark & Baker, 2004)

- Το στάδιο πριν τη ζύμωση, κατά το οποίο μπορούν να γίνουν διάφορες επεξεργασίες στα σταφύλια ή στο γλεύκος (όπως χρήση διοξειδίου του θείου, διόρθωση του γλεύκους, διαύγαση ή ψύξη με διαβροχή)
- Η ζύμωση του μούστου, κατά την οποία διάφοροι παράγοντες πρέπει να ληφθούν υπόψη (όπως η επιλογή της καλλιέργειας ζύμωσης, η θερμοκρασία ζύμωσης, χρόνος εκχύλισης, συνθήκες πίεσης)
- Το στάδιο μετά τη ζύμωση στο οποίο μπορούν να γίνουν κάποιες υποχρεωτικές επεξεργασίες όπως οι μεταγγίσεις για την απομάκρυνση του ιζήματος και κάποιες προαιρετικές, ανάλογα με το επιθυμητά χαρακτηριστικά του οίνου (όπως η διήθηση, ψυχρή σταθεροποίηση). Τα κρασιά μπορεί να καταναλώνονται νεαρά ή μετά από ωρίμανση σε διάφορους τύπους δοχείων (μεταλλικές δεξαμενές, δρύινα βαρέλια κ.α.)

Στις μέρες μας έχουν προκύψει αρκετοί γενικοί κανόνες της σύγχρονης οινοποίησης. Η παραγωγή τόσο των ερυθρών όσο και των λευκών οίνων ποιότητας απαιτεί την προσοχή στα ακόλουθα, όπως τονίζεται σε πολλές οινοποιητικές δημοσιεύσεις (Clark & Baker, 2004):

(1) Τα σταφύλια πρέπει να συγκομίζονται στο βέλτιστο στάδιο ωριμότητας, να είναι υγιή, σε όσο το δυνατόν χαμηλότερη θερμοκρασία και να μεταφέρονται στο οινοποιείο με ελάχιστη καθυστέρηση για άμεση επεξεργασία.

(2) Η αυστηρή τήρηση των κανόνων υγιεινής και η καθαριότητα σε όλο τον εξοπλισμό του οινοποιείου, για την πρόληψη της ανάπτυξης των μικροοργανισμών που προκαλούν αλλοιώσεις επί των σταφυλιών, του γλεύκους ή του οίνου σε όλα τα στάδια της ζύμωσης και ωρίμανσης. Ένας ιδιαίτερος κίνδυνος είναι τα βακτήρια

Acetobacter, τα οποία μετατρέπουν την αιθυλική αλκοόλη σε οξικό οξύ και ως εκ τούτου το κρασί μετατρέπεται σε ξίδι.

(3) Θα πρέπει να χρησιμοποιούνται αναερόβιες ατμόσφαιρες, ειδικά στα πρώτα στάδια της οينوποίησης λευκών κρασιών, για παράδειγμα, καλύπτοντας το γλεύκος ή κρασί με αδρανές αέριο ή/και με την προσθήκη του διοξειδίου του θείου.

(4) Η θερμοκρασία της ζύμωσης πρέπει να ελέγχεται. Η θερμότητα που παράγεται κατά τη ζύμωση (εξώθερμη διεργασία) σε δεξαμενές ανοξειδωτού χάλυβα θα πρέπει να αφαιρεθεί με αποτελεσματική ψύξη.

Η ερυθρή οينوποίηση συντελείται στα εξής στάδια (Μπαλατσούρας, 2009):

1. Αποβοστρύχωση των σταφυλιών- Έκθλιψη
2. Μεταφορά του σταφυλοπολτού στις δεξαμενές ζύμωσης με ταυτόχρονη θείωση.
3. Αλκοολική ζύμωση – εκχύλιση χρωστικών και αρωματικών ενώσεων.
4. Διαχωρισμός του ζυμούμενου γλεύκους από τα στέμφυλα.
5. Πίεση στεμφύλων. Παραλαβή ζυμούμενου γλεύκους.
6. Αποζύμωση του ζυμούμενου γλεύκους. Μηλογαλακτική ζύμωση.
7. Μεταγγίσεις –Διούγαση.
8. Αποθήκευση-Ωρίμανση.

Η αποβοστρύχωση ή απορραγισμός είναι η διαδικασία διαχωρισμού των ραγών από τους βοστρύχους οι οποίοι και απομακρύνονται. Η μη αφαίρεσή τους μεταβάλλει τη χημική σύσταση του κρασιού, μειώνοντας τον αλκοολικό τίτλο και την ολική οξύτητα και προσδίδει στον οίνο στυφή γεύση και οσμές χόρτου (Τσακίρης, 1998).

Η έκθλιψη των ραγών του σταφυλιού έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση του χυμού τους (γλεύκος) ο οποίος αερίζεται ελαφρά και αναμιγνύεται με τις ζύμες που βρίσκονται στην επιφάνεια των ραγών.

Στη συνέχεια ο σταφυλοπολτός μεταφέρεται στις δεξαμενές οينوποίησης (οينوποιητές). Πριν την εισαγωγή στους οينوποιητές ο σταφυλοπολτός θειώνεται. Η προσθήκη του θειώδη ανυδρίτη (SO_2) σε κατάλληλες δόσεις προστατεύει το γλεύκος ή τον οίνο από οξείδωση δεσμεύοντας το οξυγόνο (O_2) και παρεμποδίζοντας την ανάπτυξη των βακτηρίων και των ανεπιθύμητων ζυμών χωρίς να αναστέλλει τη δράση των σακχαρομυκήτων (*Saccharomyces cerevisiae*) (Γαρδέλη και συν, 2009)

Μέσα στους οينوποιητές λαμβάνει χώρα η αλκοολική ζύμωση και την οποία τα σάκχαρα που υπάρχουν στο γλεύκος μετατρέπονται σε αιθανόλη και CO_2 με τη βοήθεια των γηγενών ζυμών που βρίσκονται στο φλοιό των ραγών. Μετά από σειρά αντιδράσεων παράγονται πολλά άλλα δευτερογενή προϊόντα όπως ανώτερες αλκοόλες, γλυκερίνη, αλδεΐδες, λιπαρά οξέα κ.α. Η ανάπτυξη και ο

πολλαπλασιασμών των ζυμών (*Saccharomyces cerevisiae*) μπορεί να επηρεαστεί από την επίδραση διαφόρων παραγόντων φυσικών ή χημικών όπως το οξυγόνο, τη θερμοκρασία, την οξύτητα, την παραγόμενη αλκοόλη, το θειώδη ανυδρίτη και την περιεκτικότητα του μούστου σε σάκχαρα.

Η εκχύλιση των χρωστικών, αρωματικών και γευστικών συστατικών από τη ράγα που γίνεται κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης είναι το χαρακτηριστικό της ερυθρής οινοποίησης. Το χρώμα των ερυθρών οίνων οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά στις χρωστικές που βρίσκονται στο φλοιό της ράγας των κόκκινων σταφυλιών. Ο χρόνος παραμονής των στεμφύλων στο ζυμούμενο γλεύκος είναι βασικός παράγοντας της ποιότητας των οίνων και των χαρακτηριστικών τους. Ο ιδανικός χρόνος συνύπαρξης είναι συνάρτηση της ποικιλίας του σταφυλιού που οινοποιείται, του τύπου του κρασιού που πρόκειται να παραχθεί, των καιρικών συνθηκών της χρονιάς, της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της ζύμωσης κ.α. Η ευνοϊκότερη θερμοκρασία ζύμωσης κατά την ερυθρή οινοποίηση είναι 25-30° C. Επειδή η αλκοολική ζύμωση είναι εξώθερμη αντίδραση τις περισσότερες φορές η ψύξη του γλεύκους κατά τη ζύμωση είναι απαραίτητη. (Γαρδέλη και συν, 2009)

Το γλεύκος σε ζύμωση με τη βοήθεια της βαρύτητας διαχωρίζεται από τα στέμφυλα και μεταφέρεται σε άλλη δεξαμενή στην οποία θα ολοκληρωθεί η αλκοολική ζύμωση και πιθανόν να ακολουθήσει η μηλογαλακτική. Ως μηλογαλακτική ζύμωση θεωρείται η μετατροπή του L-μηλικού οξέος προς L-γαλακτικό οξύ και διοξείδιο του άνθρακα με την επίδραση μικροοργανισμών. Κατά συνέπεια, το αποτέλεσμα της μηλογαλακτικής ζύμωσης είναι η μείωση της ολικής οξύτητας των κρασιών, αφού ένα δικαρβονικό οξύ (μηλικό) μετατρέπεται σε μονοκαρβονικό (γαλακτικό). Η αντίδραση της μηλογαλακτικής ζύμωσης έχει μεγάλη σημασία από τεχνολογική σκοπιά για γλεύκη με υψηλή οξύτητα, τα οποία παράγονται συνήθως σε περιοχές με ψυχρό κλίμα. Τα γαλακτικά βακτήρια που προκαλούν τη μηλογαλακτική ζύμωση είναι κόκκοι και βάκιλλοι των γενών *Leuconostoc* (ετεροζυμωτικοί κόκκοι), *Pediococcus* (ομοζυμωτικοί κόκκοι) και *Lactobacillus* (όμο- και ετεροζυμωτικοί βάκιλλοι). (<https://eclass.duth.gr>)

Η μηλογαλακτική ζύμωση επιδιώκεται για 3 κυρίως λόγους:

1. Μείωση της οξύτητας σε κρασιά που προκύπτουν από γλεύκη με υψηλή οξύτητα.
2. Βελτίωση του αρώματος των κρασιών. Η μηλογαλακτική ζύμωση μεταβάλλει το άρωμα και τη γεύση του κρασιού. Η παρουσία του μηλικού οξέος στους οίνους προσδίδει γεύση και οσμή πράσινων ανώριμων φρούτων, ένα είδος στυφάδας και μια ανεπιθύμητη τραχύτητα. Τα χαρακτηριστικά αυτά αποτελούν ένα σοβαρό μειονέκτημα στην ποιότητα των «λεπτών» ερυθρών οίνων. Αντίθετα, το γαλακτικό

οξύ είναι λιγότερο «επιθετικό» μετατρέποντας τους οίνους σε πιο απαλούς και σαρκώδεις.

3. Σταθεροποίηση των κρασιών από βακτηριολογική προσβολή μετά την εμφιάλωση. Η μηλογαλακτική ζύμωση θα πρέπει να λαμβάνει χώρα πριν τις κατεργασίες διαύγασης και σταθεροποίησης και πριν το κρασί αποθηκευθεί ή εμφιαλωθεί, καθώς η διεξαγωγή της στο μπουκάλι δημιουργεί ίζημα αλλάζοντας την όψη του προϊόντος. (<https://eclass.duth.gr>)

Αυτό το ζυμωμένο γλεύκος που θα παραληφθεί χωρίς πίεση θα δώσει τον οίνο εκροής.

Τα στέμφυλα απαλλαγμένα από το γλεύκος μεταφέρονται έξω από τη δεξαμενή και πιέζονται σε ειδικά πιεστήρια για να δώσουν το γλεύκος για την παραγωγή οίνου πίεσης. Το ζυμούμενο γλεύκος που παραλαμβάνεται από τις πιέσεις είναι το 20% του συνόλου του παραγόμενου οίνου και συνήθως οινοποιείται χωριστά. Ο οίνος πίεσης επειδή είναι ιδιαίτερα στυφός για κατανάλωση προστίθεται κατά ένα ποσοστό στους οίνους εκροής (Γαρδέλη και συν, 2009)

Με το τέλος της αλκοολικής (και αν γίνεται και της μηλογαλακτικής) ζύμωσης, ακολουθεί θείωση του οίνου και προσεκτικό απογέμισμα των δεξαμενών, με σκοπό να αποφευχθούν οι οξειδώσεις. Τους επόμενους μήνες, ο οίνος έχει ανάγκη μεταγγίσεων που έχουν σκοπό να τον απαλλάξουν από τα στερεά υπολείμματα που καθιζάνουν. Κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης του οίνου οι βιοχημικές μεταβολές συνεχίζονται διαμορφώνοντας την οριστική σύνθεση του χρώματος και του αρώματος οδηγώντας έτσι τον οίνο στην ωρίμανση (Σταυρακάκης 2004). Η βελτίωση και η σταθεροποίηση των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών των οίνων στη διάρκεια της ωρίμανσης οφείλονται αφενός μεν στην επίδραση του οξυγόνου, αφετέρου δε, σε διάφορες χημικές αντιδράσεις μεταξύ των συστατικών του οίνου. Οι μεταβολές τις οποίες επιφέρει το οξυγόνο γίνονται βαθμιαία και με αργό ρυθμό. Μόνο αυτές οι βραδείες μεταβολές οδηγούν σε επιθυμητά αποτελέσματα. Από τα διάφορα οινοδοχεία, τα ξύλινα θεωρούνται τα καλύτερα για την ωρίμανση του οίνου επειδή επιτρέπουν την αργή επίδραση του αέρα από τους πόρους τους. Επίσης οι οίνοι παίρνουν αρώματα και γεύσεις από το ξύλο γι' αυτό είναι σημαντική η ποιότητα και η προέλευση του ξύλου. Το ξύλο που χρησιμοποιείται συνήθως και έχει τα καλύτερα χαρακτηριστικά είναι η βελανιδιά.

Οι σημαντικότερες μεταβολές που παρατηρούνται κατά την ωρίμανση των οίνων είναι (Σταυρακάκης και συν 2003):

- Η μεταβολή των χρωστικών των οίνων: Οι λευκοί είναι αποκτούν χρυσοκίτρινο ή πρασινοκίτρινο χρώμα ενώ οι ερυθροί αποκτούν ανοιχτότερο χρώμα.

- Μικρή ελάττωση της συγκέντρωσης της αιθανόλης λόγω της εξάτμισης. Μικρή αύξηση της συγκέντρωσης των πτητικών οξέων.
- Μια ακόμα σημαντική μεταβολή είναι η βελτίωση του αρώματος.
- Κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης ο οίνος αποκτά διαύγεια και ομοιογένεια λόγω της καθίζησης διαφόρων συστατικών όπως υπολείμματα των ραγών, όξινο τρυγικό κάλιο, νεκρά κύτταρα ζυμομυκήτων και άλλων μικροοργανισμών και διάφορα άλατα. Το ίζημα αυτό ονομάζεται οινολάσπη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΕΡΥΘΡΕΣ ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΣΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΥΤΩΝ

2.1. Αγιωργίτικο

Είναι μια ερυθρή ποικιλία αμπέλου, που συχνά αναφέρεται ως «πολυδύναμη», επειδή μπορεί να οδηγήσει σε ευρύ φάσμα τύπων κρασιών, από δροσιστικά ροζέ, έως συμπυκνωμένα γλυκά. Ωστόσο, τα πιο γνωστά κρασιά από Αγιωργίτικο είναι δύο: τα νεαρά, ξηρά, κόκκινα, δεξαμενής και τα κόκκινα που έχουν ωριμάσει σε βαρέλι, τουλάχιστον για ένα έτος. Τα νεαρά κρασιά από Αγιωργίτικο έχουν μετρίως βαθύ κόκκινο χρώμα, έντονα αρώματα φρέσκων κόκκινων φρούτων, μέτρια οξύτητα και μαλακές τανίνες. Τα κρασιά που έχουν ωριμάσει σε βαρέλι έχουν βαθύ χρώμα, ενώ αποκαλύπτουν συμπυκνωμένα και πολυσύνθετα αρώματα κόκκινων φρούτων. Είναι πλούσια, με ώριμες τανίνες υψηλής ποιότητας. Το Αγιωργίτικο είναι η ποικιλία του οίνου ΠΟΠ Νεμέα, από τη μεγαλύτερη ζώνη ονομασίας προέλευσης κόκκινου κρασιού στην Ελλάδα και παράλληλα, μια ποικιλία κορυφαίας ποιότητας. Καλλιεργείται κυρίως στην Πελοπόννησο, αλλά συναντάται σποραδικά σε πολλά διαμερίσματα της χώρας μας. Οι περισσότερες καλλιεργούμενες εκτάσεις (περίπου 21.000 στρέμματα) βρίσκονται στη ζώνη παραγωγής οίνων Ονομασίας Προέλευσης Ανωτέρας Ποιότητας (Ο.Π.Α.Π.) «Νεμέα», η οποία εκτείνεται σε υψόμετρο που κυμαίνεται από 250-800 μέτρα και περιλαμβάνει εκτάσεις των νομών Αργολίδας και Κορινθίας.

Αμπελογραφικά χαρακτηριστικά:

Κορυφή νεαρού βλαστού μετρίως ανοιχτή, κιτρινοπράσινη με χνούδι. Νεαρά φυλλάρια κιτρινοπράσινα. Φύλλο αναπτυγμένο: μεγάλο κυκλικό προς σφηνοειδές πεντάκολπο. Έλασμα κυματώδες, παχύ. Άνω επιφάνεια ελάσματος βαθυπράσινη λεία. Κάτω επιφάνεια ελάσματος φαιοπράσινη με χνούδι. Μισχικός κόλπος σε σχήμα V με επικαλυπτόμενα χείλη. (Σταυρακάκης 2004)

Σταφύλι μέτριο έως μεγάλο, κωνικό ή κυλινδρικό, συνήθως διπλό, πυκνό ως πολύ πυκνό. Ράγα μέτριου μεγέθους σφαιρική ή και ωοειδής. Φλοιός παχύς μέτρια ανθεκτικός κυανομέλανος πλούσιος σε ανθοκυάνες με άφθονη ζωηρότητα. Σάρκα υδαρής, γλυκιά, μαλακή

Ιδιότητες και καλλιεργητική συμπεριφορά:

Ποικιλία ζωηρή, όψιμης ωρίμανσης, πολύ παραγωγική. Ο οφθαλμός της βάσης της κληματίδας είναι γόνιμος. Ο καρποφόρος βλαστός φέρει δύο σταφύλια, τα οποία βρίσκονται συνήθως στον τέταρτο και πέμπτο κόμβο, συχνά όμως εμφανίζονται τρία και τέσσερα σταφύλια. Πλήρης ωρίμανση από το 2^ο δεκαήμερο Σεπτεμβρίου.

Στους παλιούς αμπελώνες μορφώνεται σε χαμηλό κύπελλο, με τρεις έως πέντε βραχίονες και δέχεται κλάδεμα βραχύ. Κάτω από τις συνθήκες αυτές η παραγωγή ανά στρέμμα ανέρχεται στα 1200-1400 κιλά. Στους νέους αμπελώνες τα πρέμνα μορφώνονται σε γραμμικά σχήματα (συνήθως αμφίπλευρα Royat), το κλάδεμα της καρποφορίας είναι βραχύ, οι δε αποδόσεις ανέρχονται στους 2,5 τόνους ανά στρέμμα. (Σταυρακάκης 2004)

Η ποικιλία Αγιωργίτικο δεν έχει ιδιαίτερες απαιτήσεις, ευδοκίμει σε διαφόρου φύσεως εδάφη αργιλώδη, αργιλλοπηλώδη, σχιστολιθικά. Καλής ποιότητας αμπελοοινικά προϊόντα δίνει σε λοφώδεις περιοχές με υψόμετρο άνω των 300 μέτρων.

Η συμπεριφορά του στους επιτραπέζιους και στους επί τόπου εμβολιασμούς είναι ικανοποιητική ενώ δεν παρουσιάζει προβλήματα αρμονικής συμβίωσης με τα συνήθη αντιφυλλοξηρικά υποκείμενα.

Οι οίνοι από Αγιωργίτικο είναι πλούσιοι σε ανθοκυάνες ενώ χαρακτηρίζονται από χαμηλές οξύτητες, υψηλά pH, σχετικά χαμηλές τιμές ολικών φαινολών και από πλούσιο βαθύ ερυθρό χρώμα με ιώδεις, κυανές και πορφυρές αποχρώσεις. Τέλος σημαντικό ποιοτικό χαρακτήρα συνιστά η δυνατότητα των οίνων της ποικιλίας για παλαίωση, κατά την οποία αποκτούν άρωμα και σώμα. Για τους οίνους Π.Ο.Π. (Νεμέα) απαιτείται ελάχιστος χρόνος παλαίωσης σε βαρέλι ένα έτος.

2.2. Μαυροτράγανο

Άγνωστης προέλευσης ερυθρή ποικιλία οινοποιίας του Κυκλαδίτικου αμπελώνα. Η ονομασία της ποικιλίας οφείλεται στο βαθύ χρώμα του φλοιού και την πολλή συνεκτική, τραγανή σάρκα. Η καλλιέργεια της ποικιλίας Μαυροτράγανο συνιστάται για τα νησιά Θήρα και Θηρασιά και επιτρέπεται στο αμπελουργικό διαμέρισμα των Κυκλάδων. Πριν από ελάχιστα χρόνια η ερυθρή αυτή ποικιλία συμμετείχε σε γλυκά κρασιά της Σαντορίνης, ενώ παράλληλα κινδύνευε

με εξαφάνιση. Σήμερα, έχει γίνει πλέον μια από τις πιο πολυσυζητημένες ποικιλίες για την παραγωγή ερυθρών κρασιών.

Αμπελογραφικά χαρακτηριστικά

Κορυφή νεαρής βλάστησης: Μετρίως ανοιχτή πράσινη με ρόδινες περιοχές, χνοώδης, ενίοτε βαμβακώδης. Νεαρά φύλλα: Πράσινα με χαλκόχρους περιοχές λεία στη πάνω επιφάνεια. Χνοώδη με πράσινες νευρώσεις στην κάτω επιφάνεια του ελάσματος. Ποώδης βλαστός: Λείος έως αραχνουφής, ερυθροειδής στη νωτιαία πλευρά, πράσινος με ερυθρές ραβδώσεις στην κοιλιακή πλευρά. Κόμβοι: λείοι, ιώδεις. Οφθαλμοί: πράσινοι με ρόδινες αποχρώσεις. Ανεπτυγμένο φύλλο: μέτριο ως μεγάλο κυκλικό ως ελαφρώς σφηνοειδές πεντάκολπο, βαθύκολπο. Έλασμα: μετρίως παχύ, αδρό, ελαφρώς κυματώδες, βαθυπράσινο, λείο και στιλπνό στην άνω επιφάνεια, ανοιχτό πράσινο και αραχνούφες στην κάτω επιφάνεια. Μισχικός κόλπος βαθύς σχήματος λύρας ή V με συγκλίνοντα επικαλυπτόμενα χείλη. Ανώτεροι κόλποι μεγάλου βάθους με συγκλίνοντα χείλη σχήματος λύρας συχνά με άδοντα στη βάση. Κατώτεροι κόλποι μέτριου βάθους ανοιχτοί με σχήμα V ή λύρας. Νευρώσεις πρασινοκίτρινες και λείες στην άνω επιφάνεια του ελάσματος, ανοιχτοπράσινες και αραχνούφεις στην κάτω πλευρά του ελάσματος. Μίσχος πράσινος με ερυθρωπές ραβδώσεις, μετρίου ως μικρού μήκους, λείος ως ελαφρώς αραχνούφης. Έλικες δισχιδείς και σπανιότερα τρισχιδείς μεγάλου ως πολύ μεγάλου μήκους, μεγάλου πάχους, σκληρές πράσινες λείες ή αραχνούφεις. Σταφυλή: μέτρια έως μεγάλη και σε ορισμένους κλώνους πολύ μεγάλη κυλινδρική ως κυλινδροκωνική, κανονικής πυκνότητας ως πυκνή με ανισορραγία με μικρές ράγες να παραμένουν πράσινες και κατά την πλήρη ωρίμανση. Ποδίσκος μεγάλου μήκους κιτρινοπράσινος, μαλακός, εύκολος στην αποκοπή. Ράγα μέτρια, σφαιρική με φλοιό ερυθροιώδη μετρίου ως μεγάλου πάχους και σάρκα συνεκτική, τραγανή μετρίως χυμώδη, γλυκιά, άχρωμη με λεπτό άρωμα. Γίγαρτα 2 ως 3 ανά ράγα. Κληματίδα κιτρινοπράσινη ως κεραμόχρους με ερυθρωπές αποχρώσεις στους κόμβους. (Σταυρακάκης 2010)

Ιδιότητες και καλλιεργητική συμπεριφορά:

Ποικιλία κανονικής ζωηρότητας μετρίως παραγωγική πρώιμη ως πολύ πρώιμη(τρύγος τέλος Αυγούστου)

Οι οφθαλμοί της βάσης της κληματίδας δεν είναι πάντα γόνιμοι. Ομοίως μικρή γονιμότητα χαρακτηρίζει και τους ταχυφυείς οφθαλμούς. Ο καρποφόρος βλαστός φέρει κατά κανόνα σταφυλή από τον 4^ο ως τον 6^ο κόμβο. Μορφώνεται σε χαμηλό κύπελλο και δέχεται κλάδεμα βραχύ. Στους νέους αμπελώνες

μορφώνεται σε χαμηλού ύψους γραμμικά (μονόπλευρο ή αμφίπλευρο Royat). Το γλεύκος της ποικιλίας χαρακτηρίζεται από την υψηλή περιεκτικότητα σε ζάχαρα (220-230 g/L), τη σχετικά υψηλή οξύτητα (6,2-6,3 g/L τρυγικού οξέος) το pH στο 3,3 -3,4. Συμμετέχει στους πολυποικιλιακούς αμπελώνες της Σαντορίνης ενώ τα τελευταία χρόνια καλλιεργείται σε αμιγείς αμπελώνες για την παραγωγή μονοποικιλιακών οίνων. (Σταυρακάκης 2010)

Το βέλτιστο των χαρακτήρων του χρώματος και του αρώματος επιτυγχάνεται από σταφυλές που τρυγούνται λίγο μετά το στάδιο πλήρους ωρίμανσης.

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται τάση επέκτασης της καλλιέργειας της ποικιλίας εκτός Κυκλάδων (Μακεδονία) καθώς και η παραγωγή ποικιλιακού οίνου που διακρίνεται από το ιδιαίτερο βαθύ χρώμα, από αλκοολικό τίτλο 13-15% vol και ολική οξύτητα 6,5g/L σε τρυγικό οξύ, εξαιρετικό φρουτώδες άρωμα, καθώς και αρώματα μπαχαρικών και κόκκινων φρούτων του δάσους ευκαλύπτου, καπνού, καφέ, βιολέτας, πράσινης πιπεριάς, βανίλιας και ξηρών καρπών. Πλούσιες και ευγενικές τανίνες και σύνθετη επίγευση, με δυνατότητα μακράς παλαίωσης.

2.3. Μοσχάτο Αμβούργου (Τυρνάβου)

Μοναδικό ανάμεσα στα διάφορα είδη του μοσχάτου, το μοσχάτο Αμβούργου ξεχωρίζει από τις ερυθρωπές ρώγες του. Είναι μία από τις λίγες ποικιλίες που οινοποιούνται και παράλληλα καταναλώνονται ως επιτραπέζιες.

Το Μοσχάτο Αμβούργου είναι η ποικιλία που κυριαρχεί στην περιοχή του Τυρνάβου όπου καλλιεργείται σε 15.000 στρέμματα περίπου. Πρόκειται για ποικιλία που συναντάται σποραδικά διεθνώς, στην Ελλάδα όμως είναι ταυτισμένη με τον Τύρναβο, αφού το σύνολο σχεδόν της καλλιέργειας της βρίσκεται στην ευρύτερη περιοχή του. Η καλλιέργεια του Μοσχάτου ξεκίνησε μετά την καταστροφή του ιστορικού αμπελώνα του Τυρνάβου από τη φυλλοξήρα, όταν την περίοδο 1930-36 μέσω της Γεωργικής Σχολής Λάρισας και την διανομή αντιφυλλοξηρικών κλημάτων προωθήθηκε μεταξύ άλλων και το Μοσχάτο Αμβούργου.

Η ποικιλία αρχικά δημιουργήθηκε από διασταύρωση της ιταλικής ποικιλίας Schiava Grossa (Trollinger ή Black Hamburg) και της αιγυπτιακής Μοσχάτο Αλεξανδρείας και καλλιεργήθηκε στα θερμοκήπια της Αγγλίας όπου ονομάζονταν Μαύρο Μοσχάτο Αλεξανδρείας, στη συνέχεια πέρασε σχεδόν σε όλο τον κόσμο, στην Ευρώπη (Γαλλία, Ιταλία, Ισπανία, Ελλάδα, Ρουμανία, Πορτογαλία κλπ), στις ΗΠΑ (Καλιφόρνια, Βιρτζίνια, Όρεγκον, Τέξας), σε Αίγυπτο, Αργεντινή ενώ τελευταία τη συναντά κανείς και στην Κίνα. Στις διάφορες περιοχές του κόσμου όπου καλλιεργείται

συμμετέχει σε αναμίξεις οίνων, παράγει επιδόρπιους οίνους, πωλείται ως φρούτο αλλά πολύ σπάνια συναντά κανείς κρασί αποκλειστικά από Μοσχάτο Αμβούργου.

Οι αμπελουργοί της περιοχής Τυρνάβου όμως, έχοντας μακραίωνη οινική ιστορία, εργάστηκαν με τα νέα δεδομένα που δημιούργησαν οι ποικιλίες που εγκαταστάθηκαν μετά τη φυλλοξήρα και αξιοποίησαν το Μοσχάτο με πολλούς τρόπους. Με την προώθησή του στην αγορά ως νωπό σταφύλι, με την παραγωγή πολλών ειδών αρωματικών κρασιών και με την απόσταξη του προς παραγωγή τσίπουρου. Η μεγάλη έκταση της καλλιέργειας Μοσχάτου Αμβούργου, ο καλός εγκλιματισμός της ποικιλίας, αλλά και η πολύμορφη αξιοποίησή της αναδεικνύει την περιοχή Τυρνάβου σε παγκόσμιο σημείο αναφοράς σχετικά με την ποικιλία αυτή, απόδειξη ότι στον παγκόσμιο κατάλογο ποικιλιών VIVC (*Vitis International Variety Catalogue*) ανάμεσα στα 87 συνώνυμα της ποικιλίας, που στην συντριπτική τους πλειοψηφία είναι παραλλαγές της λέξης Μοσχάτο Αμβούργου, υπάρχει και το συνώνυμο ΜΟΣΧΑΤΟ ΤΥΡΝΑΒΟΥ (**MOSCHATO TYRNAVOU**). Το στοιχείο αυτό τεκμηριώνει τη φήμη του Μοσχάτου Τυρνάβου σε παγκόσμια κλίμακα και θέτει εύλογα το θέμα της κατοχύρωσης μέσω και του εθνικού καταλόγου ποικιλιών της ονομασίας αυτής ως συνώνυμης, ώστε να μπορεί επίσημα να χρησιμοποιηθεί και να αποφεύγεται έτσι η λέξη Αμβούργου που δεν εξυπηρετεί στην περιγραφή της ποικιλίας και των προϊόντων που προκύπτουν από αυτή. Άλλωστε μια ποικιλία που μετρά τόσες δεκαετίες καταγράφεται στη συνείδηση των ανθρώπων ως γηγενής (Παναγιώτου 2011)

Αμπελογραφικά χαρακτηριστικά

Κορυφή νεαρού βλαστού ανοιχτή, πρασινόλευκη. Νεαρά φύλλα χαλκόχρωα, απουσία χνοασμού και απουσία ανθοκυάνης. Αναπτυγμένο φύλλο μεγάλο ή μέτριο σφηνοειδές πεντάκολπο, πεντάλοβο. Έλασμα βαθυπράσινο, λείο, στην άνω επιφάνεια, με χνοασμό στην κάτω επιφάνεια. Μισχικός κόλπος σε σχήμα λύρας ή V. Ανώτεροι κόλποι άβαθοι, ελαφρά σχηματισμένοι, σχήματος U. Κατώτεροι κόλποι σχεδόν ανύπαρκτοι. Μίσχος φύλλου κοκκινωπός, απουσία χνοασμού. Πριν τη φυλλόπτωση τα φύλλα αποκτούν κόκκινο χρώμα με μεγάλα κίτρινα στίγματα. Σταφύλι μέτριο ως μεγάλο, κωνικό, μέτρια πυκνό, συχνά πτερυγωτό. Σε κάθε βλαστό φέρονται δύο σταφύλια που εμφανίζονται συνήθως από τον 3^ο και 4^ο κόμβο. Ράγα μέτρια ως μεγάλη, ελλειψοειδής. Φλοιός λεπτός, ανθεκτικός, με ερυθρό χρώμα. Σάρκα μέτρια ανθεκτική, μετρίως εύχυμη, με άχρωμο χυμό, γλυκιά γεύση και μοσχάτο άρωμα. Γίγαρτα 1-3 ανά ράγα. (Σταυρακάκης 2004)

Ιδιότητες και καλλιεργητική συμπεριφορά:

Ποικιλία μέτρια ζωηρή παραγωγική, διπλής χρήσης. Μορφώνεται σε κύπελλο και γραμμικό αμφίπλευρο Royal και δέχεται κλάδεμα βραχύ (2-3 μάτια ανά

παραγωγική μονάδα). Παρουσιάζει μεγάλη ικανότητα προσαρμογής σε διάφορα οικολογικά περιβάλλοντα. Προτιμά εδάφη γόνιμα, βαθιά, δροσερά, αρδευόμενα, σε θερμές περιοχές, όπου αναπτύσσει στο μέγιστο τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των ραγών. Παρουσιάζει ευαισθησία στην ανθόρροια και μικροραγία, ενώ σε περιπτώσεις μεγάλης παραγωγής υποβαθμίζεται η ποιότητα των σταφυλιών. Τα σταφύλια ωριμάζουν από το 3^ο δεκαήμερο του Αυγούστου για τις πρώιμες περιοχές έως το τέλος Σεπτεμβρίου για τις όψιμες περιοχές και μπορούν να διατηρηθούν πάνω στο πρέμνο. Έχουν μικρή ικανότητα συντήρησης και μεταφοράς.

Οι οίνοι από μοσχάτο είναι ελαφρά κόκκινοι ή ροζέ, με έντονο άρωμα, κανονικό αλκοολικό βαθμό, χαμηλή οξύτητα και μαλακές τανίνες.

2.4. Ξινόμαυρο

Είναι η ευγενέστερη ερυθρή ποικιλία του βορειοελλαδικού χώρου. Καλλιεργείται κυρίως στην Νάουσα, τη Γουμένισσα, το Αμύνταιο, τη Ραψάνη, το Τρίκωμο, τη Σιάτιστα, το Βελβεντό και σε μικρότερη έκταση στο Άγιο Όρος, την Όσσα, τα Ιωάννινα, τη Μαγνησία, την Καστοριά και τα Τρίκαλα. Συνολικά η έκταση φθάνει τα 18.000 στρέμματα. Αποτελεί μία από τις δύο δυναμικότερες ερυθρές εγχώριες ποικιλίες, μαζί με το Αγιωργίτικο της Νεμέας, και θα μπορούσε να διεκδικεί μια θέση στον ευρωπαϊκό αμπελώνα καθώς παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με τις γνωστές ποικιλίες Pinot Noir, Nebbiolo και Barbera.

Φυτεμένο σε κάθε γωνιά της κεντρικής και της Βόρειας Ελλάδας, το Ξινόμαυρο είναι αποκλειστικά υπεύθυνο ή συμμετέχει στα ερυθρά κρασιά ΠΟΠ Νάουσα, ΠΟΠ Αμύνταιο, ΠΟΠ Γουμένισσα και ΠΟΠ Ραψάνη, καθώς και στα ξηρά και αφρώδη κρασιά του Αμυνταίου (ΠΟΠ Αμύνταιο). (newwinesofgreece).

Αμπελογραφικοί χαρακτήρες

Κορυφή νεαρού βλαστού μέτρια ανοιχτή με πυκνό χνούδι. Ανεπτυγμένο φύλλο μέτριο ως μεγάλο, σφηνοειδές, τρίκολπο ή και χωρίς κόλπους. Μισχικός κόλπος σε σχήμα V με τα χείλη να επικαλύπτονται. Έλασμα παχύ με την πάνω επιφάνεια λεία, βαθυπράσινη και την κάτω επιφάνεια καλυμμένη με πυκνό χνούδι. Σταφύλι μέτριου μεγέθους, κυλινδρικών, πυκνό, πτερυγωτό. Ράγα μέτριου μεγέθους σφαιρική, κυανομέλανη. Φλοιός μέτριου πάχους πλούσιος σε ανθοκυάνες και ταννίνες. Σάρκα μαλακή με πολύ χυμό μεγάλης περιεκτικότητας σε οξέα. Γίγαρτα 1-3 ανά ράγα. (Σταυρακάκης 2004)

Καλλιεργητική συμπεριφορά και Ιδιότητες:

Ποικιλία ζωηρή, πολύ παραγωγική (2-3 σταφύλια ανά καρποφόρο βλαστό), μέσης οψιμότητας. Μορφώνεται σε αμφίπλευρο γραμμικό Royat και δέχεται κλάδεμα βραχύ. Ευδοκίμει σε βαθιά καλά αποστραγγιζόμενα ασβεστούχα εδάφη, όπου δίνει

οινικά προϊόντα υψηλής ποιότητας. Δεν παρουσιάζει προβλήματα με τα περισσότερα υποκείμενα που χρησιμοποιούνται στη Ελλάδα. Είναι ευαίσθητο στο ωίδιο, το βοτρυτή, το μολυσματικό εκφυλισμό και πολύ ευαίσθητο στην ξηρασία ενώ ορισμένες χρονιές εμφανίζει φυλλοξηρικές κηλίδες στα φύλλα.

Το Ξινόμαυρο είναι μια ποικιλία η οποία δεν συγχωρεί καλλιεργητικά λάθη και παραλείψεις. Παρουσιάζει έντονα την έλλειψη καλίου, ενώ σε υπερβολική αζωτούχο λίπανση και άρδευση οδηγεί σε αυξημένη ζωηρότητα. Αυστηρό κορυφολόγημα και εκτεταμένο ξεφύλλισμα έχουν αρνητική επίδραση στην ποιότητα των σταφυλιών. Οι λανθασμένες καλλιεργητικές τεχνικές οδηγούν αμέσως στην εμφάνιση των αδύνατων σημείων του Ξινόμαυρου όπως είναι το φτωχό χρώμα και ο επιθετικός χαρακτήρας στη γεύση (Σπινθηροπούλου 2000). Η βλάστησή του ξεκινάει το πρώτο δεκαπενθήμερο του Απριλίου και ωριμάζει από το 3^ο δεκαήμερο του Σεπτεμβρίου και μετά. (Σπινθηροπούλου 2001, Σταυρακάκης 2004).

Σε όροσερές περιοχές, με μικρές αποδόσεις ανά πρέμνο, μπορεί να δώσει πλούσια ερυθρά κρασιά, γεμάτα, με υψηλό αλκοολικό τίτλο, καλό χρώμα και αρκετές τανίνες που θα το βοηθήσουν σε μακρά παλαίωση.

Το χρώμα της ποικιλίας είναι ρουμπινί ως και πορφυρό. Τα νεαράς ηλικίας κρασιά έχουν αποχρώσεις ιώδεις ενώ όσο παλαιώνουν αποκτούν κεραμιδί αποχρώσεις.

Στη μύτη παρουσιάζει πολυπλοκότητα. Κυριαρχούν τα μπαχαρικά, τα κόκκινα φρούτα και η ντομάτα στα νέα κυρίως κρασιά. Τα παλαιωμένα κρασιά αποκτούν περισσότερο νότες μπαχαρικών αλλά και ζωικά αρώματα (δέρμα). Στο στόμα μπορεί να δώσει κρασιά με σώμα από μέτριο ως πλούσιο, και οξύτητα που σε συνδυασμό με τις τανίνες, επιβάλλουν παλαίωση πριν από την κατανάλωση. Παλαιώνοντας μαλακώνει χωρίς όμως να παύει να είναι ένα στιβαρό κρασί

2.5. Φωκιανό

Το Φωκιανό είναι μία από τις πλέον Ελληνικές αλλά και ξεχασμένες ποικιλίες. Με πλούσια ιστορία και αναφορές από την αρχαιότητα έχει συνδέσει την ύπαρξή του με τα νησιά του Αιγαίου και κυρίως με την Ικαρία, τη Σάμο, τα Δωδεκάνησα και τις Κυκλάδες. Καλλιεργείται επίσης στη Μεσσηνία και στην Αιτωλοακαρνανία. Ως ποικιλία έχει συνδέσει την ύπαρξή της με το νησί της Ικαρίας και ειδικότερα με τον ξακουστό από αρχαιότητας Πράμναιο Οίνο (ikariaki.gr) Να σημειωθεί εδώ ότι το Φωκιανό στο συγκεκριμένο νησί δίνει τον μοναδικό για την εν λόγω ποικιλία Τοπικό Οίνο Ικαρίας. Από αρχαίους συγγραφείς αναφέρεται ότι ο Πράμναιος Οίνος ήταν δώρο του θεού Διονύσου στο νησί και μάλλον είναι και ο πρώτος οίνος στην ιστορία που αναφέρεται με ονομασία προέλευσης. Ο Πράμναιος οίνος είναι ποικιλία κρασιού,

μαύρο και βαρύ από άποψη αλκοολικών βαθμών, γνωστό από την εποχή ακόμη του Ομήρου (περίπου δηλ. από το 850 π.Χ). Η ιστορία του είναι πολύ μακρινή. Συνδέεται με τους μύθους και τη λατρεία του Διονύσου στο νησί (τα αρχαιολογικά ευρήματα και τα τοπωνύμια σε πολλές περιοχές του νησιού έχουν την καταγωγή τους στη Διονυσιακή τελετουργία). Τη μαγική δύναμη του κρασιού γεύονται οι ήρωες της Ιλιάδας, όταν ετοιμάζονται για μάχη, καθώς δυναμώνουν το πολεμικό τους μένος, πίνοντας τον κυκεώνα, δηλαδή, Πράμναιο οίνο ανακατεμένο με χλωρό τυρί και αλεύρι από κριθάρι (Όμηρος). Κατά την περίοδο του Μεσαίωνα αλλά και κατά τους νεότερους χρόνους, περιηγητές και ιστορικοί έχουν αναφερθεί εκτενέστατα στο Φωκιανό ως κύρια ποικιλία καλλιέργειας και οινοποίησης στην Ικαρία, αλλά και ως σημαντική παρουσία στη Σάμο και στη Σύρο.

Αμπελογραφικά χαρακτηριστικά:

Αυξανόμενη κορυφή ανοιχτή απουσία ανθοκυάνης, απουσία χνοασμού. Νεαρά φύλλα πράσινα σκούρα με ελάχιστες ερυθρές κηλίδες, απουσία χνοασμού και ανθοκυάνης. Νεαρός βλαστός: οριζόντια βλάστηση, στους οφθαλμούς απουσία ανθοκυάνης, απουσία τριχιδίων στα μεσογονάτια και τους κόμβους, έλικες τρισχιδείς μικρού μήκους. Ώριμο φύλλο: μετρίου μεγέθους σε σχήμα σφηνοειδές προς κυκλικό τρίλοβο-τρίκολλο. η άνω επιφάνεια του ελάσματος είναι επίπεδη χωρίς ανωμαλίες με σκούρο πράσινο χρώμα. Απουσία χνοασμού στη κάτω επιφάνεια. Μισχικός κόλπος σχήματος V με λοβούς που τείνουν να ενωθούν. Ανώτεροι κόλποι σχήματος V αβαθή στενοί με λοβούς επικαλυπτόμενους. Κατώτεροι κόλποι σχεδόν ανύπαρκτοι. Απουσία χνοασμού στα νεύρα της πάνω και κάτω πλευράς και απουσία ανθοκυάνης. Οδόντες με ευθείες πλευρές και μήκος περίπου ίσο του πλάτους τους. Ο μίσχος του φύλλου είναι πράσινος ανοιχτός με ελάχιστες κόκκινες ραβδώσεις και απουσία τριχιδίων. Πριν τη φυλλόπτωση τα φύλλα αποκτούν κίτρινο χρώμα. Σταφυλή: Μεγάλου μήκους, μικρού βάρους αραιόραγη κωνικού σχήματος με περιγώσεις. Σε κάθε βλαστό εμφανίζονται δύο σταφυλές στο 2^ο και 3^ο κόμβο. ποδίσκος πολύ μικρού μήκους μη ξυλοποιημένος. Ράγα: Μικρού προς μετρίου μεγέθους σφαιρικού προς ελλειπτικού σχήματος. Το χρώμα το φλοιού είναι ερυθρομέλανο με πιο έντονη την απόχρωση του ερυθρού. Υπάρχει ομοιομορφία χρώματος μεταξύ των ραγών. Σάρκα άχρωμη τραγανή όχι ιδιαίτερα χυμώδης με υπόξινη γεύση χωρίς ιδιαίτερο άρωμα. Ένα γίγαρτο ανά ράγα μεγάλου βάρους και μεγέθους. Ο ποδίσκος είναι μικρού μήκους με μέτριου βαθμού δυσκολίας αποκόλλησης από τη ράγα. (Σταυρακάκης 2010)

Ιδιότητες και καλλιεργητική συμπεριφορά:

Ποικιλία μέτριας ζωηρότητας. Στις νησιωτικές περιοχές καλλιεργείται σε κυπελλοειδές σχήμα και σε εδάφη διαμορφωμένα κυρίως σε πεζούλες, ενώ στην

ηπειρωτική Ελλάδα σε σχήμα αμφίπλευρο γραμμικό. Αγαπάει τα ασβεστολιθικά, αλλά και σχιστολιθικά εδάφη και είναι ποικιλία ανθεκτική στην ξηρασία. Δεν παρουσιάζει ομοιότητα με καμία άλλη ποικιλία που καλλιεργείται στην Ελλάδα – βασική απόδειξη ότι είναι αυτόχθονη. Είναι ευαίσθητη στον περονόσπορο και στον βοτρυτή, ενώ παρουσιάζει ανθεκτικότητα στο ωίδιο. Ανθίζει στις αρχές Μαΐου και η ωρίμανσή της εξαρτάται από την περιοχή της καλλιέργειάς της: στις νησιωτικές περιοχές από τις αρχές μέχρι τα μέσα Σεπτεμβρίου, ενώ στην υπόλοιπη Ελλάδα περί τα τέλη Ιουλίου. Τα κρασιά που παράγονται από το Φωκιανό είναι πλούσια σε τανίνες, με οξύτητα που κυμαίνεται γύρω στο 5,5 και μετρίως έντονο κόκκινο χρώμα, με φρουτώδες άρωμα που επιδέχονται παλαίωση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΤΟ ΑΡΩΜΑ ΣΤΟΥΣ ΟΙΝΟΥΣ

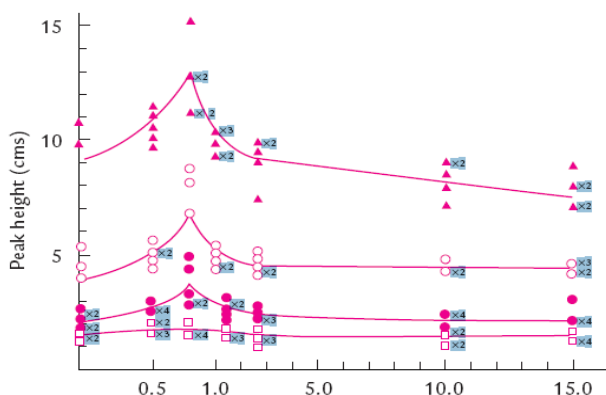
3.1 Γενικά

Όταν ένας γευσιγνώστης έρχεται για πρώτη φορά σε επαφή με ένα ποτήρι κρασί, συνηθίζεται να περιγράφει πρώτα το χρώμα και ύστερα το άρωμα του οίνου. Ωστόσο, το άρωμα είναι αυτό που παίζει τον πρωταγωνιστικό ρόλο, όσον αφορά την προτίμηση του κρασιού από τον καταναλωτή. Η μυρωδιά και η γεύση του κρασιού συνδέονται άμεσα με τη χημεία ολόκληρης της διαδικασίας οινοποίησης.

Πάνω από 400 πτητικά συστατικά έχουν εντοπιστεί σε οίνους, μέσω της ενόργανης ανάλυσης και με τη χρήση της αέριας χρωματογραφίας. Μάλιστα, αρκετά από αυτά έχουν προσδιοριστεί ποσοτικά σε μεγάλο αριθμό κρασιών. Διακρίνονται σε μικρές έως πολύ μικρές συγκεντρώσεις και εκφράζονται σε ppm (mg/l), ppb(μg/l) και ppt (nm/l). Καθοριστικό ρόλο στο αρωματικό δυναμικό δύναται να έχουν συστατικά που βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, αντίθετα με άλλα που μπορεί να είναι σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις και να εξασφαλίζουν μικρή συμβολή σε αυτό. Το παραπάνω φαινόμενο εξηγείται σύμφωνα με το κατώφλι αντίληψης, την μικρότερη δηλαδή συγκέντρωση στην οποία μπορεί να ανιχνευθεί κάποια αρωματική ουσία (Jackson,2002)

Η ανθρώπινη ευαισθησία στις ενώσεις αρώματος κυμαίνεται σε εύρος πάνω από 10 τάξεις μεγέθους, περίπου 2×10^{-2} M για το αιθάνιο έως μεταξύ 10^{-10} και 10^{-12} M για τις μερκαπτάνες. Ακόμη και η ευαισθησία προς την ίδια ή χημικώς συγγενών ενώσεων μπορεί να δείξει τεράστια διακύμανση. Για παράδειγμα, τα όρια ανίχνευσης της Τριχλωροανισόλης (TCA) και των πυραζινών εκτείνονται σε 4 και 9 τάξεις μεγέθους. Οι τιμές του κατωφλίου αντίληψης εξαρτώνται τόσο από το διαλύτη στον οποίο η ένωση είναι διαλυμένη όσο και από την παρουσία άλλων πτητικών ενώσεων.

Οι ενώσεις μπορεί να δρουν συνεργιστικά σε συγκεντρώσεις κάτω ενός ορίου, μειώνοντας αμοιβαία τα αντίστοιχα κατώφλια ανίχνευσής τους (Voilley & Lubbers, 1999). Οι διαλύτες, επηρεάζοντας την πτητικότητα μπορούν επίσης να επιδράσουν στις τιμές κατωφλίου. Στο σχήμα 3.1 δίνεται η επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στην πτητικότητα διαφόρων εστέρων (Jackson, 2009)



Σχήμα 3.1: Επίδραση της αιθανόλης στη σύνθεση υπερκείμενου χώρου (που μετράται ως ύψος κορυφής για κάθε συστατικό) ενός συνθετικού μίγματος.

● Οξικός αιθύλεστερας, ○ Βουτυρικός αιθύλεστερας, ▲ οξικός, 3-μεθυλοβουτεστερας, □ 2-μεθυλοβουτανόλη.

Γενικά αναγνωρισμένα όρια είναι, επίσης, το κατώτατο όριο αναγνώρισης και το κατώτατο όριο διαφοροποίησης. Το κατώτατο όριο αναγνώρισης αναφέρεται στην ελάχιστη συγκέντρωση κατά την οποία μία αρωματική ένωση μπορεί να ταυτοποιηθεί σωστά. Το όριο αναγνώρισης είναι συνήθως υψηλότερο από το όριο ανίχνευσης. Το όριο διαφοροποίησης είναι η διαφορά συγκέντρωσης μεταξύ των δειγμάτων που απαιτούνται για την οργανοληπτική διάκριση

Οι πτητικές ενώσεις φθάνουν στα οσφρητικά όργανα από δύο διαδρομές, τη ρινική και την οπισθορινική διαδρομή. Ρινική σημαίνει ότι πτητικά συστατικά φτάνουν στο όργανο της όσφρησης μέσω των ρουθουνιών της μύτης κατά την εισπνοή του εναέριου χώρου πάνω από το ποτήρι του κρασιού πριν το κάθε δείγμα τοποθετηθεί στο στόμα. Μόλις το δείγμα τοποθετηθεί στο στόμα και το κρασί ζεσταθεί, οι πτητικές ενώσεις που περιέχει ελευθερώνονται και ταξιδεύουν οπισθορινικά μέσω του πίσω μέρος του στόματος προς τη μύτη. (Clark & Baker, 2004).

Το πτητικό προφίλ του κρασιού συνήθως συντίθεται από δύο επιμέρους κατηγορίες, το άρωμα και το μπουκέτο των οποίων η διαφοροποίηση βασίζεται στην προέλευσή τους. Το άρωμα αναφέρεται σε ουσίες ή πρόδρομες ενώσεις τους, που προέρχονται από τα σταφύλια. Αν και συνήθως αναφέρεται σε ενώσεις που προσδίδουν το χαρακτηριστικό άρωμα για κάθε ποικιλία, εντούτοις περιλαμβάνει και

ουσίες που προέρχονται από το ηλιακό έγκαυμα των σταφυλιών, την υπερωρίμανση, το σταφίδιασμα ή από κάποια ασθένεια. Επί του παρόντος, δεν υπάρχουν στοιχεία που να υποστηρίζουν ότι τα σταφύλια αποκτούν συγκεκριμένα αρωματικά συστατικά από το έδαφος. (Clark & Baker, 2004)

Η άλλη μεγάλη κατηγορία, «μπουκέτο», αναφέρεται σε ενώσεις που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης, της επεξεργασίας και της παλαίωσης του οίνου. Το μπουκέτο ζύμωσης περιλαμβάνει αρωματικά συστατικά που προέρχονται από την αλκοολική ή τη μηλογαλακτική ζύμωση.

Το μπουκέτο επεξεργασίας αφορά στις οσμές που προέρχονται από διαδικασίες όπως η προσθήκη του κονιάκ (Porto), το ψήσιμο (Madeira), την κλασματική ανάμειξη (sherry), την αυτόλυση της ζύμης (αφρώδεις οίνοι), και την ωρίμανση σε δρύινα βαρέλια. Το μπουκέτο παλαίωσης αναφέρεται στα αρωματικά στοιχεία που αναπτύσσονται κατά την παραμονή του οίνου στο μπουκάλι. (Jackson, 2002)

Το σταφύλι, η αλκοολική ζύμωση και η παλαίωση αποτελούν τους κύριους παράγοντες υπεύθυνους για την διαμόρφωση των πτητικών αρωματικών ενώσεων που συναντώνται στους οίνους. Η παρουσία κάποιων ενώσεων μπορεί επίσης να οφείλεται στον τύπο του κρασιού όπως είναι τα κρασιά που προέρχονται από σταφύλια τα οποία έχουν προσβληθεί από τον *Botrytis cinerea*. Το αρωματικό δυναμικό του κάθε οίνου διαφέρει λόγω των συστατικών και των συγκεντρώσεών τους που υπάρχουν μέσα σε αυτόν, όπως και λόγω της συμβολής των διαφόρων μηχανισμών που πραγματοποιούνται κατά την όλη διαδικασία από το σταφύλι μέχρι το κρασί, οι οποίοι είναι:

- ο μεταβολισμός του σταφυλιού ο οποίος εξαρτάται από την ποικιλία, το έδαφος, το κλίμα και τις διάφορες τεχνικές καλλιέργειας
- τα διάφορα βιοχημικά φαινόμενα (οξειδώσεις, υδρολύσεις) που γίνονται πριν την αλκοολική ζύμωση, κατά το σπάσιμο των σταφυλιών, την εκχύλιση του μούστου και τη συμπαράμονή του με τα στέμφυλα
- ο μεταβολισμός των ζυμών και των μικροοργανισμών που είναι υπεύθυνοι για την αλκοολική και τη μηλογαλακτική ζύμωση
- οι χημικές και ενζυμικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη συντήρηση και την παλαίωση του κρασιού στο βαρέλι, στη δεξαμενή ή στο μπουκάλι
- η απελευθέρωση ουσιών από το ξύλο του βαρελιού κατά την ωρίμανση.

Το είδος των πτητικών και οι διαφορετικές συγκεντρώσεις που βρίσκονται στους ολοκληρωμένους οίνους συνθέτουν έναν ιδιαίτερο και ξεχωριστό αρωματικό χαρακτήρα για κάθε κρασί (Ribereau-Gayon et al, 2000)

3.2. Κατηγορίες Αρωμάτων

Στον οίνο διακρίνονται τρεις κατηγορίες αρωματικών ενώσεων, ανάλογα με την προέλευσή τους. Έτσι, ως πρωτογενή αρώματα, χαρακτηρίζονται αυτά που προέρχονται από το σταφύλι και διατηρούνται στο κρασί, ως δευτερογενή αυτά που αναπτύσσονται κατά την αλκοολική ζύμωση και ως τριτογενή αυτά που εμφανίζονται στην παλαίωση, τόσο στο βαρέλι όσο και στο μπουκάλι. Αυτό που διαφοροποιεί το κρασί σε τόσο μεγάλο βαθμό, σε σχέση με την πρώτη ύλη παραγωγής του, τον μούστο, δεν είναι τίποτε άλλο από το συνδυασμό του δευτερογενούς και του τριτογενούς αρώματος. Παρ' όλα αυτά, την ταυτότητα σε έναν οίνο τη δίνει το πρωτογενές άρωμα, καθώς τα αρωματικά συστατικά του σταφυλίου είναι αυτά που παίζουν τον κύριο ρόλο στην ποιότητα και στον τύπο του κρασιού

3.2.1. Πρωτογενές ή ποικιλιακό άρωμα

Τα περισσότερα κρασιά προσδιορίζονται από την ποικιλία. Οι παραδοσιακά οινοπαραγωγικές χώρες όπως η Γαλλία, η Ιταλία και η Ισπανία, συνήθως κατηγοριοποιούν τα κρασιά τους βάσει της περιοχής προέλευσης και όχι της ποικιλίας. Συχνά όμως συχνά μια επικρατούσα ποικιλία σταφυλίου, όπως Cabernet Sauvignon ή Merlot για το Μπορντό, Pinot noir ή Chardonnay για το Βουργουνδίας το Tempranillo για το Rioja ή Sangiovese για το Chianti κυριαρχεί στις οργανοληπτικές ιδιότητες τους. Μέχρι σήμερα, έχουν εντοπιστεί πάνω από 400 αρωματικές ενώσεις γεγονός που αποτελεί ισχυρή απόδειξη για την πολυπλοκότητα του κρασιού

Ωστόσο, με την εξαίρεση των ισχυρής επίδρασης συγκεκριμένων ενώσεων όπως η λιναλοόλη ή cis-Rose οξειδίο για τις ποικιλίες Μοσχάτο ή τα παράγωγα μεθοξυπυραζίνης για το Sauvignon blanc και το Cabernet Sauvignon, το ποικιλιακό άρωμα των κρασιών προέρχεται από συγκεκριμένο συνδυασμό αρωματικών ενεργών ενώσεων. (Berger, 2007)

Ο προσδιορισμός της χημικής φύσης ενός ποικιλιακού αρώματος δεν είναι απλός. Οι ενώσεις πρέπει να υπάρχουν σε μορφές που δεν επηρεάζονται από τις σημερινές τεχνικές εκχύλισης, αλλά θα πρέπει να βρίσκονται και σε συγκεντρώσεις που να κάνουν την απομόνωση και ταυτοποίηση τους εφικτή.

Η απομόνωση είναι ευκολότερη όταν οι ενώσεις υφίστανται σε πτητικές μορφές τόσο στα νωπά σταφύλια όσο και στο κρασί. (Jackson, 2002)

Συνήθως, ο χυμός σταφυλίου έχει ελάχιστο άρωμα που δε διακρίνει την ποικιλία. Μόνο λίγες ενώσεις, όπως το μονοτερπένιο λιναλοόλη ή οι μεθυλοπυραζίνες υπάρχουν σε ελεύθερη μορφή τους τόσο στο σταφύλι όσο και στο γλεύκος. Αντίθετα, η πλειοψηφία των ενώσεων του πρωτογενούς αρώματος είναι παρούσες σε δεσμευμένη μορφή, που τις καθιστά μη πτητικές. Οι οποίες

απελευθερώνονται κατά τη σύνθλιψη, τη δράση της ζύμης και την παλαίωση του οίνου. Παραδείγματα αποτελούν τα μονοτερπένια ή νορισοπρενοειδή ενωμένα με μόνο- ή δισακχαρίτες, τα καροτενοειδή και φαινολικά οξέα που διασπώνται ενζυματικώς για να δώσουν ισχυρές αρωματικές ενώσεις όπως 3-cis-εξενόλη, β-δαμασκενόνη ή 4-βινυλγουαϊκόλη αντίστοιχα (Berger, 2007). Ακόμη και με τις πολύ εξελιγμένες τεχνικές ανάλυσης που διατίθενται σήμερα, με μεγάλη δυσκολία μπορούν να ανιχνευθούν ορισμένες ομάδες αρωματικών ενώσεων (π.χ. αλδεΐδες συνδεδεμένες με το διοξείδιο του θείου). Μεγαλύτερη δυσκολία συναντάται όταν οι ενώσεις είναι ασταθείς, ή εμφανίζονται σε ίχνη.

Τα πτητικά συστατικά συχνά ομαδοποιούνται σε τρεις κατηγορίες: Σε αυτά που διαφοροποιούν το άρωμα, σε αυτά που συνεισφέρουν και σε αυτά που δε συνεισφέρουν στο άρωμα. Οι ενώσεις της πρώτης κατηγορίας προσδίδουν χαρακτηριστικό για την ποικιλία άρωμα. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν ενώσεις όπως η 2- μεθόξυ-3- ισοβουτυλική πυραζίνη, που δίνει χορτώδη αρώματα, όπως πιπεριάς και φασολιού, στις ποικιλίες Cabernet sauvignon και Sauvignon blanc. Χαρακτηριστική για το πικάντικο άρωμα των κρασιών της ποικιλίας Gewürztraminer είναι η παρουσία της 4-βινυλ-γουαϊκόλης σε συνδυασμό με τερπένια, εστέρες και λακτόνες. Οι περισσότερες ενώσεις του θείου έχουν άσχημη και πολλές φορές ενοχλητική μυρωδιά. Όμως κάποιες από αυτές αποτελούν κύριο συστατικό για το ποικιλιακό άρωμα ορισμένων ποικιλιών. Έτσι, στο ποικιλιακό άρωμα του Sauvignon blanc συνεισφέρει και η 4-μέθυλ4-θειόπενταν-2-ονη (Clarke & Bakker, 2004; Jackson, 2002). Αρκετές επίσης θειόλες δυνητικά εμπλέκονται στο ποικιλιακό άρωμα του Merlot και Cabernet. Οι ποικιλίες Μοσχάτου διακρίνονται αρωματικά από την ύπαρξη των μονοτερπενικών αλκοόλων. Παρόμοιες αλκοόλες μονοτερπενίου είναι παρούσες αλλά σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις στο Riesling. Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων αυτών, και τα αντίστοιχα όρια αντίληψής τους, είναι χαρακτηριστικά της κάθε ποικιλίας.

Οι ενώσεις της δεύτερης κατηγορίας συμβάλλουν στην πολυπλοκότητα αλλά δεν είναι μοναδικές και χαρακτηριστικές για την ποικιλία. Παράδειγμα αυτών είναι οι οξικοί εστέρες ανώτερων αλκοολών που είναι υπεύθυνοι για τη φρουτώδη οσμή στα περισσότερα νεαρά λευκά κρασιά (Ferreira et al., 1995). Η συντριπτική πλειοψηφία των πτητικών ενώσεων στο κρασί δε συμβάλλουν στο άρωμα (τρίτη κατηγορία). Τα πτητικά αυτά βρίσκονται σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις από το κατώφλι αντίληψης και δεν έχουν τη δυνατότητα να επηρεάσουν το άρωμα ή το μπουκέτο του οίνου. (Jackson, 2002)

Χαρακτηριστικό επίσης αποτελεί ότι σε αρκετές γνωστές ποικιλίες, όπως το Chardonnay και Pinot Noir, το ιδιαίτερο ποικιλιακό τους άρωμα δε σχετίζεται με την

ύπαρξη μοναδικών πτητικών ενώσεων. Σε πολλές ποικιλίες, η διάκριση του ποικιλιακού τους χαρακτήρα μπορεί να προκύψει από ποσοτικές, και όχι ποιοτικές, αρωματικές διαφορές. Αυτές μπορεί να οφείλονται στα ίδια τα σταφύλια, να παράγονται από το μεταβολισμό του ζυμομύκητα, ή να σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης.

Επιπλέον, αρκετά συστατικά βελανιδιάς είναι παρόμοια με τις αρωματικές ουσίες του σταφυλιού. Αυτό μπορεί να εξηγήσει την παρατήρηση ότι η έκφραση της ποικιλίας ορισμένων οίνων ενισχύεται από ωρίμανση σε δρύινα βαρέλια (Jackson, 2002).

Εστιάζοντας περισσότερο στις αρωματικές ενώσεις του ποικιλιακού αρώματος, αυτές μπορούν να καταταχθούν σε τέσσερις βασικές κατηγορίες ενώσεων: α) τα μονοτερπένια, β) τα C13 νορισοπρενοειδή, γ) τις υποκατεστημένες μεθυλοπυραζίνες και δ) τις ενώσεις του θείου. Στο πίνακα 3.1 αναφέρονται οι ενώσεις που έχουν ταυτοποιηθεί σε ποικιλιακό άρωμα οίνων (Berger, 2007)

Δυστυχώς, το ποικιλιακό άρωμα εξαρτάται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες, τις αμπελουργικές τεχνικές, τις οινοποιητικές τεχνικές καθώς και την πείρα και τις δεξιότητες του οινοποιού.

Συγκεκριμένα, οι αμπελουργικές πρακτικές στον αμπελώνα χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο για να βελτιώσουν το άρωμα των σταφυλιών και των οίνων και όχι τόσο για να ελέγξουν τις αποδόσεις των καλλιεργειών. Η αύξηση της έκθεσης των σταφυλιών στον ήλιο, επηρεάζει το σχηματισμό και τη συγκέντρωση πολλών σημαντικών ενώσεων αρώματος. Σε δροσερά κλίματα η αυξημένη έκθεση στον ήλιο ενισχύει την παραγωγή των γλυκοζιτών, πρόδρομων αρωματικών ενώσεων συμπεριλαμβανομένων των αγλυκονών μονοτερπενίου και C13 νορισοπρενίων. Αύξηση της γλυκοζυλιωμένων C13 νορισοπρενοειδών έχει αναφερθεί σε ποικιλίες Riesling και Syrah (Berger 2007)

Συνήθης αντίδραση των σταφυλιών κατά την έκθεση τους στον ήλιο είναι η αύξηση της συγκέντρωσης των πολυφαινόλων και καροτενοειδών στο φλοιό των ραγών. Οι πρόσθετες ανθοκυανίνες και οι φλαβονόλες μπορεί να ενισχύσουν το χρώμα και τις τανίνες στο κόκκινο κρασί, αλλά στα λευκά κρασιά σχετίζονται με πικρή γεύση και ανεπιθύμητη στυπτικότητα. Το φερουλικό και κουμαρικό οξύ και οι τρυγικοί εστέρες αυτών μπορούν να δράσουν ως πρόδρομες ουσίες για τις πτητικές φαινόλες 4-βινυλογουαιακόλη και 4-βινυλοφαινόλη, αντίστοιχα. (Berger ,2007)

Επίσης ο όψιμος τρύγος πολύ ώριμων αλλά υγιών σταφυλιών στις ποικιλίες Μοσχάτου, αυξάνει τη συγκέντρωση των μονοτερπενίων ενισχύοντας με αυτό τον τρόπο το ποικιλιακό άρωμα. (Berger, 2007)

Πίνακας 3.1: Ενώσεις ποικιλιακού αρώματος

Συστατικό	Περιγραφή οσμής	Λευκό κρασί(μg/L)	Κόκκινο κρασί(μg/L)	Όριο αντίληψης (μg/L)
Μονοτερπένια				
Λινοαλοολη	Κρίνος της κοιλάδας, λουλούδια με νότες εσπεριδοειδών	4.7 307	1.7–220	15 25
Γερανιόλη	Γλυκιά, ανθισμένο τριανταφυλλο, γεράνι	221	0.91–44.4	30
cis-Rose οξειδίο	Πράσινη, ποώδης τριαντάφυλλου	3–21		0.2
Λακτόνη οίνου	Γλυκιά, καρύδας πικάντικη	0.1	<0.01–0.09	0.01
C13 Νορισοπρένια				
B-Δαμασκηνόνη	Μήλο, τριαντάφυλλο, μέλι, βάλαμο λεμονιού	0.089–9.4	0.29 6,2	0.05
B-ινόνη	Βιολέτα λουλούδι, βατόμουρο	0.059–0.11	0.032–1.95	0.09 0.8
βιτισπιράνιο	Βαλσάμική, ρητινώδης		20–320, >800 στο Πόρτο	800
1,1,6-τριμέθυλο-1,2-διυδρόναφθαλένιο	Πετρελαίου-κηροζίνης-		1–59	20
Μεθυλοπυραζίνες				
3-ισοβούτυλο-2-μεθυλοπυραζίνη	Πράσινη πιπεριά	<0.006 0.042		0.002 Σε νερό
3-ισοπροτυλο-2-μεθυλοπυραζίνη	Πράσινη πιπεριά, γήινη νωπή πατάτα, μούχλα	0.035		0.002 Σε νερό
3-sec-βουτυλο-2-μεθυλοπυραζίνη	Πράσινη πιπεριά	0.0005		[0.001 Σε νερό
Θειόλες				
4-μερκαπτο-4-μεθυλπεντα-2-ονη	φρούτα του πάθους ούρα της γάτας	<0.01–30 ng/L		0.0008 0.030
3-μερκαπτοεξαν-1-όλη	φρούτα του πάθους, γκρέιπφρουτ	<0.05–5	0.07–4	0.06
Οξικός 3-μερκαπτοεξυλεστέρας	φρούτα του πάθους, γκρέιπφρουτ, μαύρη σταφίδα	0.12-1.3	ND–0.02	0.004

Είναι εξαιρετικά δύσκολο να μελετήσει κανείς τις επιπτώσεις των κλιματικών αλλαγών που παρατηρούνται κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών στο κρασί λόγω του αρκετά υψηλού βαθμού συσχέτισης των κλιματικών παραμέτρων όπως η θερμοκρασία, το ποσοστό βροχόπτωσης και η υπεριώδης ακτινοβολία με τη φυσιολογία της αμπέλου και τη σύσταση των σταφυλιών. Από την ανάλυση δειγμάτων φλοιών των ραγών της ποικιλίας Riesling μετά τη συγκομιδή τους, διαπιστώθηκε, ότι λόγω των αυξημένων επίπεδων της ακτινοβολίας UV-B, παρατηρήθηκε μείωση στη συγκέντρωση τόσο των αμινοξέων όσο και των καροτενοειδών (Berger,2007). Τα καροτενοειδή σχετίζονται με την παραγωγή των C13 νορισοπρενοειδών και τα αμινοξέα κατά το σχηματισμό του δευτερογενούς αρώματος στη διάρκεια της ζύμωσης (Berger,2007). Επιπλέον στα τέλη της δεκαετίας του 1980 ανιχνεύτηκε σε αμπελώνες στη Γερμανία μια δύσοσμη ένωση η 2-αμινοακετοφαινόνη

η οποία προσέδιδε στα σταφύλια άρωμα ναφθαλίνης, γυαλιστικού επίπλων και νωπού μαλλιού. Η ίδια ένωση εντοπίστηκε σε σταφύλια και σε άλλες χώρες (Ιταλία, Χώρες της Ανατολικής Ευρώπης) ο σχηματισμός της οποίας αποδόθηκε στις πολύ ξηρές και ζεστές καιρικές συνθήκες. (Berger,2007)

Όσον αφορά στις τεχνικές οινοποίησης, αυτές έχουν ως στόχο τόσο την ανάκτηση και ανάδειξη του μέγιστου δυνατού ποσοστού του πρωτογενούς αρώματος, όσο και τη διατήρηση του αρώματος αυτού καθ' όλη τη διάρκεια ζωής του κρασιού.

3.2.2 Δευτερογενές άρωμα

Τα δευτερογενή αρώματα αποτελούν ποιοτικά και ποσοτικά, τον μεγαλύτερο αριθμό των πτητικών ενώσεων του κρασιού. Δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης με την επίδραση των ζυμών και των μικροοργανισμών. Οι Berry και Watson (1987) ταξινόμησαν τις ενώσεις που δημιουργούν το δευτερογενές άρωμα στις εξής κατηγορίες: αλκοόλες, εστέρες, καρβονυλικές ενώσεις (αλδεΐδες, κετόνες), ενώσεις θείου και οργανικά οξέα. Από αυτές οι καρβονυλικές ενώσεις και τα οργανικά οξέα φαίνεται να συνεισφέρουν ελάχιστα στο άρωμα με εξαίρεση την ακεταλδεΐδη, το διακετύλιο (2,3 βουτανοδιόνη) και το οξικό οξύ. Οι ανώτερες αλκοόλες, οι εστέρες και οι ενώσεις θείου είναι σημαντικές για τη διαμόρφωση του δευτερογενούς αρώματος. Οι ποσότητες των ενώσεων αυτών φαίνεται να διαφοροποιούνται ανάλογα με το στέλεχος του *Saccharomyces cerevisiae* που πραγματοποιεί την αλκοολική ζύμωση (Thorngate,1999).

Στα φρέσκα κρασιά απαντώνται συχνά εστέρες, οι οποίοι δίνουν αρώματα φρούτων, κυρίως αχλαδιού και μπανάνας. Οι εστέρες αυτοί παράγονται σε υψηλή συγκέντρωση κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης. Δευτερογενή αρώματα είναι και αυτά που παράγονται κατά τη μηλογαλακτική ζύμωση (Clarke & Bakker, 2004).

Δευτερογενή αρώματα μπορούν επίσης να θεωρηθούν εκείνα που παράγονται στα προ-ζύμωσης στάδια, όπως κατά τη διαδικασία σύνθλιψης σταφυλιών. Παράδειγμα αυτών των ενώσεων αποτελεί η εξανάλη η οποία εξακολουθεί να ανιχνεύεται σε υψηλή συγκέντρωση στο κρασί και μετά την ολοκλήρωση της οινοποίησης

Ο συνδυασμός του δευτερογενούς / τριτογενούς αρώματος διαφοροποιεί σημαντικά το άρωμα του κρασιού σε σχέση με τα σταφύλια από τα οποία προέρχεται (Clarke & Bakker, 2004)

3.2.3 Τριτογενές άρωμα

Διάφορες χημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται μετά το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης και κατά τη διάρκεια της παλαίωσης. Για την περιγραφή του

αρώματος των παλαιωμένων οίνων συνηθίζεται να χρησιμοποιείται ο όρος μπουκέτο. Στη φάση αυτή τα ελευθέρα μονοτερπένια υποβάλλονται αργά σε αντιδράσεις οξειδωσης, ενώ η όξινα καταλυόμενη υδρόλυση που πραγματοποιείται απελευθερώνει τα χημικά δεσμευμένα τερπένια ισορροπώντας έτσι τη συγκέντρωσή τους στον οίνο (Berger, 2007, Winterhalter et al, 1999). Ταυτόχρονα, παράγονται νέες πτητικές ενώσεις που θα αποτελέσουν το τριτογενές άρωμα του κρασιού. Κατά τα πρώτα χρόνια της παλαίωσης, οι εστέρες του οξικού οξέος που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης θα υποστούν διάσπαση με όξινη υδρόλυση. Ταυτόχρονα σχηματίζονται νέοι αιθυλεστέρες λόγω αντιδράσεων εστεροποίησης της αιθανόλης με οξέα του κρασιού όπως το τρυγικό, ηλεκτρικό, μηλικό. Η φύση των εστέρων εξαρτάται από το pH του οίνου. Σε υψηλό pH σχηματίζονται ουδέτεροι εστέρες (Τσακίρης, 1998).

Οι συγκεντρώσεις των αλδεϋδών αυξάνονται ως αποτέλεσμα της οξειδωτικής παλαίωσης που γίνεται στα βαρέλια (μικροοξυγόνωση μέσω των πόρων του ξύλου) ενώ επιπλέον στα καινούργια βαρέλια εκχυλίζονται και διάφορες ενώσεις από το ξύλο. Μετά από πολλές χρήσεις του βαρελιού, το ποσοστό της εκχύλισης των ενώσεων μειώνεται. Μερικές από αυτές είναι η βανιλίνη, η λιγνίνη και κάποιες τανίνες (Grainger, 2009).

Προκειμένου να επιτευχθεί ο καλύτερος συνδυασμός του αρώματος με τη γεύση, στα περισσότερα κόκκινα κρασιά είναι απαραίτητη και η παλαίωση σε μπουκάλι. Σε αυτό το στάδιο ένα πιο πολύπλοκο και ίσως πιο «βαρύ» άρωμα έρχεται να αντικαταστήσει το μέχρι πρότινος έντονο, φρουτώδες και λουλουδένιο άρωμα, που χαρακτηρίζει τους νέους οίνους. Ζωικά αρώματα, αρώματα δέρματος, χώματος, καμένου ξύλου, πούρου καθώς και λαχανικών, όπως βρασμένου λάχανου, και καλαμποκιού μπορεί να χαρακτηρίζουν ένα παλαιωμένο κρασί. (Grainger, 2009).

Τα περισσότερα λευκά κρασιά καταναλώνονται φρέσκα, οπότε και δεν αναπτύσσουν τριτογενή αρώματα. Το ίδιο ισχύει και για τα Beaujolais κρασιά, τα οποία παρότι είναι κόκκινα, καταναλώνονται φρέσκα και όχι μετά από παλαίωση, (Grainger, 2009).

3.3 Πτητικά συστατικά του οίνου

Τα συστατικά του κρασιού που βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις διαμορφώνουν κυρίως τον γευστικό παρά τον αρωματικό χαρακτήρα των οίνων, ενώ οι ενώσεις που βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις ή σε ίχνη είναι υπεύθυνες για το χαρακτηριστικό άρωμα των κρασιών. Οι περισσότερες φαινολικές ενώσεις (π.χ. τανίνες) επιδρούν στη γεύση του κρασιού, ενώ κάποιες που εντοπίζονται σε ίχνη (π.χ. βινυλικές φαινόλες, συριγκαλδεϋδες) συνεισφέρουν στο άρωμα. Εξαίρεση

αποτελεί η αιθανόλη που συμβάλλει τόσο στη γεύση όσο και το άρωμα του οίνου. Η πτητικότητα των ενώσεων, η οποία αποτελεί βασική προϋπόθεση για την δημιουργία του αρώματος, εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως η περιεκτικότητα του οίνου σε σάκχαρα και αλκοόλη καθώς και σε ενώσεις που μπορούν να δεσμεύσουν κάποια πτητικά συστατικά ή να ενισχύσουν την πτητικότητα άλλων (π.χ. οι μαννοπρωτεΐνες δεσμεύουν την οκτανάλη και τον εξανικό αιθυλεστέρα, ενώ ενισχύουν την πτητικότητα του οκτανικού και δεκανικού αιθυλεστέρα (Jackson, 2002). Οι κυριότερες κατηγορίες πτητικών ενώσεων παρατίθενται παρακάτω. Επίσης, γίνεται αναφορά **στο** αρωματικό αποτέλεσμα που παρέχουν στο κρασί, καθώς και **στη** βιοσύνθεσή τους κατά τη διάρκεια της οινοποίησης.

3.3.1 Αλκοόλες

Η αιθανόλη είναι η κυριότερη αλκοόλη. Παρ' όλα αυτά οι πιο σημαντικές αρωματικές αλκοόλες είναι οι ανώτερες αλκοόλες. Αυτές είναι χημικές ενώσεις που σχετίζονται με την αιθανόλη, αλλά έχουν ανθρακικές αλυσίδες μήκους τριών έως έξι ατόμων άνθρακα. Υπάρχουν κάποιες λεπτομερείς ποσοτικές πληροφορίες σχετικά με τη σύσταση νεαρών Ισπανικών λευκών κρασιών σε αλκοόλες (Clarke.& Bakker,2004). Στον πίνακα 3.2 φαίνονται οι αναλογίες των αλκοολών μετά από GC ανάλυση.

Πίνακας 3.2: Οι αλκοόλες του οίνου

Αλκοόλες	Ποσοστό(%)
2- και 3-μεθυλοβουτανόλες	31.60
1-βουτανόλη	3.32
2-φαινυλαιθανόλη	2.77
2-μεθυλοπροπανόλη	0.84
1-εξανόλη	0.47
Βενζυλική αλκοόλη	0.27
cis-3-εξέν-1-όλη	0.20
trans-3-εξέν-1-όλη	0.17
trans-2-εξέν-1-όλη	0.13
2-πεντανόλη	0.30
1-πεντενόλη	0.05
Σύνολο (11)	39.95% επί συνόλου όλων των πτητικών

Οι αλκοόλες (C4 και πάνω), με διακλαδισμένες αλυσίδες, όπως η 2-μεθυλο1-προπανόλη, και οι 2- και 3-μεθυλοβουτανόλη, καθώς και αυτές με ευθείες αλυσίδες, όπως η 1-βουτανόλη και η φαινυλαιθανόλη είναι γνωστές ως ζυμελαία και βρίσκονται συνήθως στο κρασί σε αρκετή ποσότητα. Σημαντικές είναι οι αμυλικές αλκοόλες, C₅H₁₁OH, εκ των οποίων υπάρχουν τρία κύρια ισομερή, 1-πεντανόλη (κανονική αμυλική αλκοόλη), 3-μεθυλ 1-βουτανόλη (ισοαμυλική αλκοόλη) και 2-μεθυλο1-βουτανόλη (οπτικά ενεργή αμυλική αλκοόλη). Οι αλκοόλες αυτές είναι

γνωστές ως αλκοόλες ζύμωσης. Άλλες πεντανόλες όπως οι 2-, και 3-όλες πιστεύεται ότι είναι παρούσες αλλά μόνο σε ίχνη (Clarke.& Bakker,2004).

Αρωματικά χαρακτηριστικά

Οι ανώτερες αλκοόλες έχουν έντονη χαρακτηριστική οσμή. Σε υψηλή συγκέντρωση (> 300mg/L) συμβάλλουν αρνητικά στην ποιότητα, αλλά σε χαμηλότερα επίπεδα συμβάλλουν στην πολυπλοκότητα του μπουκέτου. Η 1-προπανόλη, η 2-προπανόλη και η 1-βουτανόλη έχουν οσμή όμοια με την αιθανόλη. Οι αμυλικές αλκοόλες χαρακτηρίζονται από δριμεία οσμή διαλυτικού (Τσακίρης,1998). Η εξανόλη είναι γνωστή ως η αλκοόλη «φύλλο» και προσδίδει μαζί με τις cis- και trans-3-εξεν-1-όλη και trans-2-εξεν-1-όλη «χλωώδη» οσμή στα κρασιά Η 2-φαινυλο-αιθανόλη έχει οσμή τριαντάφυλλου (Clarke& Bakker,2004).

Βιοσύνθεση

Η κύρια λειτουργία του ζυμομύκητα, *Saccharomyces cerevisiae*, στο στάδιο της ζύμωσης είναι, φυσικά, η παραγωγή της αιθυλικής αλκοόλης (αιθανόλη, C₂H₅OH) από τα σάκχαρα (γλυκόζη και φρουκτόζη) που υπάρχουν στο γλεύκος. Αυτή η ζύμη επίσης ζυμώνει την προστιθέμενη σακχαρόζη, αλλά όχι άλλα σάκχαρα, όπως αραβινόζη, ραμνόζη και ξυλόζη, τα οποία μπορεί επίσης να υπάρχουν σε μικρή ποσότητα στο μούστο (Clarke & Bakker,2004).

Οι ανώτερες αλκοόλες σχηματίζονται από τα σάκχαρα με σύνθεση από τη ζύμη των αντίστοιχων α-κετονοξέων, τα οποία στη συνέχεια αποκαρβοξυλιώνονται και ανάγονται προς αλκοόλες. Σχηματίζονται επίσης από αμινοξέα μετά από απαμίνωση και αποκαρβοξυλίωση (Τσακίρης,1998). Αυτό οφείλεται στην ανάγκη των ζωντανών κυττάρων του ζυμομύκητα να παράγουν τα ίδια τις πρωτεΐνες τους από τη διάσπαση των αμινοξέων του γλεύκους. Έτσι από τη λευκίνη δημιουργείται η ισοαμυλική αλκοόλη (3-μεθυλο-1-βουτανόλη), από την ισολευκίνη η οπτικά ενεργή αμυλική αλκοόλη (2-μεθυλ-1-βουτανόλη) και από τη βαλίνη η ισοβουτυλική αλκοόλη (2-μεθυλο-1-προπανόλη) (Clarke & Bakker,2004).

Σύμφωνα με τον Jackson (1994) ο σχηματισμός των ανώτερων αλκοολών επηρεάζεται σημαντικά από τις πρακτικές του οινοποιείου. Έτσι η σύνθεση τους ευνοείται από την παρουσία οξυγόνου, τις υψηλές θερμοκρασίες ζύμωσης και τη παρουσία αιωρούμενων συστατικών στο γλεύκος. Ανώτερες αλκοόλες σχηματίζονται επίσης από τη μεταβολική δράση αλλοιογόνων ζυμών και βακτηρίων. Η 1-οκτεν-3-όλη, με το ευχάριστο άρωμα, είναι παρούσα στα κρασιά εξαιτίας της ευγενούς σήψης που προκαλείται από τη δράση του μύκητα *Botrytis cinerea*. Όσον αφορά την εξανόλη αυτή είναι αρχικά παρούσα στο γλεύκος λόγω δράσης των ενζύμων επί του λινελαϊκού οξέος κατά την σύνθλιψη των σταφυλιών.

3.2.2. Αλδεΐδες

Οι Ribereau-Gayón et al. (2000) κατέγραψαν 18 αλδεΐδες που ανιχνεύτηκαν στο κρασί οι οποίες, με εξαίρεση την ακεταλδεΐδη (αιθανάλη) που υπάρχει σε συγκέντρωση 100mg/L περίπου, είναι παρούσες σε ίχνη (Ebeler & Spaulding, 1999).

Ενώ οι αλδεΐδες μπορεί να υπάρχουν στα σταφύλια, υπό τις συνθήκες της οινοποίησης αυτές ανάγονται σε μεγάλο βαθμό προς τις αντίστοιχες αλκοόλες.

Η ακεταλδεΐδη παράγεται κατά τη ζύμωση και είναι παρούσα στο κρασί σε διαφορετικές ποσότητες που εξαρτώνται άμεσα από την ποσότητα του διοξειδίου του θείου από το οποίο δεσμεύεται. Ενώνεται επίσης με αλκοόλες προς σχηματισμό ακεταλών. Περίσσεια ακεταλδεΐδης προσδίδει μια επίπεδη αρωματική αντίληψη (Clarke & Bakker, 2004).

Η εξανάλη και οι δυο εξενάλες (trans-2-εξενάλη και cis-2-εξενάλη), με χαρακτηριστικό άρωμα φύλλου, ανιχνεύονται στο μούστο κατά τη σύνθλιψη των σταφυλιών. Οι αλδεΐδες αυτές κατά τη διάρκεια της οινοποίησης μετατρέπονται στις αντίστοιχες αλκοόλες (Clarke & Bakker, 2004). Η οκτανάλη εντοπίστηκε σε κρασιά της ποικιλίας Cabernet Sauvignon. Η 2-φουρφουράλη και 5-υδροξυ-μεθυλ-2-φουρανική αλδεΐδη, που προκύπτουν από την οξειδωση των υδατανθράκων, αυξάνονται κατά την παλαίωση του κρασιού στο μπουκάλι. (Clarke & Bakker, 2004)

Οι φαινολικές αλδεΐδες, κινναμωμική αλδεΐδη και βανιλίνη εμφανίζονται στα κρασιά που παλαιώνουν σε βαρέλια. (Clarke & Bakker, 2004)

Αρωματικά χαρακτηριστικά

Εκτός, από την ακεταλδεΐδη η συνεισφορά των αλκυλο-αλδεΐδων στο αρωματικό προφίλ του οίνου θεωρείται χαμηλή. Η ακεταλδεΐδη, πάνω από το όριο ανίχνευσής της και σε ελεύθερη μορφή θεωρείται δύσοσμη, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις, χαρακτηρίζεται, ακόμη και ως αποκρουστική (Ebeler & Spaulding, 1999). Σε χαμηλές συγκεντρώσεις παρέχει ένα πιο ευχάριστο αρωματικό αποτέλεσμα. Συμβάλλει σημαντικά στο άρωμα του sherry, και μπράντι (Clarke & Bakker, 2004).

Αρκετές αρωματικές αλδεΐδες (παράγωγα βενζολίου) όπως η ανιλίνη και η κινναμωμική αλδεΐδη έχουν μεγάλη σημασία για το τριτογενές άρωμα του κρασιού καθώς αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της παλαίωσης σε δρύινα βαρέλια. Η βενζαλδεΐδη, με το χαρακτηριστικό άρωμα του πικραμύγδαλου αποτελεί ελάττωμα για το κρασί αλλά είναι χαρακτηριστική για ορισμένες ποικιλίες σταφυλιών όπως τα Gamay (Clarke & Bakker, 2004).

Στα παλαιωμένα κρασιά συχνή είναι η εμφάνιση της φουρφουράλης και της 5-υδροξυ-μεθυλ-2-φουρανικής αλδεΐδης, οι οποίες χαρακτηρίζονται από το ιδιαίτερο άρωμα καραμέλας (Jackson, 2002).

Βιοσύνθεση

Η ακεταλδεϋδη, είναι ένα πρώιμο μεταβολικό προϊόν της ζύμωσης, αλλά παράγεται και από την οξείδωση της αιθυλικής αλκοόλης από ο-διφαινόλες που είναι παρούσες στο μούστο κατά την παραγωγή ξηρού κρασιού. Ορισμένες αλδεΐδες C6 έχουν χαρακτηριστεί ως σημαντικές, όπως η εξανάλη και οι εξενάλες, οι οποίες θεωρείται ότι προκύπτουν από ενζυμική διάσπαση του οξειδωμένου λινελαϊκού και λινολενικού οξέος, αντίστοιχα. Αυτό συμβαίνει κατά τη σύνθλιψη, όταν λαμβάνει χώρα η αυτοοξείδωση της μικρής ποσότητας λιπιδίων των σταφυλιών (Clarke & Bakker, 2004). Συνήθως κατά τη ζύμωση αυτές οι αλδεΐδες ανάγονται στις αντίστοιχες αλκοόλες.

3.3.3 Κετόνες

Στον πίνακα 3.3 αναγράφονται οι κετόνες που έχουν ανιχνευθεί στο κρασί καθώς και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους (Clarke & Bakker, 2004)

Πίνακας 3.3: Οι κετόνες του κρασιού

Ονομασία	Διακύμανση της συγκέντρωσης (ppm)
Βουτανοδιόνη ^{2,3} (διακετύλιο)	0.05–3.14 λευκά κρασιά Ίχνη σε ερυθρό κρασί
3-υδροξυ-2-βουτανόνη (ακετοΐνη)	0.002–0.3 Γαλλικά κρασιά
Πεντανοδιόνη 2,3(ακετυλοακετόνη)	0.007–0.4 λευκά κρασιά 0.01–0.88 ερυθρά κρασιά
α,β ιονόνες 4-(20,60,60-tri-methylcydohex- l-20-en-10-yl)- buten-3-en-2-one	13, S.D. 19 Ξηρά λευκά κρασιά 381, S.D. 396 ερυθρά κρασιά
Β-δαμασκινόνη, E-isomer 1-(20,60,60- trimethyl-cyclohex-10,30-diene-10-yl)- but-2-en-1-one	709, S.D. 561 Ξηρά λευκά κρασιά .2160, S.D. 1561 Ερυθρά κρασιά

Αρωματικά χαρακτηριστικά

Κατά τη διάρκεια της ζύμωσης παράγονται και κάποιες κετόνες, ελάχιστα όμως επηρεάζουν τον αρωματικό χαρακτήρα. Το διακετύλιο σε χαμηλή συγκέντρωση δίνει αρώματα βουτύρου, φιστικιού και ψημένου. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις δίνει άσχημη οσμή βουτύρου και γάλακτος. (Berger, 2007)

Η ακετοΐνη (3-υδροξυ-2-βουτανόνη) έχει παρόμοια ελαφρώς γαλακτώδη οσμή, που μπορεί να γίνει αισθητή σε κρασιά. Οι άλλες απλές αλειφατικές κετόνες αν και είναι παρούσες ή σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης, δεν θεωρείται ότι έχουν μεγάλη σημασία στο άρωμα.

Οι σύμπλοκες κετόνες, β-δαμασκινόνη, και α, β-ιονόνες είναι παρούσες εν μέρει ως αποτέλεσμα της σύνθλιψης των σταφυλιών. Η β-δαμασκινόνη με χαρακτηριστική οσμή τριαντάφυλλου πιστεύεται ότι συμβάλλει στο άρωμα των οίνων

από ποικιλίες σταφυλιών όπως το Chardonnay, αλλά είναι πιθανώς παρούσα σε όλα τα κρασιά. Ανάλογα με τη συγκέντρωσή της, παρουσιάζει διαφορετικό αρωματικό αποτέλεσμα. Κοντά στο όριο ανίχνευσής της (50 ng/L) δίνει οσμές βάλσαμου λεμονιού, ενώ σε 100 φορές υψηλότερες συγκεντρώσεις είναι πιθανό να προσδίδει αρώματα μήλου, τριαντάφυλλου και μελιού. (Berger, 2007)

Ομοίως, α- και β-ιονόνες προσδίδουν άρωμα βιολέτας. Σε μελέτη που διεξήχθη σε 12 λευκά και 64 κόκκινα κρασιά η ποσότητα αυτών των κετονών, ιδιαίτερα των ιονονών, βρέθηκε υψηλότερη στα κόκκινα κρασιά. Και οι δύο αυτές ενώσεις είναι παρούσες σε σημαντική ποσότητα στο μπράντι (Clarke & Bakker, 2004).

Βιοσύνθεση

Οι κετόνες γενικά παράγονται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης, συμπεριλαμβανομένου και του διακετύλιου αν και το τελευταίο είναι πιο πιθανό να παράγεται μέσω της δράσης των αλλοιωτικών γαλακτικών βακτηρίων ή από τα βακτήρια που διεξάγουν τη μηλογαλακτική ζύμωση.

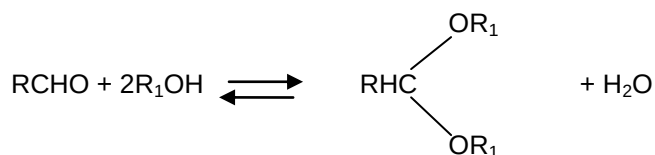
Οι κετόνες (κετονικά τερπένια) β-δαμασκινόνη, α- και β-ιονόνες, με ιδιαίτερη σημασία στο άρωμα, πιστεύεται ότι υπάρχουν στα σταφύλια ή τουλάχιστον στα γλεύκη. Αυτά τα λεγόμενα ισοπρενοειδή προκύπτουν από την ενζυματική οξειδωση και διάσπαση του β-καροτενίου (και άλλων ουσιών καροτενοειδών) κατά τη διάρκεια της σύνθλιψης των σταφυλιών. Η ποσότητά τους μπορεί επίσης να αυξηθεί ως αποτέλεσμα της παλαίωσης του κρασιού στο μπουκάλι. Η ωρίμανση σε δρύινο βαρέλι μπορεί επίσης να απελευθερώσει κάποια μικρές ποσότητες α- και β-ιονόνης (Clarke & Bakker, 2004).

2.3.4. Ακετάλες

Η ακετάλη (1,1-διαιθοξυαιθάνιο) σχηματίζεται από την αντίδραση της ακεταλδεΐδης με αιθανόλη, και θεωρείται ως ένα σημαντικό αρωματικό συστατικό. Ομοίως, οι άλλες ακετάλες σχηματίζονται από άλλες αλκοόλες και αλδεΐδες. Έχουν ανιχνευθεί σύμφωνα με τους Jackson (1994) και Ribereau-Gayón et al. (2000) 20 διαφορετικές ακετάλες που έχουν χορταρώδη-ποώδη χαρακτήρα αλλά συνεισφέρουν ελάχιστα στο αρωματικό προφίλ του κρασιού, ενώ είναι ιδιαίτερες σημαντικές στα sherry, στα οποία οι συνθήκες για το σχηματισμό τους είναι πιο ευνοϊκές (Clarke & Bakker, 2004).

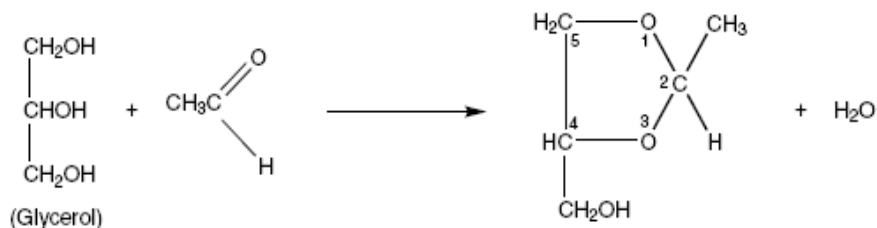
Βιοσύνθεση

Ο σχηματισμός ακετάλης είναι η αντιστρεπτή αντίδραση μεταξύ μιας αλκοόλης (ή πολυόλης) και μια αλδεΐδης, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα



Ο σχηματισμός ενισχύεται από την περίσσεια αλκοόλης και το χαμηλό pH. Όταν το R είναι CH₃, όπως στην αιθανάλη, και το R₁ είναι C₂H₅, όπως στην αιθανόλη, τότε έχουμε την πιο απλή ακετάλη, 1,1- διαιθοξυαιθάνιο, επίσης γνωστή ως διαιθυλακετάλη. Υπάρχει και το ισομερές της το 1,2- διαιθοξυαιθάνιο.

Η ακεταλδεΐδη θα αντιδράσει παρόμοια με μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας αλκοόλες όπως π.χ. η προπανόλη. Η αιθανάλη μπορεί επίσης να αντιδράσει με τη βουταν-1,2, διόλη (γλυκόλη) ή με τη γλυκερόλη σχηματίζοντας τη cis 4-υδροξυμεθυλ-2-μεθυλ 1,3-διοξαλάνη

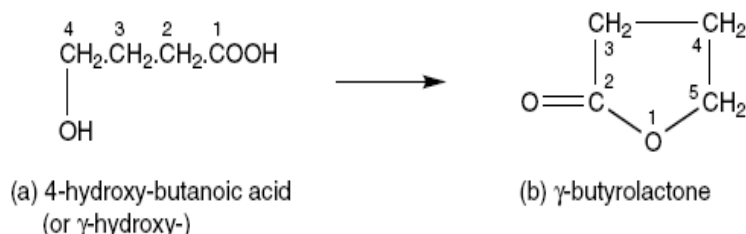


Για να λάβει όμως χώρα η αντίδραση σχηματισμού ακεταλών θα πρέπει να υπάρχουν ελεύθερες αλδεΐδες κάτι το οποίο είναι λιγότερο πιθανό στα κρασιά σε σχέση με τα sherry. (Clarke & Bakker, 2004).

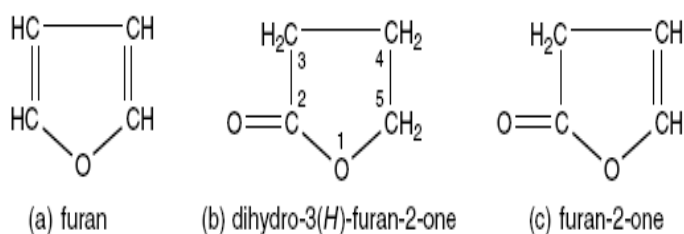
3.3.5 Φουρανόνες και λακτόνες- Ετεροκυκλικές ενώσεις

Οι λακτόνες/φουρανόνες βρίσκονται ευρέως στη φύση, ιδιαίτερα στους καρπούς των φυτών. Οι οργανικές ενώσεις που είναι γνωστές ως λακτόνες συνδέονται ιδιαίτερα με το sherry, αλλά μερικές προέρχονται και από την παλαίωση σε δρύινα βαρέλια.

Χημικά, οι λακτόνες είναι ανυδρίτες υδροξυοξέων, και προκύπτουν μετά από την απομάκρυνση ενός μορίου νερού (με εσωτερική εστεροποίηση μεταξύ καρβοξυλομάδας και υδροξυλομάδας). Οι λεγόμενες γ- και δ-λακτόνες είναι οι πιο εύκολα σχηματιζόμενες ενώσεις. Αυτές δημιουργούνται από αλειφατικά υδροξυοξέα με την ομάδα υδροξυλίου στη θέση 4 ή 5 αντίστοιχα.



Οι γ-λακτόνες μπορούν επίσης να θεωρηθούν ως παράγωγα φουρανίου επειδή περιέχουν φουρανικό δακτύλιο. Έτσι, γ-βουτυρολακτόνη τώρα αποδίδεται ως διϋδρο-3 (H) -φουραν-2-όνη. Ο όρος «3 (H)» σημαίνει ότι ένα άτομο υδρογόνου έχει μετακινηθεί από τη 2- στην 3-θέση στον δακτύλιο (ως το αποτέλεσμα του σχηματισμού καρβονυλίου) και ότι υπάρχουν δύο επιπλέον άτομα υδρογόνου στις θέσεις 4 και 5, πέραν εκείνων του απλού φουρανικού δακτυλίου (Σχήμα 3.2). Διϋδρο ενώσεις που είναι κορεσμένες γ-λακτόνες, είναι επίσης γνωστές ως τετραϋδροφουρανόνες.



Σχήμα 3.2: Φουρανόνες

Παρουσία στα κρασιά

Περίπου 20 λακτόνες έχουν ταυτοποιηθεί σε κρασιά και αρκετές έχουν πρόσφατα αναγνωρισθεί, τόσο σε σταφύλια όσο και ως προϊόντα που εκχυλίζονται από τα δρύινα βαρέλια κατά τη παλαίωση των οίνων.

Οι περισσότερες λακτόνες / φουρανόνες φαίνεται να σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης. Ορισμένες λακτόνες πιστεύεται ότι είναι παρούσες σε ορισμένα είδη των σταφυλιών, χωρίς όμως να συμβάλλουν ιδιαίτερα στο ποικιλιακό άρωμα, έτσι:

- (1) 2-βινυλο-διϋδροφουραν-2-όνη: **στο** Riesling και Μοσχάτο σταφύλι
- (2) HDMF ή φουρανεόλη: στα σταφύλια Merlot,
- (3) Sotolon ή 3-υδροξυ-4,5-διμεθυλοφουραν-2-ονη συνδέεται ιδιαίτερα με προσβεβλημένα από βοτρυτή σταφύλια

Οι λακτόνες είναι ενώσεις υψηλού σημείου ζέσης, και η διαλυτότητά τους στο νερό είναι σχετικά υψηλή με επακόλουθο τη χαμηλή πτητικότητά τους.

Μεγάλο ενδιαφέρον έχουν προκαλέσει οι λεγόμενες λακτόνες της δρυός που παρουσιάζονται σε παλαιωμένα κρασιά σε μεγάλες συγκεντρώσεις (mg / λίτρο).

Κύριος εκπρόσωπος είναι η 5-βουτυλο-4-μεθυλο-διϋδρο-3 (H) -φουρανο-2-όνη με δύο γεωμετρικά ισομερή (cis και trans) και δύο οπτικά ισομερή που το κάθε ένα δίνει διαφορετικό αρωματικό αποτέλεσμα (Clarke & Bakker,2004). Στον Πίνακα 3.4 αναφέρονται οι λακτόνες / φουρανόνες που έχουν εντοπιστεί σε κρασιά καθώς και τα αρωματικά τους χαρακτηριστικά.

Πίνακας 3.4: Οι Λακτόνες / φουρανόνες του οίνου

Ένωση		Αρωματικά χαρακτηριστικά
Διϋδρο-3 (H) - (γ-βουτυρολακτόνη, α κορεσμένη γ-λακτόνη) τετρα-υδρο-φουφαν-2-όνη		Αρωματικός, ελαφρύς, γλυκός t χαρακτήρας
Διϋδρο-5-μεθυλ-3 (H) - (γ-ισοβαλερο λακτόνη)		Ζεστή γλυκιά βοτανώδης οσμή Λιπαρή γεύση
Διϋδρο-5-βουτυλ-4-μεθυλ-3 (H) - (β-μεθυλ-γ-οκταλακτόνη) (λακτόνες δρυός)	cis (-) cis (+) trans (-) trans(-)	Βοτάνων,καρύδας Γλυκιά ,καρύδας Πικάντικη,καρύδας Δυνατή, καρύδας,δερματος,ξύλου
Διϋδρο-5-πεντυλο-3 (H) - (γ-νοναλόνη)		R. Καρύδας,γαλακτώδης S. Λιγότερο έντονη οσμή R. Βοτάνων, καρύδας S. Γαλακτώδης, καρύδας
Διϋδρο-5-εξυλ-3 (H) - (γ-δεκαλόνη)		Γλυκιά, καρύδας, φρούτων, Γάλακτος, ροδάκινου
Διϋδρο-5-βινυλο-5-μεθυλο-3 (H) -	Σε Muscat/Riesling κρασιά	
3-υδροξυ-4,5-διμεθυλ-5 (H) - (ταυτομερές με 4,5-διμεθυλοφουραν-2,3-διόνη) (Σοτολον) [NB ακόρεστη γ-λακτόνη]	Σε εμφιαλωμένα κρασιάκαι Vin Jaune (Jura)	Πικάντικη, φρυγανιάς, γλυκιά γεύση καρυδιού
4-υδροξυ,2,5διμέθυλο-2(H)φουρανόλη, (HDMF)		Φρουτώδης-καραμέλας
4-μεθοξυ, 2,5-διμεθυλ-2 (H) -	Ποικιλιακό στην Vitis lambrusa	Φρουτώδης-φράουλας

Μεταξύ άλλων ετεροκυκλικών ενώσεων, το βιτισπιρένιο φαίνεται να είναι το πιο σημαντικό. Το βιτισπιρένιο σχηματίζεται με αργό ρυθμό κατά τη διάρκεια της ζύμωσης, φθάνοντας σε συγκεντρώσεις από 20 έως 100 ppb. Τα δύο ισομερή του έχουν διαφορετικές οσμές. Το cis-ισομερές έχει μία λουλουδένια-φρουτώδη οσμή, ενώ trans-vitispirane έχει ένα βαρύ άρωμα εξωτικών φρούτων (Jackson, 2002).

Βιοσύνθεση

Αυτές οι ενώσεις μπορούν να προκύψουν σε οίνους μέσω διαφορετικών οδών. Οι απλούστερες λακτόνες, π.χ η γ-βουτυρολακτόνη (διϋδρο-3 (H) -φουρανο-2-όνη) σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης από το γ-υδροξυβουτανικό οξύ ένα ασταθές προϊόν. Το ίδιο προκύπτει από την απαμίνωση και αποκαρβοξυλίωση του ελεύθερου γλουταμικού οξέος ή των πρωτεϊνών (Clarke & Bakker 2004).

Ορισμένες λακτόνες είναι παρούσες στα σταφύλια όπως στα Riesling και Merlot. Άλλες προκύπτουν κατά τη διαδικασία της παλαίωσης κυρίως οι λακτόνες δρυός. Αυτές είναι ήδη παρούσες στα μη επεξεργασμένα ξύλα βελανιδιάς και κατά το ψήσιμο των βαρελιών αυξάνεται ιδιαίτερα η συγκέντρωση της cis-μορφής τους που είναι και η πιο επιθυμητή (Chatonnet,1999).

Το βιτισπιρένιο προκύπτει μετά από υδρόλυση του γλυκοζιτικού δεσμού της 3-υδρόξυ-7,8-διυδρο-β-ιονόλης (Belitz,2009).

3.3.6 Πτητικά οργανικά οξέα

Πρόκειται για κορεσμένα μονοκαρβονικά (λιπαρά) οξέα με 2 ως 12 άτομα άνθρακα. Τα πτητικά οργανικά οξέα συμμετέχουν σε μεγάλο βαθμό στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων διαμορφώνοντας το άρωμά τους. Το οξικό οξύ αποτελεί το σημαντικότερο πτητικό οξύ που συναντάμε στους οίνους. Έχει τη οσμή ξιδιού και συνδέεται κυρίως με άσχημες οσμές, ελαττώματα και προσβολή του οίνου από οξικά βακτήρια, συμβάλλει όμως σε μικρές συγκεντρώσεις, στη πολυπλοκότητα του αρώματος του οίνου. Τα βουτυρικό οξύ, μυρμηγκικό και προπανικό οξύ με οσμές βουτύρου, πιπериού και σόγιας αντίστοιχα, συμπληρώνουν τον αριθμό των διαφόρων οξέων που μπορεί να υπάρχουν στο κρασί, τα οποία όμως σπάνια βρίσκονται πάνω από το κατώφλι αντίληψης (Jackson, 2002). Τα βασικά οξέα του οίνου, ιδίως τρυγικό και μηλικό, είναι μη πτητικά. Αυτά μπορούν έμμεσα να παίξουν ένα ρόλο στο άρωμα κρασιού μέσω της συμμετοχής τους στη διαμόρφωση των αρωματικών τους εστέρων.

Στον πίνακα 3.5 παρατίθενται τα πτητικά οξέα που έχουν εντοπιστεί σε οίνους καθώς και τα αρωματικά τους χαρακτηριστικά (Clarke & Bakker, 2004).

Πίνακας 3.5: Τα πτητικά οξέα του οίνου

Ένωση	Αρωματικά χαρακτηριστικά
Μεθανικό (μυρμηγκικό)	Δηκτικό πανω από τα 50 ppm
Αιθανικό (οξικό)	Ξίδι
Προπανικό	Ζώου (γίδας)
Βουτανικό(Βουτυρικό)	Οξείδωσης
2-μεθυλο-προπανικό(ισο-βουτανικό)	Ευχάριστη οσμή φρούτων,μπαταρίας, τυριού
Πεντανικό(βαλερικό)	Ζώου,φρούτων
3-μεθυλ-βουτανικό	Τυριού,βοτάνων
2-μεθυλ-βουτανικό(R and S)	Τυριού Φρουτώδη-ξινή γεύση (<10 ppm)
Εξανικό(καπρονικό)	Γλυκιά
Επτανικό	Οσμή λίπους ,φρούτων
Οκτανικό(καπριλικό)	Οσμή λίπους ,ξινού τυριού
Εννεανικό	Οσμή καρυδιού
Δεκανικό(καπρινικό)	Οσμή οξείδωσης

Βιοσύνθεση

Μικρή ποσότητα οξικού οξέος παράγεται από τη διαδικασία της ζύμωσης, αλλά η μεγαλύτερη ποσότητα παράγεται λόγω οξικής ζύμωσης του οίνου από τα βακτήρια *Acetobacter* παρουσία οξυγόνου. Μπορεί να αυξηθεί η συγκέντρωσή του και κατά την παλαίωση σε βαρέλι από την υδρόλυση των ημικυτταρινών (Jackson,2009). Ομοίως, η παρουσία του προπανικού και βουτανικού οξέος οφείλεται επίσης στη δράση μικροοργανισμών. Τα ανώτερα αλειφατικά C6 οξέα (εξανικό), C8 (οκτανικό) και C10(Δεκανικό), μόλις και μετά βίας πτητικά, προκύπτουν από τη αλκοολική ζύμωση

3.3.7. Πτητικά αζωτούχα συστατικά

Στο παρακάτω πίνακα συνοψίζονται οι αμίνες που έχουν εντοπιστεί σε οίνους καθώς και τα αρωματικά τους χαρακτηριστικά. (Clarke & Bakker,2004).

Πίνακας 3.6: Τα πτητικά αζωτούχα συστατικά του οίνου

Ένωση	Αρωματικά χαρακτηριστικά
Μεθυλαμίνη	Αμμωνίας
Διμεθυλαμίνη	Αμμωνίας
Αιθυλαμίνη	Αμμωνίας
Διαιθυλαμίνη	Αμμωνίας
3- Βουτυλαμίνη	-----
2-φαινυλαιθυλαμίνη	-----

Βιοσύνθεση

Μικρές ποσότητες αμινών μπορεί να σχηματιστούν με αποκαρβοξυλίωση των ελεύθερων αμινοξέων που υπάρχουν στα γλεύκη, αν και θα χρειαστούν βακτήρια για το σκοπό αυτό (Clarke & Bakker,2004). Ο *Saccharomyces cerevisiae* μετατρέπει γενικά τις αμίνες σε αλκοόλες ενώ οι πρωτογενείς αμίνες ακετυλιώνονται από τις ζύμες σε ακεταμίδια, που αν και πτητικά δε θεωρούνται ότι έχουν επίδραση στο άρωμα του οίνου.(Τσακίρης, 1998)

3.3.8.Πυραζίνες

Οι πυραζίνες είναι κυκλικές ενώσεις που περιέχουν άζωτο και συμβάλλουν σημαντικά στην γεύση πολλών νωπών και ψημένων τροφίμων. Η εκτίμηση της σημασίας των μεθυλοπυραζινών στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του κρασιού είναι σχετικά πρόσφατη. Προσδιορίστηκαν πρώτη φορά το 1975 και στην παρουσία τους οφείλεται η χαρακτηριστική φυτική οσμή των Cabernet και Semillon (Allen & Lacey, 1999). Από τις τρεις μεθυλοπυραζίνες που έχουν προσδιοριστεί, η 2-μεθόξυ-3-ισοβούτυλο-πυραζίνη έχει χαρακτηριστική οσμή πράσινου πιπεριού και εξαιρετικά χαμηλό κατώφλι αντίληψης (Τσακίρης, 1998). Οι πυραζίνες βρίσκονται στο φλοιό των

σταφυλιών από τον οποίο εκχυλίζονται στο γλεύκος. Η περιεκτικότητά τους στις άγουρες ράγες είναι μεγαλύτερη από ότι στις ώριμες.

Η συγκέντρωσή τους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις κλιματολογικές και εδαφολογικές συνθήκες. Η απευθείας έκθεση της σταφυλής στο φως του ήλιου έχει ως αποτέλεσμα της μείωση της συγκέντρωσης της 2-μεθόξυ-3-ισοβούτυλο-πυραζίνης (Clarke & Bakker, 2004).

3.3.9 Πτητικές φαινολικές ενώσεις

Από τις πτητικές φαινόλες που υπάρχουν στον οίνο, η βινυλο-4-φαινόλη, η βινυλο-4-γουαϊακόλη, η αιθυλο-4-φαινόλη και η αιθυλο-4-γουαϊακόλη φαίνεται ότι συμμετέχουν σε ένα σύννηθες ελάττωμα του αρώματος που είναι γνωστό ως φαινολικός χαρακτήρας. Εκτός από το φαινολικό- φαρμακευτικό χαρακτήρα, αυτές οι ενώσεις χαρακτηρίζονται και από αρώματα πίσσας ή καπνού. Στο πίνακα 3.6 περιγράφονται λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με τα αρωματικά χαρακτηριστικά των φαινολικών ενώσεων (Clarke & Bakker, 2004).

Πίνακας 3.6: Οι πτητικές φαινολικές ενώσεις του οίνου

Ένωση	Αρωματικά χαρακτηριστικά
Υδρόξυ-βενζόλιο (φαινόλη)	Φαινολική, φαρμακευτική, καπνιστή
2-μεθυλο-(ο-κρεζόλη)	Βαλσαμική, φάρμακου
3-μέθυλο-(m-κρεζόλη)	Δέρματος
4-μέθυλο-(p-κρεζόλη)	Καπνού
4-βίνιλο-(4-ethenyl-)	Μπογιές (δυσάρεστη)
2-αιθύλο-	Καπνού, Φαινολική
4αιθύλο-	Ιδρώτα-κοπριάς αλόγου (δυσάρεστη)
2-μεθόξυ-(γουαϊακόλη)	Στο νερό φαινολική ,καπνού/ξύλου
2-μεθόξυ-4-βινίλο-(4-βινίλο-γουαϊακόλη)	Καπνιστού γαρύφαλλου δυνατή
2-μεθόξυ-4-αιθυλο-(αιθυλο-γουαϊακόλη)	Καπνιστού γαρύφαλλου δυνατή
2-Methoxy-4-(prop-1-enyl) (2-ισο-ευγενόλη)	Ζεστή/πικάντικου γαρυφαλλέλαιου
2,6-διμεθόξυ-(συριγγόλη)	Καπνού, Φαινολική

Βιοσύνθεση

Οι φαινόλες δεν υπάρχουν αρχικά στο μούστο και είτε σχηματίζονται στη ζύμωση είτε ελευθερώνονται κατά την παλαίωση. Δύο τύποι φαινολών θεωρούνται σημαντικοί: οι βινυλο- και αιθυλο-φαινόλες.

Οι βινιλοφαινόλες σχηματίζονται με ενζυματική αποκαρβοξυλίωση, από τη μαγιά κατά τη διάρκεια της ζύμωσης επιλεκτικά δύο κινναμωμικών οξέων, του π-κουμαρικού και του φερουλικού. Το αποτέλεσμα αυτής της αντίδρασης είναι σημαντικό στα λευκά κρασιά, όχι όμως τόσο στα ερυθρά όπου παρατηρείται αναστολή της αντίδρασης λόγω της δράσης άλλων φαινολών. Η περιεκτικότητα των σταφυλιών σε κινναμωμικό οξύ εξαρτάται από την ποικιλία και το βαθμό ωριμότητας

και η συγκέντρωση είναι υψηλότερη σε ώριμα σταφύλια που καλλιεργούνται σε ζεστά κλίματα. Είναι όμως σημαντικό να διατηρείται η περιεκτικότητα του κινναμωμικού οξέος σε όσο το δυνατόν χαμηλότερα επίπεδα (Clarke & Bakker, 2004).

Η παρουσία του αιθυλοφαινολών σχετικά σπάνια, δεν προκύπτει κατά τη διάρκεια της ζύμωσης αλλά μάλλον κατά την παλαίωση, λόγω της επίδρασης ενός συγκεκριμένου ζυμομύκητα του *Brettanomyces/Dekkera* (Licker et al, 1999) ο οποίος ελέγχεται από το θειώδη ανυδρίτη.

Η χρήση δρύινων βαρελιών, μετά από ψήσιμο, κατά τη διάρκεια της παλαίωσης είναι ο κύριος παράγοντας της παρουσίας των άλλων φαινολών που προσδιορίζονται στον οίνο κυρίως της ισοευγενόλης (σε μεγάλες ποσότητες) και των κρεζολών (σε πολύ μικρές ποσότητες) (Clarke & Bakker, 2004)

Από τα δεδομένα που έχουν παρουσιαστεί εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο βαθμός ψήσιματος (καθόλου, ελαφρύ, έντονο) επηρεάζει σημαντικά την παρουσία των διαφόρων φαινολών (Clarke & Bakker, 2004, Chatonnet, 1999).

3.3.10 Τερπένια

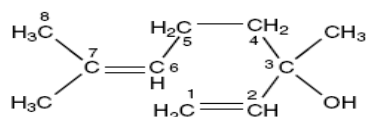
Τα τερπένια και τα παράγωγά τους (τερπενοειδή) είναι ευρέως διαδεδομένα στη φύση και απαντώνται σε διαφορετικές ποσότητες στα σταφύλια. Παραμένουν σχεδόν αναλλοίωτα μετά την αλκοολική ζύμωση και έτσι συμβάλλουν σημαντικά στο ποικιλιακό άρωμα του οίνου.

Τερπένια αποτελούνται από ένα ευρύ φάσμα ουσιών, οι οποίες έχουν θεωρηθεί ότι απορρέουν από τη βασική δομή μιας γραμμικής αλυσίδας πέντε ατόμων άνθρακα, το ισοπρένιο (C_5H_8): $CH_2 = C(CH_3)CH = CH_2$. Υπάρχουν πολλά τερπένια ευθείας αλυσίδας τα οποία έχουν μοριακό τύπο $C_{10}H_{16}$ με δύο διπλούς δεσμούς, αλλά υπάρχουν επίσης ενώσεις με κυκλική δομή (μονοκυκλικό τερπένιο). Τα κύρια τερπένια που έχουν σημαντική επίδραση στο άρωμα του κρασιού είναι τόσο οι υδρογονάνθρακες όσο και οι αλκοόλες τους, με γραμμική και μονοκυκλική δομή.

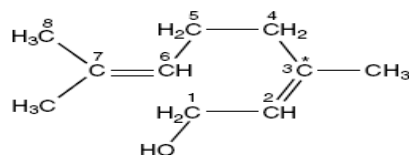
Οι δομές των πιο σημαντικών τερπενικών ενώσεων που βρίσκονται στα κρασιά, έχουν ως εξής: (Clarke & Bakker, 2004).

Ευθεία μονοτερπενική αλυσίδα

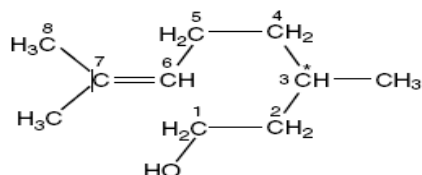
- Λιναλοολή ή 3,7-διμεθυλο-1,6-οκταδιεν-3-όλη



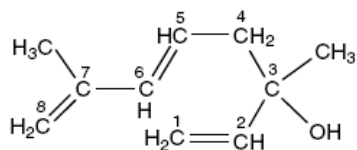
- Γερανιόλη, ή 3,7- διμεθυλο -οκτ-2-6-διεν-1-όλη



- Σιτρονεόλη, ή 3,7- διμεθυλο -οκτα-6-εν-1-όλη

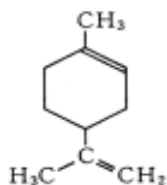


- Ho-τριενόλη, ή 3,7-διμεθυλοοκτα-1,5,7-τριεν-3-όλη

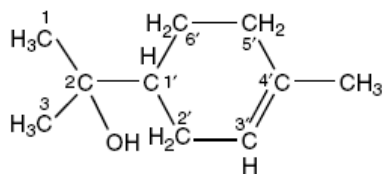


Κυκλική τερπενική αλυσίδα

- Λεμονένιο ή, 1-μεθύλ-4-(1-μεθυλαιθυλ)-κυκλοεξένιο με δυο with R(+) and S(-) εναντιομερή.

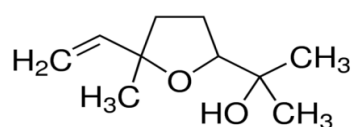


- α-τερπινεόλη



Παράγωγα τερπενίων.

- Οξύδιο της λιναλοόλης ή 2-(5-Methyl-5-vinyltetrahydro-1-furyl)-2-propanol



Τα τερπένια υπάρχουν στα σταφύλια (κυρίως στους φλοιούς) σε τρεις μορφές: οι πτητικές μορφές που είναι οι ελεύθερες μονοτερπενικές αλκοόλες ή οξείδια, ή μη πτητικές μορφές που είναι οι γλυκοζίτες των τερπενίων με σάκχαρα όπως η γλυκόζη, η αραβινόζη, και ραμνόζη και οι διόλες και τριόλες που είναι επίσης μη πτητικές και δε συνεισφέρουν στο άρωμα.

Η περιεκτικότητά τους στα σταφύλια ποικίλλει ανάλογα με τις ποικιλίες. Τα ερυθρά σταφύλια συνήθως έχουν χαμηλότερη περιεκτικότητα σε τερπένια με εξαίρεση το μαύρο Μοσχάτο που το περιεχόμενό του σε τερπένια είναι ιδιαίτερα υψηλό. (Clarke & Bakker, 2004).

Η μόλυνση των σταφυλιών από τον *B. cinerea* μειώνει και τροποποιεί το περιεχόμενο των τερπενίων τους, γεγονός που οδηγεί στην απώλεια του χαρακτήρα της ποικιλίας. Τα τερπένια επηρεάζονται ελάχιστα από την αλκοολική ζύμωση αλλά κατά την παλαίωση του κρασιού οξειδώνονται σε λιγότερο αρωματικές ενώσεις (Τσακίρης, 1998). Οι περισσότερες αλκοόλες μονοτερπενίου μετατρέπονται σε οξείδια τερπενίου που έχουν κατώφλι αντίληψης 10 φορές υψηλότερο από αυτό των προδρόμων ενώσεών τους.

Επιπλέον, μερικά τερπένια γίνονται κυκλικά και σχηματίζουν λακτόνες (π.χ. 2-βινυλο-2-μεθυλοτετραϋδροφουαν-5-όνη από το οξείδιο της λιναλοόλης). Αυτές οι μετατροπές επηρεάζουν συνήθως την οσμή ποιότητας. Άλλα τερπένια μπορεί να μετατραπούν σε κετόνες, όπως α- και β-ιονόνη, ή σπιροαιθέρες όπως το βιτισπιράνιο (Jackson, 2002).

Αρωματικά Χαρακτηριστικά

Τα τερπένια προσδίδουν έντονο και ευχάριστο χαρακτήρα αρώματος με χαρακτηριστικές οσμές λουλουδιών. Έχουν υψηλό κατώφλι αντίληψης αλλά η αθροιστική και συνεργιστική επίδραση του ενός στο άρωμα του άλλου, θα καθορίσει τελικά την πραγματική συνεισφορά τους στο ποικιλιακό άρωμα. Στο Πίνακα 3.7 περιγράφονται λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με τα αρωματικά χαρακτηριστικά και τα κατώφλια αντίληψης των τερπενίων (Clarke & Bakker, 2004).

Πίνακας 3.7: Τα τερπένια των οίνων

Ένωση	Αρωματικά χαρακτηριστικά	Κατώφλι αντίληψης (ppb)
Λιναλοόλη	Λουλουδιών-τριαντάφυλλου	50
Γερανιόλη	Λουλουδιών-τριαντάφυλλου	130
Νερόλη	Λουλουδιών-τριαντάφυλλου	400
Σιτρονεόλη	Σιτρονέλλα	18
Ηο τριενόλη	Φιλύρα	110
Α-Τερπινεόλη	Κρίνος από την Valleya Lilace	400
Οξείδιο λιναλοόλης cis – trans	Μούστου-πεύκου	7,000-65,000

Η αλήθεια είναι ότι δεν έχουν όλα τα τερπένια ευχάριστα αρώματα. Κάποια μάλιστα, όπως είναι ορισμένα σεσκιτερπένια (15 άτομα C) που παράγονται από την προσβολή του μύκητα *Penicillium roquefortii* και από είδη των *Streptomyces*, είναι ιδιαίτερα δύσοσμα (Jackson, 2002).

Βιοσύνθεση

Έχουν ανακαλυφθεί δύο ανεξάρτητες οδοί βιοσύνθεσης των τερπενίων σε διαφορετικά οργανίδια των κυττάρων στο φλοιό των ραγών. Η κλασική οδός που ονομάζεται μεβαλονική λαμβάνει χώρα στο κυτταρόπλασμα των σταφυλιών, ενώ η δεύτερη που περιγράφεται ως 1-δεσοξυ-D-ξυλουλόζη-5-φωσφορική οδός (DOXP) πραγματοποιείται στα πλαστίδια του κυττάρου (Berger, 2007).

Και στις δύο οδούς τα τελικά προϊόντα είναι δύο πρόδρομες ενώσεις με πέντε άτομα άνθρακα το πυροφωσφορικό ισοπεντενύλιο (IPP) και το πυροφωσφορικό διμεθυλαλλύλιο (DMAPP) από τα οποία συνθέτονται το ισοπρένιο, τα μονοτερπένια (10-άνθρακες), τα διτερπενοειδή (20-άνθρακες), τα καροτενοειδή (40-άνθρακες), οι χλωροφύλλες, και πλαστοκινόνες-9 (45-άνθρακες). Η σύνθεση όλων των υψηλότερων τερπενοειδών προχωρά μέσω του σχηματισμού του πυροφωσφορικού γερανυλίου (GPP), και πυροφωσφορικού φαρνεσυλίου (FPP), (Wikipedia, 2017)

3.3.11 Εστέρες

Μέχρι σήμερα έχουν ανιχνευθεί και ταυτοποιηθεί περισσότεροι από 160 εστέρες στο κρασί. Οι περισσότεροι είναι σε ίχνη και έχουν είτε χαμηλή πτητικότητα είτε ήπια οσμή. Παρ' όλα αυτά, οι πιο κοινοί βρίσκονται πάνω από το κατώφλι αντίληψης, έχουν φρουτώδες άρωμα και συμβάλλουν στο άρωμα των φρέσκων κρασιών.

Οι πιο σημαντικοί εστέρες που βρέθηκαν στο κρασί σχηματίζονται μεταξύ αιθανόλης και βραχείας αλυσίδας λιπαρών οξέων (πχ προπανικός αιθυλεστέρας, βουτανικός αιθυλεστέρας, οκτανικός αιθυλεστέρας κ.α.) μεταξύ οξικού οξέος και διάφορων ανώτερων αλκοολών (π.χ. οξικός ισοαμυλεστέρας, οξικός εξυλεστέρας κ.α.) και μεταξύ μη πτητικών οξέων και αιθανόλης (πχ κινναμωμικός αιθυλεστέρας) (Τσακίρης, 1998).

Οι εστέρες δημιουργούνται είτε με ενζυμική εστεροποίηση κατά την αλκοολική ζύμωση είτε με χημική εστεροποίηση κατά την παλαίωση των οίνων. Συμβάλλουν λοιπόν τόσο στο δευτερογενές όσο και στο τριτογενές άρωμα των οίνων. Η παραγωγή των εστέρων ευνοείται από τη χαμηλή θερμοκρασία, την απουσία στερεών αιωρημάτων κατά την αλκοολική ζύμωση και γενικά από κάθε παράγοντα

που φαίνεται να μειώνει την ταχύτητα ζύμωσης προσδιορίζοντας έτσι τις συνθήκες της σύγχρονης οινοποίησης κυρίως των λευκών κρασιών (Τσακίρης 1998). Από τα δεδομένα που υπάρχουν οι εστέρες στους λευκούς οίνους βρίσκονται σε υψηλότερη περιεκτικότητα από ότι στους ερυθρούς κάτι που συνάδει με τη χαμηλότερη θερμοκρασία οινοποίησης των λευκών κρασιών.

Στους οίνους υψηλής ποιότητας η υψηλή συγκέντρωση των εστέρων δεν είναι πάντα επιθυμητή δεδομένου ότι καλύπτουν κατά ένα μέρος τα ποικιλιακά αρώματα (Τσακίρης 1998).

Αρωματικά χαρακτηριστικά

Ανάμεσα στους πιο κοινούς εστέρες που μπορεί να εμπεριέχει ο οίνος, βρίσκεται και ο οξικός αιθυλεστέρας. Συμμετέχει στην πολυπλοκότητα του αρώματος με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ των 50 με 100 mg/l. Όταν ξεπερνά τα 150 mg/l δίνει έντονη οσμή, σαν ακετόνη, και θεωρείται ελάττωμα.

Είναι γενικά παραδεκτό ότι οι χαμηλότεροι αλειφατικοί αιθυλεστέρες δίνουν φρουτώδεις νότες διαφόρων ειδών (μπανάνα, ανανά, μήλου, αχλαδιών), ενώ οι ανώτεροι εστέρες (C_{16} - C_{18}) τείνουν να έχουν χαρακτηριστικά σαπουνιού και κεριού. Η ύπαρξη εστέρων, όπως ο εξανικός αιθυλεστέρας και ο οκτανικός αιθυλεστέρας, συχνά αποτελούν δείκτες ποιότητας για τα κόκκινα κρασιά (Jackson, 2002).

Άλλοι εστέρες, όπως ο βενζοϊκός αιθυλεστέρας, και ο ισοαμυλικός αιθυλεστέρας δείχνουν επίσης σημαντικά φρουτώδη χαρακτηριστικά. Ωστόσο, κανένας από αυτούς τους εστέρες δε φαίνεται να προσφέρει μια σειρά από άλλα φρουτώδη χαρακτηριστικά που έχουν βρεθεί σε πολλά κρασιά, όπως αυτά των μούρων, των φραγκοστάφυλων και των δαμάσκηνων.

Ο γαλακτικός αιθυλεστέρας εμφανίζεται γενικά σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις ιδιαίτερα μετά την παλαίωση από το γαλακτικό οξύ που παράχθηκε κατά τη μηλογαλακτική ζύμωση ή από τυχαία δράση βακτηρίων του γαλακτικού οξέος. Δεν θεωρείται, ωστόσο, ότι συμβάλλει πολύ στο άρωμα του κρασιού..

Ομοίως, ο ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας είναι ένας άλλος εστέρας των οίνων, του οποίου η συγκέντρωση αυξάνεται μετά την παλαίωση των οίνων και είναι εκπρόσωπος του υψηλού ποσοστού του αρώματος σε αποστάγματα οίνων (Clarke & Bakker, 2004).

Στον παρακάτω Πίνακα (3.8) αναγράφονται οι εστέρες που έχουν εντοπιστεί στο οίνο, οι συγκεντρώσεις τους, καθώς τα αρωματικά τους χαρακτηριστικά. (Clarke & Bakker, 2004).

Πίνακας 3.8 : Ταυτοποιημένοι-ποσοτικοποιημένοι εστέρες των οίνων

Ένωση	Μαx Ποσότητα σε λευκό οίνο ppm	Μαx Ποσότητα σε ερυθρό οίνο ppm	Αρωματικά χαρακτηριστικά
οξικός μεθυλεστέρας	0.11	0.15	Αιθέρια / φρουτώδης
μεθανικός αιθυλεστέρας	0,84	0,2	Πράσινη / λουλουδάτη (Ρόδινη) / φρουτώδης
οξικός αιθυλεστέρας	180	190	Αιθέρια / φρουτώδης (Συγκεντρώσεις κάτω απο 100 ppm
προπανικός αιθυλεστέρας	7,5	0,25	Γλυκιά / αιθέρια / φρουτώδης / Όπως το ρούμι
βουτανικός αιθυλεστέρας	1	0,2	Αιθέρια / φρουτώδης (Ανανά, μπανάνας)
2-μεθυλο προπανικός αιθυλεστέρας (Ισοβουτυρικός)	0,6	0,08	Φρουτώδης (μήλο Μπανάνα, ανανά) βοτανώδης
Εξανικός αιθυλεστέρας	0,6	0,13	Φρουτώδης (Ανανά, μπανάνας)
2-μεθυλο βουτανικός αιθυλεστέρας [NB enantiomers (S) and (R)]	0.02	0.08	Φρούτα / μήλο, μπανάνα
3-μεθυλο βουτανικός αιθυλεστέρας (isovalerate)	0.04	0.09	Μήλου-αιθερική-κρσάπη
Οκτανικός αιθυλεστέρας (caprylate)	5,1	6	Σαπούνι / κερί
Εννεανικός αιθυλεστέρας (pelargonate)	0.3	-	Φρουτώδης / ελαιώδης / καρδιού
Δεκανικός αιθυλεστέρας	2.50	4.0	Λιπαρή/ φρουτώδης / λουλουδάτη
Δωδεκανικός αιθυλεστέρας (laurate)	1.20	-	Λιπαρή/ φρουτώδης / λουλουδάτη
Μονο υδρόξυ προπανικός αιθυλεστέρας (Γαλακτικός)	15	17	Ήπια / αιθέρια / βουτυρική / φρουτώδης
Οξικός προπυλεστέρας	0.04	0.08	Φρουτώδης (αχλάδι)
Ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας	0.80	-	Αδύναμη, ευχάριστη
οξικός 2-μέθυλο προπυλεστέρας	0,6	0,08	Φρουτώδης
οξικός 3-μεθυλο βουτυλεστέρας	6.10	0.15	Φρουτώδης (αχλάδι, μπανάνα)
Εξανικός εξυλεστέρας	1,3	-	Πωδης οσμή / γλυκιά / φρουτώδης (Αχλάδια)
Οξικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας	5,1	-	Φρουτώδης (Βερίκοκο)/μελιού. Γεύση βουτύρου.

Βιοσύνθεση

Η πλειονότητα των εστέρων σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης, με ενζυμική εστεροποίηση που καταλύεται το ένζυμο εστεράση της οποίας η περιεκτικότητα ποικίλει ανάλογα με τα στελέχη των ζυμομυκήτων.

Ακολουθώς, ορισμένες επιπλέον αντιδράσεις μπορεί να συμβούν και μη ενζυμικά. Έτσι, στα νεαρά κρασιά οι εστέρες οξέων χαμηλού μοριακού βάρους (π.χ. οξικός αιθυλεστέρας) βρίσκονται σε περίσσεια και υδρολύονται προς αλκοόλη και οξύ, αντίδραση που ευνοείται από την υψηλή θερμοκρασία και χαμηλό pH.

Άλλοι εστέρες ανώτερων λιπαρών οξέων (π.χ. ηλεκτρικοί εστέρες) είναι παρόντες σε χαμηλά επίπεδα κι έτσι, έχουν την τάση να αυξάνουν τη συγκέντρωσή τους κατά τη διάρκεια της παλαίωσης. Τα χαμηλά επίπεδα του υπάρχοντος SO₂ και η απουσία οξυγόνου κατά τη ζύμωση ευνοούν τη σύνθεση και διατήρηση του εστερικού περιεχομένου.

Τα οξικά βακτήρια μπορούν να συνθέσουν οξικό αιθυλεστέρα, αλλά το οξικό οξύ μπορεί επίσης να αντιδράσει μη ενζυμικώς με αιθανόλη για να σχηματίσει οξικό αιθυλεστέρα (Clarke & Bakker, 2004).

3.3.12. Θειούχες ενώσεις

Διάφορες ενώσεις θείου έχουν βρεθεί σε κρασιά, από τις απλές αλκυλοθειόλες ή μερκαπτάνες ως τις πιο πολύπλοκες θειολακτόνες και τερπενοθειόλες. Οι τελευταίες έχουν ταυτοποιηθεί προσφάτως, και βρέθηκε ότι προσδίδουν έντονα αρώματα με πολύ χαμηλό κατώφλι αντίληψης (Krammer et al 1999).

Οι μερκαπτάνες ή θειόλες αποτελούν τις πιο απλές οργανικές ενώσεις του θείου που μπορεί να βρεθούν στο κρασί. Πρόκειται για θειούχα ανάλογα των αλκοολών, που στη θέση του υδροξυλίου έχουν την ομάδα SH

Οι περισσότερες οργανικές ενώσεις που περιέχουν θείο, όπως και το υδρόθειο (H₂S), βρίσκονται συνήθως σε χαμηλές συγκεντρώσεις στους οίνους. Ορισμένες από αυτές δύνανται να συμβάλλουν στην περιπλοκότητα του μπουκέτου των οίνων (Jackson, 2002). Γενικά όμως, οι ενώσεις αυτές θεωρούνται υπεύθυνες για πολλές δυσοσμίες. Το H₂S εμφανίζεται κατά τη ζύμωση, την ωρίμανση ή την παλαίωση σε φιάλη (Sea et al 1999). Σε χαμηλές συγκεντρώσεις αποτελεί μέρος του δευτερογενούς αρώματος και χαρακτηρίζει τα κρασιά που μόλις ζυμώθηκαν. Σε αυξημένες συγκεντρώσεις δίνει την οσμή κλούβιου αυγού (Jackson, 2002) ενώ η περιεκτικότητά του μειώνεται με αερισμό.

Παρά το γεγονός ότι οι περισσότερες ενώσεις θείου παράγουν άσχημες οσμές, μερικές συμβάλλουν και στο ποικιλιακό άρωμα. Η 4-μερκαπτο-4-μεθυλπενταν-2-όλη και 3-μερκαμπτοεξάν-1-όλη για παράδειγμα, παράγουν οσμές που θυμίζουν ξύσμα εσπεριδοειδών και γκρέιπφρουτ, αντίστοιχα. Και τα δυο είναι σημαντικές ενώσεις για τη διαμόρφωση του πρωτογενούς αρώματος της ποικιλίας Sauvignon Blanc (Jackson, 2002)

Αρωματικά χαρακτηριστικά ,

Απλές θειόλες όπως η αιθανοθειόλη, σε χαμηλές συγκεντρώσεις δίδουν αρώματα κρεμμυδιού και καμένου λάστιχου, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις αντίστοιχα οσμή περιπτωμάτων

Άλλες θειόλες, όπως η 2-μερκαπτοαιθανόλη, η μεθανοθειόλη και η αιθανοδιθειόλη, δίνουν οσμές καμένης γης, βρασμένου λάχανου και λάστιχου αντίστοιχα (Jackson,2002)

Οι μερκαπτάνες αιθανικός-2-θειο-αιθυλεστέρας και αιθανικός-3-θειοπροπυλεστέρας έχουν ανιχνευτεί στα κρασιά από σταφύλια Sauvignon blanc και Semillon. Είναι δε υπεύθυνες για την οσμή καμένου και ψημένου κρέατος. Λόγω της αυξημένης πτητικότητάς τους και της υψηλής δραστηριότητας του -SH παρουσία οξυγόνου, οι θειόλες οξειδώνονται εύκολα σε δισουλφίδια

Τα σουλφίδια είναι ενώσεις που περιέχουν θείο στο μόριό τους μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα. Κάποια από αυτά είναι το διμέθυλο σουλφίδιο (αρώματα από σπαράγγι, λάχανο, βρασμένο καλαμπόκι), το διαίθυλο σουλφίδιο (άρωμα σκόρδου), το διμέθυλο δισουλφίδιο (αρώματα λάχανου κρεμμυδιού), το διαίθυλο δισουλφίδιο (άσχημη μυρωδιά κρεμμυδιού). Στον παρακάτω πίνακα. αναγράφονται οι θειούχες ενώσεις που έχουν εντοπιστεί στο οίνο, οι συγκεντρώσεις τους, καθώς τα αρωματικά τους χαρακτηριστικά.(Clarke & Bakker,2004).

Πίνακας 3 10:Οι θειούχες ενώσεις του οίνου

Ένωση	Εύρος ποσότητας(ppb)	Αρωματικά χαρακτηριστικά
Υδροθείο	Μέχρι 0.3	Κλούβια αβγά
Αλκυλοθειόλες Μεθανοθειόλη (μεθυλομερκαπτάνη) 2-μερκαπτοαιθανόλη 2-μεθυλο-θειοαιθανόλη 4-μεθυλο-θειοβουτανόλη 3-μερκαπτο-3-μεθυλο-βουταν-1-όλη (3MMB) 4-μερκαπτο-4-μεθυλο-πενταν-2-όλη (4MMPROH) (1) 3-μερκαπτο-εξαν-1-ολ (3MH)	0 7 72 56. 36 Up to 128 ngL_1 (0.128 ppb) Up to 111 ngL_1 (1) Up to 1178 ngL_1	Στάσιμο νερό, Σάπιο λάχανο Καμένο καουτσούκ Κουνουπίδι Χωματινή Σούπας πράσων Λαχανώδης Εσπεριδοειδή Γκρεϊπφρουτ
Αλκυλοθειοκετόνες 4-μερκαπτο-4-μεθυλ-πενταν-2-όνη (4MMP)	Up to 40 ngL_1 in Sauvignon Blanc	Ξύλου-σκούπας
Αλκυλοθειοεστέρες Αιθανικός εστέρας της 3-μερκαπτο-εξαν-1-όλης (A3MH)	Up to 451 ngL	Ξύλου/Φρούτα του πάθους
Αλκυλοθειοαιθέρες Διμεθυλο-διμεθυλο σουλφίδιο (sulphane)	0.0 in clean wine	Κυδώνι, σπαράγγι
Άλλες μεθυλ-2-τετρα θειοφαινόνη ‘ Μεθειονικός αιθυλεστέρας Οξειδιο μεθειονυλίου Μεθειόνη, 2-3- (μεθυλοθειο) - προπαν-1-όλη	68 in clean wine 1.6 in clean wine 1.5 in clean wine 838 in clean wine	Βενζίνης Μεταλλική Μανιταριών Βρασμένου Λάχανου

Βιοσύνθεση

Το υδρόθειο παράγεται με την αναγωγή θειούχων ενώσεων που υπάρχουν στο γλεύκος ως αποτέλεσμα της θείωσης των σταφυλιών ή του γλεύκους.. Μπορεί επίσης να προέρχεται από την αποικοδόμηση πρωτεϊνών από τις ζύμες σε περιβάλλον που υπάρχει έλλειψη αφομοιώσιμου αζώτου. Η δημιουργία του υδρόθειου σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις είναι απαραίτητη για τις ζύμες, γιατί επιτρέπει την παραγωγή θειούχων ενώσεων όπως η θειαμίνη, η κυστεΐνη, η μεθειονίνη απαραίτητων στην ανάπτυξη των ζυμών.(Τσακίρης 1998)

Παρόμοιο προϊόν είναι το διμεθυλοσουλφίδιο, προϊόν δευτερεύοντος μεταβολισμού του θείου που λαμβάνεται από την κυστεΐνη. που επίσης μπορεί να παραχθεί κατά την ωρίμανση του κρασιού. συμμετέχοντας στην οσφρητική πολυπλοκότητα. Στο κρασί ανιχνεύονται και άλλες θειούχες ενώσεις μικρού σχετικά μοριακού βάρους που παράγονται είτε από τις ζύμες είτε με χημική οδό. Ένα μεγάλο μέρος τους απομακρύνεται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης μαζί με το διοξείδιο του άνθρακα. Κατά την ωρίμανση μετασχηματίζονται συμμετέχοντας στα αρώματα παλαίωσης.(Τσακίρης, 1998)

Μια άλλη κατηγορία ενώσεων είναι τα προϊόντα μεταβολισμού της κυστεΐνης, της μεθειονίνης και της ομομεθειονίνης όπως η 2-μερκαπτοαιθανόλη, από μία μεταβολική οδό που εικάζεται ότι είναι παρόμοια αυτής των ανωτέρων αλκοολών. Συνήθως η περιεκτικότητά τους δεν ξεπερνάει το κατώφλι αντίληψης και για αυτό συμμετέχουν στη γενική οσφρητική αντίληψη και πολυπλοκότητα του κρασιού δίχως να δημιουργούν οργανοληπτικά ελαττώματα. Κάποιες μερκαπτάνες, όπως η 4-μεθυλο-4-αιθυλο-πεντάν-2-όλη, η οποία έχει εξαιρετικά χαμηλό κατώφλι αντίληψης απελευθερώνονται ενζυμικά από πρόδρομες ουσίες που υπάρχουν στα σταφύλια της ποικιλίας Sauvignon blanc, συμβάλλοντας έτσι στο χαρακτηριστικό πρωτογενές άρωμα. Το γεγονός ότι το γλεύκος των σταφυλιών της άνω ποικιλίας δεν είναι τόσο αρωματικό όσο τα παραγόμενα από αυτό κρασιά, αποδίδεται στην ενζυμική επίδραση της αντίστοιχης κυστεΐνης, πρόδρομης ουσίας, κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης. Σημαντικό για τη δράση αυτή θεωρείται το στέλεχος της ζύμης που θα χρησιμοποιηθεί. .(Τσακίρης 1998)

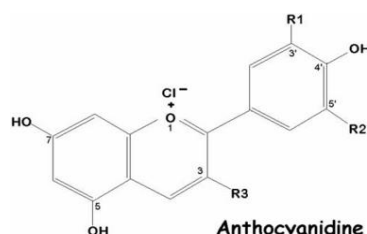
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΧΡΩΜΑ ΕΡΥΘΡΩΝ ΟΙΝΩΝ

Οι ανθοκυάνες υπάρχουν κυρίως στα σταφύλια ως γλυκοζίτες , οι οποίες σχηματίζονται από τη σύζευξη ενός φλαβονοειδούς, που ονομάζεται ανθοκυανιδίνη

(σχήμα 4.1), με γλυκόζη. Η ανθοκυανιδίνη είναι ένα υδροξυλιωμένο και μεθυλιωμένο παράγωγο του φαινιλο-2-βενζο-πυριλίου. Το σάκχαρο αυξάνει τη χημική σταθερότητα και διαλυτότητα της ανθοκυανιδίνης στο νερό. Σε κάθε ανθοκυάνη η γλυκόζη μπορεί να ενωθεί περαιτέρω με οξικό οξύ, κουμαρικό οξύ, ή καφεϊκό οξύ δημιουργώντας μεγαλύτερα μόρια. (Jackson, 1994)

Η ταξινόμηση των ανθοκυανών βασίζεται κατά κύριο λόγο στην θέση των ομάδων υδροξυλίου και μεθύλιου στο Β δακτύλιο του μορίου της ανθοκυανιδίνης. Σε αυτή τη βάση, οι ανθοκυανιδίνες σταφυλιών χωρίζονται σε πέντε κατηγορίες, ήτοι, κυανιδίνες, δελφινιδίνες, μαλβιδίνες, παιονιδίνες και πετουινιδίνες. (πίνακας 4.1)



Σχήμα 4.1: Το μόριο της ανθοκυανιδίνης

Πίνακας 4.1: Οι ανθοκυάνες των κρασιών (Τσακίρης 1998)

Ονομασία άγλυκου μέρους	R ₁	R ₂
Κυανιδίνη	-OH	-H
Παιονιδίνη	-OCH ₃	-H
Δελφινιδίνη	-OH	-OH
Πετουινιδίνη	-OCH ₃	-OH
Μαλβινιδίνη	-OCH ₃	-OCH ₃
Παράγωγα		
Μονογλυκοζίτες : Σάκχαρο κυρίως γλυκόζη ενωμένο με το -OH της θέσης 3		
Διγλυκοζίτες : Σάκχαρο κυρίως γλυκόζη ενωμένο με το -OH των θέσεων 3 και 5		
Φαινολικά οξέα: Ενωμένο με το -OH των θέσεων 4 του σακχάρου		

Η ποσότητα και η αναλογία της κάθε κατηγορίας ανθοκυανών ποικίλλουν σημαντικά και αυτό εξαρτάται από την ποικιλία και τις συνθήκες ανάπτυξης του πρέμνου. Το ποσοστό των ανθοκυανών επηρεάζει σημαντικά τόσο την απόχρωση όσο και τη σταθερότητα του χρώματος. Και οι δύο ιδιότητες επηρεάζονται άμεσα από τον αριθμό των υδροξυλίων του δακτυλίου Β της ανθοκυανιδίνης. Η κυανότητα αυξάνει με τον αριθμό των ελεύθερων υδροξυλομάδων, ενώ η ερυθρότητα αυξάνει με τις μεθυλομάδες (Jackson, 1994).

Η ευαισθησία των ανθοκυανών στην οξείδωση επηρεάζεται από την παρουσία ο-διφαινόλων (γειτονικές υδροξυ ομάδες) επί του Β δακτυλίου (Hrazdina et al., 1970). Η ομάδα ο-διφαινόλη είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη σε ενζυμική και μη ενζυμική οξείδωση. Εκτός από την λακκάση, οι περισσότερες οξειδάσες των πολυφαινόλων οξειδώνουν μόνο την ο-διφαινόλη. Δεδομένου ότι ούτε οι μαλβιδίνες ούτε οι παιονιδίνες έχουν υδροξύλιο σε όρθο- θέση αυτό τις καθιστά ανθεκτικές στην οξείδωση. Η αντοχή στην

οξειδωση επηρεάζεται επίσης από σύζευξη με σάκχαρα και με άλλες ενώσεις (Robinson et al, 1966). Καθώς η κυρίαρχη ανθοκυάνη στα περισσότερα κόκκινα σταφύλια είναι μαλβινιδίνη, η πιο ερυθρή από όλες τις ανθοκυάνες, αυτή προσδίδει συνήθως το μεγαλύτερο μέρος του χρώματος σε νεαρά κρασιά (Jackson, 1994).

Οι ανθοκυάνες επίσης ομαδοποιούνται με βάση τον αριθμό των μορίων σακχάρου ανά ανθοκυάνη. Στα περισσότερα είδη σταφυλιών παράγονται, μονο- και διγλυκοζίτες. Οι διγλυκοζίτες των ανθοκυανών φαίνεται να είναι πιο σταθεροί από ό, τι οι ομόλογοί τους μονογλυκοζίτες αλλά και πιο επιρρεπείς σε καστανώση (Robinson et al, 1966).

Κατά την αλκοολική ζύμωση, προκαλείται η αναγωγή των συστατικών του γλεύκους. Το υδρογόνο μεταφέρεται στις ανθοκυάνες από το συνένζυμο NADH_2 και προκαλεί αποχρωματισμό λόγω της αναγωγής των ανθοκυανών. Με την οξυγόνωση των νέων κρασιών, οι ανθοκυάνες ξαναπαίρνουν το χρώμα τους. Οι ανθοκυάνες που έχουν υδροξύλια σε γειτονικές θέσεις μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα με μέταλλα, με αποτέλεσμα να προκαλείται στα κρασιά θόλωμα σιδήρου. Στο κρασί πάντως υπάρχουν πολύ λίγες ανθοκυάνες με γειτονικά υδροξύλια. Οι τανίνες ενώνονται με ανθοκυάνες. Υπάρχουν δυο παράγοντες ισορροπίας αυτών των ενώσεων. Το pH και ο θειώδης ανυδρίτης. Στο νέο και το παλαιωμένο κρασί αυτές οι ενώσεις τανινών με ανθοκυάνες δεν έχουν το ίδιο χρώμα. (Τσακίρης, 1998)

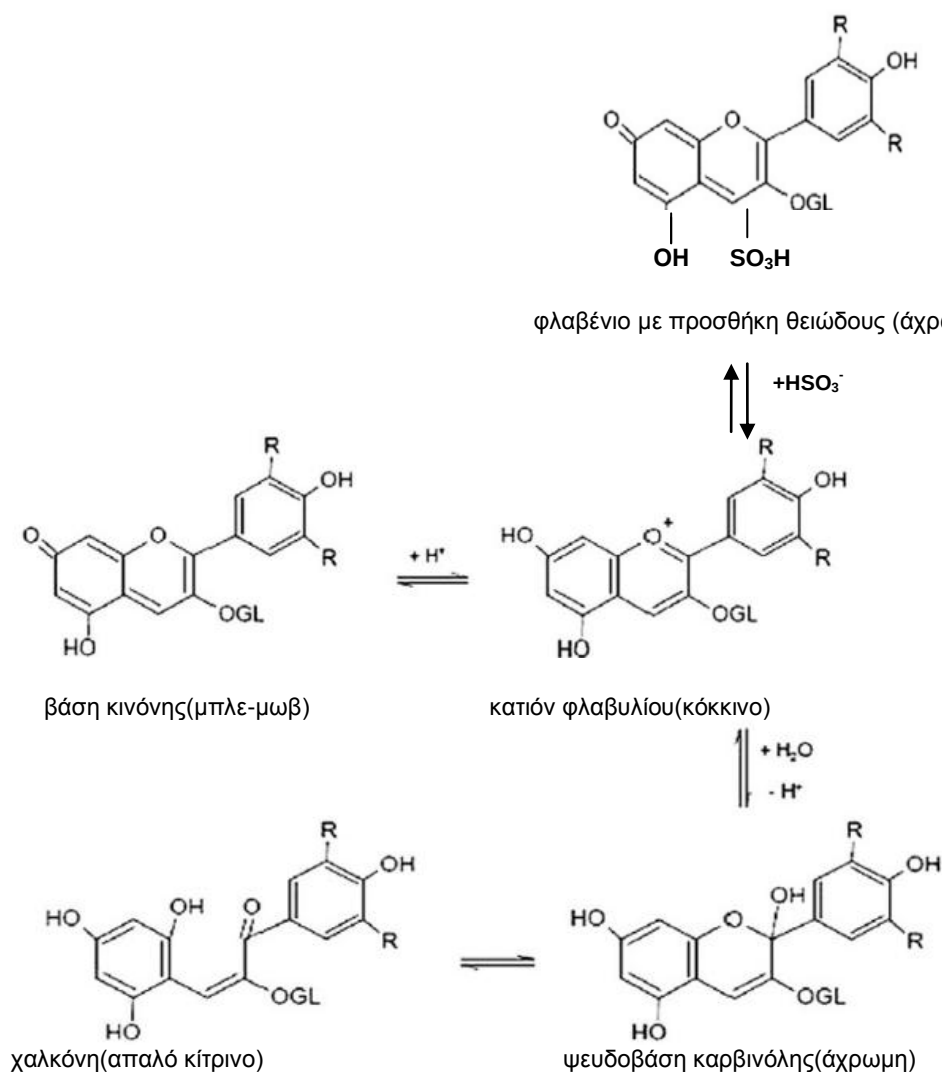
Στον καρπό της ερυθρών ποικιλιών σταφυλιού, οι ανθοκυάνες βρίσκονται με τη μορφή χαλαρών συμπλόκων είτε με τον εαυτό τους ή με άλλες ενώσεις. Τα σύμπλοκα ανθοκυανών συγκρατούνται μεταξύ τους με διαδικασίες που καλούνται αυτοσυσχέτιση και συνχρωματισμός (Somers & Verette, 1988). Και οι δύο διαδικασίες οδηγούν σε συσσωματώματα μορίων που συγκρατούνται μεταξύ τους κυρίως από υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ ανθοκυανιδινών και από υδρόφιλες έλξεις μεταξύ των γλυκοζών. Η αυτοσυσχέτιση είναι πιο σημαντική σε όξινο περιβάλλον, και ο συνχρωματισμός εμφανίζεται πιο συχνά σε υψηλότερες τιμές pH. Οι φλαβονοειδείς φαινόλες, οι υδροξυκινναμωμικοί εστέρες και οι πολυφαινόλες εμπλέκονται συχνά στα σύμπλοκα ανθοκυανών. (Somers, 1982).

Διάφοροι παράγοντες μπορεί να οδηγήσουν σε διάσπαση των συμπλόκων των ανθοκυανών. Για παράδειγμα, η θέρμανση στα σταφύλια ή το μούστο που αποσκοπεί στην μεγιστοποίηση της εκχύλισης των χρωστικών από το φλοιό, αποσταθεροποιεί τη δομή τους. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρή απώλεια του χρώματος κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης του κρασιού, ιδιαίτερα αν οι περιεχόμενες τανίνες είναι ανεπαρκείς. Επίσης η αλκοόλη αποσταθεροποιεί τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των ανθοκυανών. Κατά συνέπεια, ο μούστος που υπόκειται ζύμωση μαζί με τα στέμφυλα για λίγες μέρες μπορεί να παρουσιάσει απώλεια

χρώματος κατά τη ζύμωση. Η απώλεια κυρίως οφείλεται στην αποδόμηση των συμπλόκων, και όχι σε μείωση της απόλυτης τιμής των περιεχόμενων ανθοκυανών. (Jackson, 1994)

Στους νέους ερυθρούς οίνους οι ανθοκυάνες βρίσκονται σε μια δυναμική ισορροπία μεταξύ πέντε μεγάλων μοριακών δομών. Στη μια είναι συνδεδεμένες με το διοξείδιο του θείου και στις άλλες τέσσερις βρίσκονται σε ελεύθερες μορφές. Οι περισσότερες μορφές είναι άχρωμες εντός της περιοχής του pH των οίνων. Το χρώμα προέρχεται κατά κύριο λόγο από το μικρό ποσοστό των ανθοκυανών που βρίσκονται με τη μορφή ερυθρού κατιόντος φλαβυλίου (Σχήμα 4.2). Το ποσοστό αυτό εξαρτάται από το pH και την περιεκτικότητα του κρασιού σε ελεύθερο διοξείδιο του θείου. Το χαμηλό pH αυξάνει τη συγκέντρωση του κατιόντος φλαβυλίου, ενισχύοντας το κόκκινο χρώμα του κρασιού. Καθώς το pH αυξάνεται, η πυκνότητα χρώματος και το ποσοστό των ανθοκυανινών στην μορφή κατιόντος φλαβυλίου γρήγορα μειώνονται. Το μπλε / μωβ χρώμα των χαμηλής οξύτητας κρασιών (υψηλό pH) προέρχεται από την μικρή αύξηση του ποσοστού των ανθοκυανών σε μορφή κινόνης (σχήμα 4.2). Ωστόσο, ο πιο κοινός παράγοντας που επηρεάζει την ένταση του χρώματος δεν είναι το pH, αλλά η ποσότητα του ελεύθερου διοξειδίου του θείου. Το διοξείδιο του θείου έχει την ιδιότητα να είναι ένας αποτελεσματικός παράγοντας λεύκανσης (Jackson, 1994).

Εκτός από τις ανθοκυάνες, και φλαβονοειδείς τανίνες εκχυλίζονται από τα στέμφυλα κατά τη διάρκεια της ζύμωσης. Αυτές οι ενώσεις, κυρίως κατεχίνες και προκυανιδίνες, αρχίζουν να πολυμερίζονται με ελεύθερες ανθοκυάνες και ανθοκυανιδίνες. Μέχρι το τέλος της ζύμωσης, το 25% περίπου της ποσότητας των ανθοκυανών μπορεί να πολυμερισθεί με τανίνες. Αυτό το επίπεδο μπορεί να φτάσει έως 40% ή και περισσότερο μέσα σε περίπου 1 χρόνο (Somers, 1982). Στη συνέχεια, ο πολυμερισμός συνεχίζεται με πιο αργό ρυθμό μέχρις ότου το επίπεδο προσεγγίζει το 100% μετά από αρκετά χρόνια. Η ποικιλιακή διαφοροποίηση στην περιεκτικότητα σε τανίνες που είναι σε θέση να αντιδράσουν με ανθοκυάνες έχει προταθεί ως ένας από τους λόγους για τις διαφορές στην σταθερότητα του χρώματος μεταξύ των διαφορετικών ερυθρών οίνων (McCloskey & Yengoyan, 1981). Έλλειψη κατάλληλων τανινών φαίνεται να εμπλέκεται με τη σταθερότητα του χρώματος των οίνων ποικιλίας Μοσχοστάφυλου (Sims & Morris, 1986).



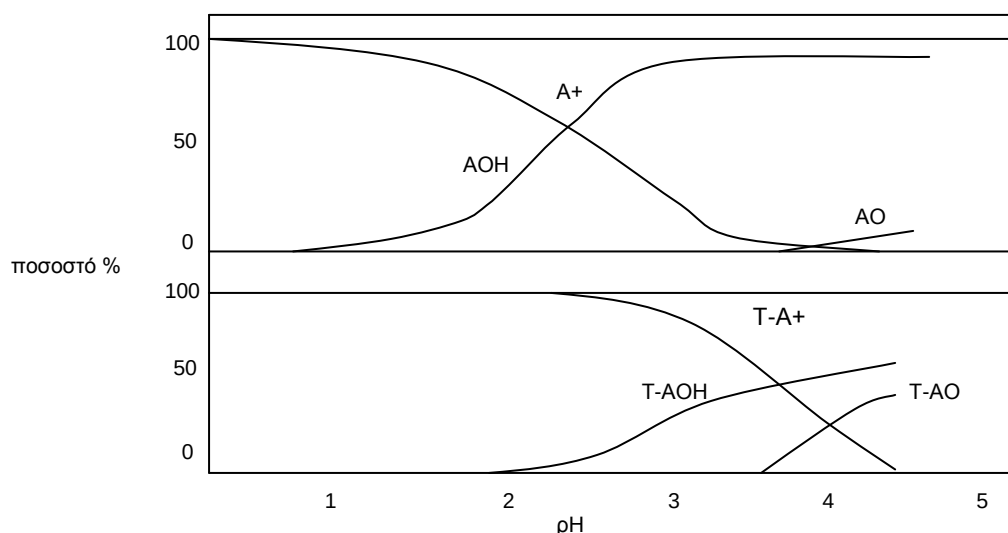
Σχήμα 4.2: Δυναμική ισορροπία των μορφών των ανθοκυανών στο κρασί. (Jackson 1994)

Ο πολυμερισμός είναι ένας σημαντικός παράγοντας για τη σταθεροποίηση του χρώματος του κρασιού προστατεύοντας το μόριο της ανθοκυανιδίνης από οξειδώσεις ή άλλες χημικές αντιδράσεις. Ο πολυμερισμός κάνει τις ανθοκυανιδίνες πιο ανθεκτικές στον αποχρωματισμό που οφείλεται στο διοξειδίου του θείου ή στο υψηλό pH. Επιπλέον, τα περισσότερα μόρια ανθοκυανίνης εμφανίζουν χρώμα όταν συνδέονται με τανίνες. Για παράδειγμα, περίπου το 60% των πολυμερισμένων ανθοκυανών είναι χρωματισμένες σε pH=3,4, ενώ μόνο το 20% του ισοδυνάμου των ελεύθερων ανθοκυανών μπορεί να είναι χρωματισμένο. Ο πολυμερισμός αυξάνει το ποσοστό τόσο του κατιόντος φλαβυλίου όσο και της βάσης κινόνης (σχήμα 4.3). Ωστόσο, ο πολυμερισμός και η οξείδωση αλλάζουν την απόχρωσή τους σε κίτρινο-καφέ (Glories, 1984). Σε συνδυασμό με την απώλεια του κόκκινου χρώματος, το κίτρινο-καφέ του φλαβυλίου και της βάσης κινόνης του πολυμερούς ανθοκυανίνης / τανίνης έχει ως αποτελέσματα το κρασί σταδιακά να αποκτήσει μια κεραμιδί απόχρωση (Jackson,1994).

Λόγω της ευαισθησίας των ελεύθερων ανθοκυανών στη μη αντιστρεπτή υποβάθμιση, είναι προτιμότερο ο πολυμερισμός να λαμβάνει χώρα νωρίς κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης του κρασιού. Αρχικά, τα μόρια της προκυανιδίνης που υπάρχουν στο κρασί, είναι μικρά και σχηματίζουν διαλυτά σύμπλοκα με τις ανθοκυάνες. Καθώς εξελίσσεται η παλαίωση οι προκυανιδίνες συζεύγνυνται σε μεγάλες συμπυκνωμένες τανίνες (Jackson,1994).

Η αντίδραση μεταξύ ανθοκυανών και των μεγάλων συμπυκνωμένων τανινών συχνά οδηγεί σε καθίζηση της χρωστικής ουσίας και απώλεια χρώματος. Ο πολυμερισμός των ανθοκυανών με προκυανιδίνη ενισχύεται παρουσία της ακεταλδεΐδης. Αυτό πιθανώς εξηγεί την ενίσχυση και την σταθεροποίηση του χρώματος που λαμβάνει χώρα σε νέους ερυθρούς οίνους με την επίδραση μικρής ποσότητας οξυγόνου πριν την εμφιάλωσή του κρασιού (Cheynier et al 1999).

Η ακεταλδεΐδη παράγεται από την αιθανόλη με τη βοήθεια ενός ισχυρού οξειδωτικού που συντίθεται κατά την οξείδωση των φαινολών. Η ακεταλδεΐδη επίσης αναστέλλει τη λευκαντική δράση του διοξειδίου του θείου διασπώντας το δεσμό του με τις ανθοκυάνες (Jackson, 1994). Η επίδραση του φωτός είναι επίσης σημαντική γιατί οδηγεί σε σχηματισμό κετονών που ενώνονται με τις ανθοκυάνες και δίνουν ενώσεις πορτοκαλί χρώματος (Τσακίρης 1998).



Σχήμα 4.3: Ισορροπία μεταξύ διαφορετικών μορφών ελεύθερων ανθοκυανών(A) και συζευγμένων ανθοκυανών(Ta-A) που εκχυλίστηκαν από το κρασί.+: ιόν ερυθρού φλαβυλίου, OH: άχρωμη ψευδοβάση καρβινόλης, O: μπλε-μωβ βάση κονόνης.

Η αιθανόλη και τα σάκχαρα ενισχύουν επίσης το χρώμα του οίνου εξαιτίας του πολυμερισμού τους με τις ανθοκυάνες. Οι ελεύθερες ανθοκυάνες μπορούν επίσης να σχηματίσουν σύμπλοκα με πεπτιδία και πολυσακχαρίτες. (Jackson.1994)

Καθώς το ερυθρό κρασί παλαιώνει, ο χρωματισμός του μεταβάλλεται εξαιτίας της αύξησης του ποσοστού των πολυμερισμένων με τανίνες ανθοκυανών. Αυτές

δίδουν ποικιλότροπα κίτρινες, κιτρινοκαφέ, κιτρινοκόκκινες, κόκκινες, και βιολετί αποχρώσεις, ανάλογα με τη χημική τους κατάσταση (Πίνακας 4.2) Επειδή τα περισσότερα πολυμερή έχουν ένα καφετί χρώμα, το κρασί παίρνει σταδιακά μια πιο κεραμιδί απόχρωση.

Πίνακας 4.2: Χρώμα και μοριακό βάρος ορισμένων φαινολικών του οίνου (Jackson Ron S.1994) A: ανθοκυάνη, P:προκυανιδίνη, T:ταννίνη, TC: συμπυκνωμένη ταννίνη, TtC: πολύ συμπυκνωμένη ταννίνη, TP: Ταννίνη ενωμένη με πολυσακχαρίτες

Όνομα	Χρώμα	Μοριακό βάρος
A ⁺	Κόκκινο	500
AOH	Άχρωμο	
AO	Βιολετί	
AHSO ₃	Άχρωμο	
P	Άχρωμο	1000-2000
T	Κίτρινο	1000-2000
T-A ⁺	Κόκκινο	
T-AOH	Άχρωμο	
T-AO	Βιολετί	
T-AHSO ₃	Άχρωμο	
TC	Κιτρινοκόκκινο	2000-3000
TtC	Κιτρινοκαφέ	3000-5000
TP	Κίτρινο	5000

Η ένταση του χρώματος μειώνεται με το πέρασμα του χρόνου. Αυτό μπορεί να προκύψει από την καταστροφή των ελεύθερων ανθοκυανών, αλλά πιθανότατα προέρχεται από τη σταδιακή διαμόρφωση και καταβύθιση των πολυμερών της χρωστικής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΟΙΝΟΥ

5.1 Γενικά

Τα φαινολικά συστατικά είναι μία μεγάλη και πολύπλοκη ομάδα ενώσεων ιδιαίτερης σημασίας για τα χαρακτηριστικά και την ποιότητα των ερυθρών, κυρίως, οίνων. Εντοπίζονται επίσης και στα λευκά κρασιά αλλά σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Οι φαινολικές ενώσεις, μπορεί να επηρεάσουν την εμφάνιση, τη γεύση, την αίσθηση στο στόμα, το άρωμα, και τις αντιμικροβιακές ιδιότητες του κρασιού. Οι αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες έχουν επίσης θετικές συνέπειες για τη σταθερότητα ενός κρασιού (Mulero et al, 2015).

Οι φαινολικές ενώσεις είναι δευτερογενείς μεταβολίτες. Διαφοροποιούνται ανάλογα με το είδος του φυτού και παράγονται σε συγκεκριμένα στάδια της ανάπτυξής τους σε συγκεκριμένους ιστούς. Θεωρείται, ότι οι δευτερογενείς μεταβολίτες δρουν ως μηχανισμοί άμυνας, ακόμα και επικοινωνίας. Για την αποφυγή

των αντίξων βιοτικών επιδράσεων και των εχθρών τους, τα φυτά εκτός από την κατάλληλη δομή έχουν αναπτύξει ένα «βιοχημικό οπλοστάσιο», καθώς δεν έχουν την ικανότητα κίνησης. Οι βιολογικές δράσεις τους είναι αλληλοπαθητικές, προσελκυστικές, αντιοξειδωτικές και προστατευτικές, εντομοαπωθητικές εντομοκτόνες και αντιμικροβιακές (Wink 1898, Αϊναλίδου 2008).

Τα σταφύλια του τύπου *Vitis* είναι σχετικά πλούσια σε φαινολικές ενώσεις σε σύγκριση με άλλα βρώσιμα φρούτα. Οι ποσότητες των φαινολικών συστατικών εξαρτώνται από την ποικιλία του σταφυλιού, ακόμη και από τις διαφορές μεταξύ των κλώνων της ίδιας ποικιλίας (Heras-Roger, et al 2000), το βαθμό άρδευσης της αμπέλου (Kennedy et al 2000), τις ασθένειες και τις μεθόδους φυτοπροστασίας (Mulero et al, 2015), τη χρονική στιγμή του τρύγου (κατάλληλο στάδιο ωριμότητας) και την τεχνική οινοποίησης. Το σταφύλι περιέχει ουσιαστικά μη φλαβονοειδείς ενώσεις στο χυμό και φλαβονοειδείς ενώσεις στο φλοιό, στα γίγαρτα και τους βόστρυχους. Εκτιμάται ότι τα γίγαρτα περιέχουν το 65% των πολυφαινολών του σταφυλιού, οι βόστρυχοι το 22%, ο φλοιός το 12% και ο χυμός μόλις 1% (Mulero et al, 2015). Ως εκ τούτου, οι συνθήκες της εκχύλισης αυτών των ενώσεων κατά την οινοποίηση, συμβάλλουν στην σύνθεση και στην ποσότητα των πολυφαινολών των κρασιών. Κατά την παραδοσιακή μέθοδο οινοποίησης, στην οποία τα στέμφυλα διαβρέχονται από το μούστο στη μεγαλύτερη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης, παρατηρείται μεγαλύτερο ποσοστό εκχύλισης των φαινολικών ενώσεων σε σχέση με νεότερες μεθόδους όπως η θερμοοινοποίηση (Jackson, 1994). Η εκχύλιση των φαινολών επηρεάζεται επίσης από το pH, το διοξείδιο του θείου, το ποσοστό αιθανόλης καθώς και τη θερμοκρασία και διάρκεια της ζύμωσης.

Εκτός από το σταφύλι, οι φαινολικές ενώσεις μπορεί να παράγονται από το μεταβολισμό του ζυμομύκητα, ή να εκχυλίζονται από το ξύλινο βαρέλι κατά την παλαίωση των οίνων (Jackson, 1994).

Οι φαινολικές ενώσεις των οίνων μπορούν να διαχωριστούν ανάλογα με τον ανθρακική τους αλυσίδα σε φλαβονοειδή και μη φλαβονοειδή φαινολικά παράγωγα.

5.2 Φαινολικά συστατικά. Χημεία και ιδιότητες

5.2.1 Μη φλαβονοειδή

Στην κατηγορία των μη φλαβονοειδών φαινολών υπάγονται μονομοριακά φαινολικά παράγωγα που βρίσκονται στο σταφύλι και στον οίνο. Κύριοι εκπρόσωποι είναι τα φαινολικά οξέα και ειδικότερα τα παράγωγα του υδροξυβενζοϊκού και του υδροξυκινναμωμικού οξέος, των οποίων ένα ή περισσότερα υδρογόνα των ανθράκων του δακτυλίου έχουν αντικατασταθεί με υδροξυλομάδες και μεθoxy-ομάδες. Επίσης σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα στιλβένια, τα παράγωγα της

βενζαλδεϋδης και κινναμαλδεϋδης και η τυροσόλη (Πίνακας 5.1). Τα μη φλαβονοειδή του σταφυλιού προέρχονται από τη φαινυλαλανίνη ενώ όσα οφείλονται στη δράση των ζυμών προκύπτουν από οξικό οξύ (Jackson,1994).

5.2.1.1 Υδροξυβενζοϊκά, υδροξυκινναμωμικά οξέα

Τα οξέα αυτά αποθηκεύονται στα κενοτόπια των κυττάρων των ραγών και εκχυλίζονται στο μούστο με την έκθλιψη. Απαντούν ως ετεροσακχαρίτες των ανθοκυανών ή ως εστέρες τρυγικού οξέος και διαφόρων αλκοολών. Κατά τη διάρκεια της παλαίωσης οι ετεροσακχαρίτες των φαινολικών οξέων υδρολύονται και τα οξέα περνούν σε ελεύθερη μορφή (Τσακίρης,1998). Στους ερυθρούς οίνους οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονται από 100 ως 200 mg/l. Τα φαινολικά οξέα εμφανίζουν αντιμικροβιακή δράση.

Τα φαινολικά οξέα είναι άχρωμα όταν βρίσκονται στο αλκοολικό διάλυμα, αλλά αποκτούν κίτρινο χρώμα όταν οξειδωθούν. Όσα έχουν δύο ομάδες –OH σε όρθο θέση, όπως το γαλλικό και το καφεϊκό, οξειδώνονται εύκολα προς κινόνες. Η αντίδραση αυτή έχει ιδιαίτερη σημασία για το καστανό θόλωμα των γλευκών και των κρασιών (Τσακίρης,1998). Δεν έχουν ιδιαίτερη γεύση ή οσμή, αλλά αποτελούν πρόδρομες ενώσεις πτητικών φαινολών που παράγονται από τη δράση κάποιων μικροοργανισμών, όπως ζύμες του γένους *Brettanomyces* (Κουράκου,1998).

Τα υδροξυβενζοϊκά οξέα που έχουν ανιχνευθεί στους οίνους είναι το γαλλικό, το συριγγικό, το π-υδροξυβενζοϊκό, το βανιλικό και το πρωκατεχινικό (πίνακας 5.1). Βρίσκονται ελεύθερα ή με τη μορφή εστέρων ή με τη μορφή γλυκοζιτών. Το γαλλικό συγκεκριμένα μπορεί να εντοπιστεί και ως εστέρας της επικατεχίνης (Κουράκου,1998).

Τα υδροξυκινναμωμικά οξέα των οίνων είναι το π-κουμαρικό, το φερουλικό και το καφεϊκό (πίνακας 5.1). Βρίσκονται ελεύθερα ή ως εστέρες του τρυγικού οξέος.

5.2.1.2 Βενζαλδεϋδες- Κινναμωμικές αλδεϋδες-Τυροσόλη

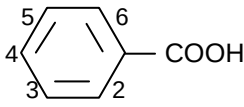
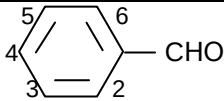
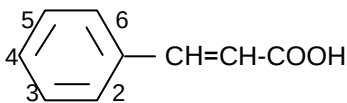
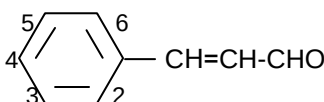
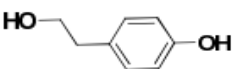
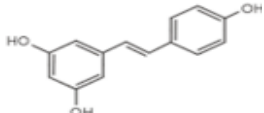
Με τη διάσπαση της λιγνίνης, η οποία παράγεται κατά το ψήσιμο στο οποίο υποβάλλεται το ξύλο που προορίζεται να χρησιμοποιηθεί στην παρασκευή δρύινων βαρελιών, προκύπτουν παράγωγα της βενζαλδεϋδης και της κινναμωμικής αλδεϋδης (Πίνακας 5.1) τα οποία τελικά εκχυλίζονται στον οίνο (Jackson, 1994).

Η τυροσόλη (Πίνακας 5.1) η οποία είναι επίσης μια μη φλαβονοειδής φαινόλη παράγεται ως προϊόν μεταβολισμού των ζυμών της αλκοολικής ζύμωσης. (Jackson,1994). Η τυροσόλη, της οποίας η συγκέντρωση παραμένει σχετικά σταθερή κατά την παλαίωση του οίνου, συνυπάρχει με άλλες μη φαινολικές αλκοόλες, όπως η τρυπτοφόλη.

5.2.1.3 Στιλβένια

Στιλβένια είναι φαινολικές ενώσεις οι οποίες περιέχουν δύο δακτυλίους βενζολίου που διαχωρίζονται από μία γέφυρα αιθανίου. Απαντώνται ευρέως σε ανώτερα φυτά και ο φυσιολογικός τους ρόλος σχετίζεται με τη δράση τους ως φυτοαλεξίνες και ως ρυθμιστές ανάπτυξης (Fereidoon Shahidi and Chi-Tang Ho 2005). Στο σταφύλι έχει εντοπιστεί τόσο στο φλοιό όσο και στα γίγαρτα το στιλβένιο ρεσβερατρόλη (πίνακας 5.1) το οποίο αποτελεί τα τελευταία χρόνια αντικείμενο σημαντικών ερευνητικών εργασιών αφού σχετίζεται με αντιοξειδωτικές διεργασίες στον ανθρώπινο οργανισμό.

Πίνακας 5.1: Μη φλαβονοειδείς ενώσεις του οίνου

Βασικός τύπος	Ονομασία φαινολών	Θέση πρόσθετων ομάδων	
		-OH	-OCH ₃
Βενζοϊκά οξέα			
Βενζοϊκό οξύ	π- υδρόξυβενζοϊκό οξύ	4	
	Βανιλλικό οξύ	4	3
	Συριγγικό οξύ	4	3,5
	Γαλλικό οξύ	3,4,5	
	Πρωκατεχινικό οξύ	3,4	
Βενζαλδεύδες			
	Βανιλίνη	4	3
	Συριγγική αλδεύδη	4	3,5
Κινναμωμικά οξέα			
	π-κουμαρικό	4	
	Φερουλικό οξύ	4	3
	Καφεϊκό οξύ	3,4	
Κινναμωμικές αλδεύδες			
	Κωνιφερυλαλδεύδη	4	3
	Σινναπαλδεύδη	4	3,5
	Τυροσόλη		
Στιλβένια			
	Ρεσβερατρόλη		

5.2.2 Φλαβονοειδή

Χημικώς τα φλαβονοειδή είναι μόρια που αποτελούνται από δύο φαινόλες που ενώνονται με ένα πυρανικό δακτύλιο. Προκύπτουν από το συνδυασμό παραγώγων που συνθέτονται από τη φαινυλαλανίνη (μέσω της οδού του σικιμικού οξέος) και το οξικό οξύ (Jackson,1994).Οι κύριοι τύποι φλαβονοειδών που περιέχονται στα σταφύλια και τους οίνους είναι οι φλαβονόλες, οι φλαβανόλες (κατεχίνες), οι ανθοκυάνες και σε μικρότερες συγκεντρώσεις οι φλαβονόνες και οι φλαβανοδιόλες 3,4(λευκοανθοκυανίνες) (Τσακίρης,1998). Οι ενώσεις αυτές υπάρχουν ελεύθερες(άγλυκα) αλλά και πολυμερισμένες με μη φλαβονοειδή , με σάκχαρα(γλυκοζίτες) και με άλλες φλαβονοειδείς ενώσεις. Βρίσκονται κυρίως στους φλοιούς και τα γίγαρτα και γι'αυτό υπό κανονικές συνθήκες εντοπίζονται στους λευκούς οίνους σε ίχνη. Στα ερυθρά κρασιά αποτελούν το 85% των ολικών φαινολικών ενώ στα λευκά λιγότερο από το 20% του ολικού φαινολικού περιεχομένου (Jackson 1994).

5.2.2.1 Φλαβονόλες

Είναι κίτρινες χρωστικές που βρίσκονται κυρίως στα κενοτόπια των ιστών των φλοιών. Ο ρόλος τους είναι προστατευτικός έναντι της υπερϊώδους ακτινοβολίας(Flint et al, 1985) με αποτέλεσμα η συγκέντρωσή τους να είναι αυξημένη στα σταφύλια που είναι άμεσα εκτεθειμένα στην ηλιακή ακτινοβολία. Στους οίνους έχουν ταυτοποιηθεί τα μόρια της κερκετίνης, της καμφερόλης, της μυρισετίνης, της ισοραμνετίνης (Πίνακας 5.2) τόσο σε ελεύθερη μορφή όσο και σε μορφή γλυκοζιτών.(Τσακίρης, 1998)

5.2.2.2 Φλαβανόνες

Οι φλαβανόνες διαφέρουν από τις φλαβονόλες κυρίως λόγω της απουσίας του δραστικού -OH στη θέση 3. Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται οι δύο σημαντικότερες. Οι φλαβανόνες είναι ελάχιστα διαδεδομένες στη φύση και τα παράγωγά τους δεν είναι συστατικά των σταφυλιών, αλλά ανήκουν στα φαινολικά συστατικά του ξύλου της δρυός. Επομένως, η παρουσία τους έχει διαπιστωθεί μόνο σε οίνους που παλαίωσαν σε δρύινα βαρέλια (Κουράκου, 1998)

5.2.2.3 Φλαβανόλες , Φλαβανοδιόλες 3,4

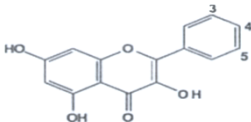
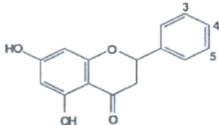
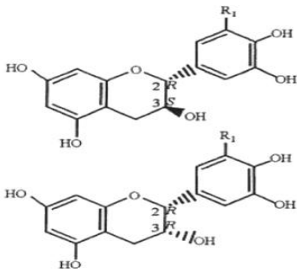
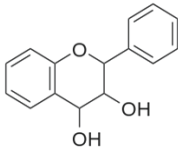
Το παραγωγό της φλαβονόλης που έχει τον κεντρικό δακτύλιο υδρογονωμένο λέγεται φλαβανόλη-3, και τα υδροξυλιωμένα παράγωγα της οποίας είναι οι κατεχίνες, με πιο διαδεδομένη την κατεχίνη.

Η κατεχίνη είναι πολύ ευοξειδωτη ουσία και όταν θερμανθεί σε όξινο περιβάλλον πολυμερίζεται προς ενώσεις με κίτρινο χρώμα, που προοδευτικά

σκουραίνουν, ανάλογα με το βαθμό πολυμερισμού και μπορεί να γίνουν καστανόμαυρες . Σε τέτοια φαινόμενα οφείλεται το καφέτισμα των οίνων και για τον λόγο αυτό η παρουσία κατεχινών στους λευκούς οίνους είναι ανεπιθύμητη (Κουράκου 1998) .Στους οίνους έχει αναφερθεί η παρουσία της κατεχίνης, της επικατεχίνης της γαλλοκατεχίνης και της γαλλοεπικατεχίνης

Οι φλαβανοδιόλες 3,4 είναι άχρωμες ενώσεις που υπάρχουν στο γίγαρτα και στους φλοιούς των σταφυλιών(Πίνακας 5.2)

Πίνακας 5.2: Φλαβονοειδείς ενώσεις του οίνου

Βασικός τύπος	Ονομασία φαινολών	Θέση πρόσθετων ομάδων	
		-OH	-OCH ₃
Φλαβονόλες			
	Καμφερόλη Κερκετίνη Μυρισετίνη Ισοραμνετίνη	4 3,4 3,4,5 4	
Φλαβανόνες			
	Ναρριγετίνη Εσπεριτίνη	4 3	4
Φλαβανόλες-3(Κατεχίνες)			
	Κατεχίνη Γαλλοκατεχίνη Επικατεχίνη Γαλλοεπικατεχίνη	R ₁ : OH R ₁ : OH	
Φλαβανοδιόλες 3,4			
	Λευκοκυανιδίνη Λευκοδελφινιδίνη Λευκομαλβινιδίνη Λευκοπετουινιδίνη	3,4 3,4,5 4 4,5	3,5 3

5.2.2.4 Τανίνες

Οι φλαβανοδιόλες 3,4 και οι κατεχίνες μπορούν να πολυμεριστούν δίνοντας τις προκυανιδίνες (Jackson,1994). Αυτές ταξινομούνται βάσει της φύσης των φλαβονοειδών μονομερών τους, των δεσμών τους, του βαθμού εστεροποίησής τους με άλλες ενώσεις, και των λειτουργικών τους ιδιοτήτων. Οι προκυανιδίνες βρίσκονται στα σταφύλια, ενώ στον οίνο αυτές πολυμερίζονται και δημιουργούν τις

συμπυκνωμένες τανίνες. Οι συμπυκνωμένες τανίνες αποτελούνται από 2 έως 12 υποομάδες προκυανιδινών.

Η ιδιαίτερα στυφή γεύση ορισμένων κρασιών οφείλεται στην παρουσία συμπυκνωμένων τανινών μοριακού βάρους 500-3000. Αυτές οι «επιθετικές» τανίνες έχουν την ιδιότητα να ενώνονται με πρωτεΐνες και να καθιζάνουν. Σ' αυτό το γεγονός στηρίζεται η χρήση ζελατίνης για το «μαλάκωμα» της γεύσης των οίνων.

Τα είδη και τα μοριακά βάρη των τανινών εξαρτώνται από την ποικιλία των σταφυλιών, τις κλιματολογικές συνθήκες και τη μέθοδο οινοποίησης. Τα ερυθρά κρασιά του προορίζονται για γρήγορη κατανάλωση περιέχουν μικρά μόνο μόρια τανινών τα οποία δεν αντέχουν στην παλαίωση. Η ύπαρξη αυτών των μορίων οφείλεται στο σύντομο χρόνο εκχύλισης που γι' αυτό τον τύπο των κρασιών αποβλέπει περισσότερο στην παραλαβή χρώματος, δηλαδή ανθοκυανών. Στα κρασιά που προορίζονται για παλαίωση, δηλαδή παράγονται με μακρόχρονη εκχύλιση, οι τανίνες προέρχονται κυρίως από τα κουκούτσια και είναι κατά μεγάλο ποσοστό μεγαλομοριακές ενώσεις. Η ικανότητα παλαίωσης, εκτός βέβαια από την ποικιλία του σταφυλιού, εξαρτάται και από την ωρίμανσή του, από την οποία καθορίζεται ο βαθμός πολυμερισμού των τανινών. Κατά την παλαίωση έχουμε σχηματισμό μεγάλων πολυμερών χάρη στην επίδραση του οξυγόνου που είναι απαραίτητο για την πραγματοποίησή της. Γίνεται λοιπόν αντιληπτή η μεγάλη σπουδαιότητα του οξυγόνου στο σχηματισμό μεγάλων μορίων τανινών κατά τη διάρκεια της παραμονής του οίνου σε ξύλινο βαρέλι. Αυτές οι μεγάλες τανίνες μπορούν να διατηρηθούν κατά τη παλαίωση και επιπλέον έχουν την ιδιότητα να μην προκαλούν στυφή αίσθηση (Τσακίρης 1998).

5.3 Δράση των φαινολικών ενώσεων στον ανθρώπινο οργανισμό

Σχεδόν όλα τα φαινολικά έχουν κοινές βιολογικές και χημικές ιδιότητες: (α) αντιοξειδωτική δράση, (β) την ικανότητα να δεσμεύουν το ενεργό οξυγόνο (γ) την ικανότητα να δεσμεύουν ηλεκτρόφιλα, (δ) την ικανότητα να αναστέλλουν τη νίτρωση, (ε) την ικανότητα να κάνουν χηλικές ενώσεις με μέταλλα, (στ) τη δυνατότητα να παράγουν υπεροξειδίο του υδρογόνου παρουσία ορισμένων μετάλλων και (ζ) την ικανότητα να ρυθμίζουν ορισμένες κυτταρικές ενζυμικές δραστηριότητες (Fereidoon Shahidi and Chi-Tang Ho 2005). Πρόσφατα τα φαινολικά, ιδιαίτερα τα φλαβονοειδή, έχουν διερευνηθεί εντατικά λόγω των πιθανών φαρμακευτικών τους δράσεων. Φαίνεται ότι οι δίκαιες πλούσιες σε φαινολικά μπορεί να προστατεύουν από

καρδιαγγειακές παθήσεις, νευροεκφυλιστικές διαταραχές και κάποιες μορφές καρκίνου (Fereidoon Shahidi and Chi-Tang Ho, 2005).

Όσον αφορά στο κρασί πολλά έχουν δημοσιευθεί σχετικά με τα οφέλη του για την υγεία τα περισσότερα από τα οποία προκύπτουν από συγκεκριμένες πολυφαινόλες. Οι ενώσεις αυτές συχνά εμφανίζουν αντιοξειδωτική δράση και κάποιες, όπως η κερκετίνη, βρέθηκε να έχει πολλές λειτουργίες, συμπεριλαμβανομένων αντιφλεγμονωδών, αντιμικροβιακών και αντικαρκινικών ιδιοτήτων. Συχνά είναι πολύπλοκες οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών των λειτουργικών ενώσεων προσφέροντας ιδιαίτερα οφέλη στη υγεία. Για παράδειγμα, μελέτες έδειξαν μια σχέση μεταξύ της κερκετίνης και της ρεσβερατρόλης στην αναστολή της παραγωγής κυτταρικού λίπους, επιδεικνύοντας έτσι μια δυναμική επίδραση κατά της παχυσαρκίας (Stockham et al, 2013).

Οι φαινολικές ενώσεις και κυρίως τα φλαβονοειδή είναι σε θέση να δρουν ως αντιοξειδωτικά μέσω ενός μηχανισμού που απομακρύνει τις ελεύθερες ρίζες και δημιουργεί χηλικές ενώσεις με μέταλλα. Ένα ευρύ φάσμα μελετών έχει δείξει ότι οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών, όπως οι ανθοκυάνες στα κόκκινα κρασιά, μπορεί να αντισταθμίσουν την αρτηριοσκλήρωση, τη στεφανιαία νόσο, ενώ δείχνουν επιλεκτική κυτταροτοξικότητα σε καρκινικά κύτταρα του μαστού (Mulero et al, 2015, Ivanova-Petropulos et al., 2015).

Άλλη έρευνα που έχει διεξαχθεί αναφέρει ότι το γαλλικό οξύ που εκχυλίζεται από τα γίγαρτα σταφυλιού, αναστέλλει το σχηματισμό αμυλοειδών ινιδίων, μία από τις πιθανές αιτίες της νόσου του Alzheimer και της νόσου του Πάρκινσον (Liu et al, 2014).

Έχει αναγνωριστεί ότι το κρασί μπορεί να έχει ευεργετικές επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία αρκεί να καταναλώνεται με μέτρο. Επιδημιολογικές μελέτες σε διαφορετικούς πληθυσμούς δείχνουν ότι τα άτομα με τη συνήθεια της μέτριας καθημερινής κατανάλωσης οίνου παρουσιάζουν μικρότερα ποσοστά θνησιμότητας, οφειλόμενης ιδιαίτερα σε καρδιαγγειακές νόσους, σε σύγκριση με απέχοντες ή με εκείνους που κάνουν υπερβολική κατανάλωση αλκοόλ. Στις μελέτες αυτές περιγράφεται ότι μόνο μια μέτρια κατανάλωση κρασιού μειώνει τους βιοχημικούς δείκτες οξειδωσης και έχει υπολιπιδεμικά, υποτασικά και αντι-αρτηριοσκληρωτικά οφέλη για την ανθρώπινη υγεία (Garaguso & Nardini, 2015).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

6.1 Σκοπός και στόχοι της μελέτης

Η εκπόνηση της παρούσας εργασίας έχει σε δύο βασικούς στόχους:

- α) Την μελέτη πέντε Ελληνικών ποικιλιών ερυθρών οίνων (Αγιωργίτικο Νεμέας, Μαυροτράγανο Σαντορίνης, Μοσχάτο Τυρνάβου, Ξινόμαυρο Νάουσας, Φωκιανό Ικαρίας) με σκοπό το χαρακτηρισμό τους και την ανάδειξη των οργανοληπτικών και ποιοτικών τους χαρακτηριστικών και
- β) Τη διαφοροποίηση αυτών των ποικιλιών βάσει του πτητικού τους προφίλ, του χρώματός τους, των ολικών και κάποιων επιλεγμένων φαινολικών ενώσεων με χρήση ενόργανης ανάλυσης και χημειομετρίας.

6.2 Δείγματα

Για τη διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν μονοποικιλιακά δείγματα κρασιών πέντε (5) Ελληνικών ερυθρών ποικιλιών από διαφορετικά οινοποιεία διαφορετικής χρονιάς οινοποίησης με στόχο τη συλλογή όσο το δυνατόν αντιπροσωπευτικότερου δείγματος.

Παρακάτω παρατίθενται χαρακτηριστικές φωτογραφίες των ποικιλιών (φωτογραφίες 1-5). Στον Πίνακα 6.1 καταγράφονται όλα τα δείγματα που συλλέχθηκαν. Συγκεκριμένα αναλύθηκαν:

Μοσχάτο Τυρνάβου: 8 δείγματα εσοδείας 2013-2015,

Αγιωργίτικα: 8 δείγματα εσοδείας 2010-2014,

Ξινόμαυρα: 8 δείγματα εσοδείας 2010-2012

Φωκιανά Ικαρίας: 6 δείγματα εσοδείας 2013-2015

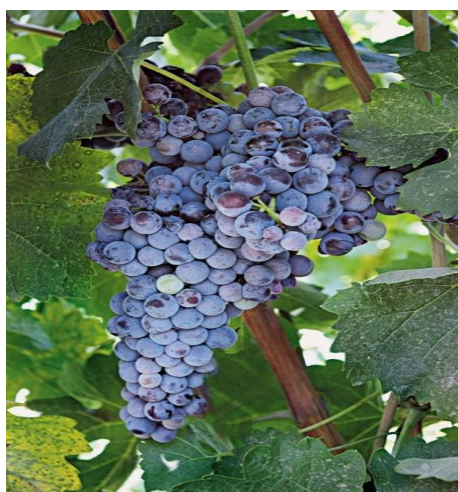
Μαυροτράγανα Σαντορίνης: 6 δείγματα εσοδείας 2011-2014



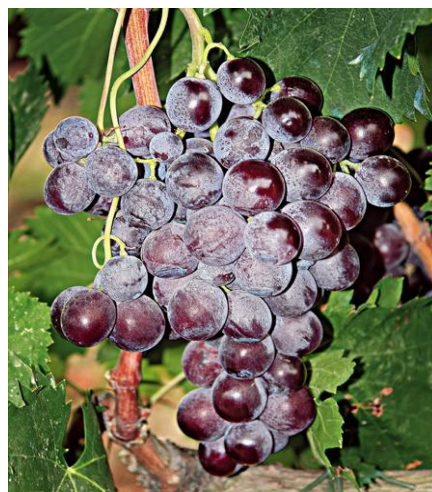
Φωτογραφία 1: Το Ξινόμαυρο



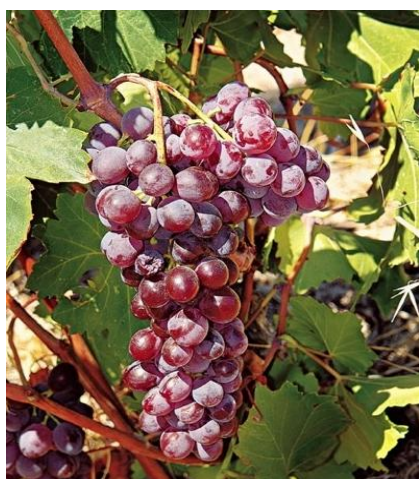
Φωτογραφία 2: Το Αγιωργίτικο



Φωτογραφία 3: Το Μαυροτράγανο



Φωτογραφία 4: Το Μοσχάτο Τυρνάβου



Φωτογραφία 5: Το Φωκιανό

Πίνακας 6.1: Τα δείγματα οίνων των πέντε Ελληνικών ποικιλιών (Μοσχάτο Τυρνάβου, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Φώκιανό, Μαυροτράγανο) που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία

Μοσχάτα	Αγιωργίτικα	Ξινόμαυρα	Φωκιανά	Μαυροτράγανα
Ευαής 2013 Οινοποιείο Λούδας 12.% vol	Νεμέα Επιλεγμένος 2010 Οινοποιία Παρπαρούση 13%vol	Ξινομαυρο reserve 2010 Οινοποιείο Μπουτάρη 13% vol	Λάγκυρος 2013 Οινοποιία Τσαντήρη 14%vol	Μαυροτράγανο 2012 Οινοποιείο Αργυρού 14,5% vol
Μοσχάτο Τυρνάβου 2014 Συνεταιρισμού Τυρνάβου 12% vol	Νεμέα reserve 2013 Οινοποιητική Σεμέλη 13%vol	Grand reserve Νάουσα 2012 Οινοποιείο Μπουτάρη 13% vol	Icarus 2013 Οινοποιία Αφιανές 13,5%vol	Μαυροτράγανο 2014 Οινοποιείο Σιγάλας 14% vol
Μοσχάτο 2014 Οινοποιείο Τσιλιλή 12,5%vol	Αγιωργίτικο 2012 Οινοποιητική Διόνυσος 12%vol	Ξινόμαυρο reserve 2010 Amyntawines 13%vol	Φωκιανό 2014 Οινοποιείο Σπανός 13,5%vol	Μαυροτράγανο 2010 Οινοποιείο Santo wines 15% vol
Μοσχάτο Τυρνάβου 2014 Οινοποιείο Μίγας 13,5% vol	Αγιωργίτικο 2014 Εμφιάλωση για τη Lidl Hellas 12%vol	Ξινόμαυρο Νάουσα 2010 για τη Μαρινόπουλος ΑΕ 12,5% vol	Icarus pythari 2013 Οινοποιία Αφιανές 14%vol	Μαυροτράγανο 2012 Οινοποιείο Χατζηδάκης 14,5% vol
Ρόδοινο 2014 Συνεταιρισμού Τυρνάβου 11,5% vol	Αγιωργίτικο 2014 Οινοποιείο Ρεπάνης 12,5% vol	Ξινόμαυρο 2011 Κτήμα Αλφα 14% vol	Icarus 2014 Οινοποιία Αφιανές 13,5%vol	Μαυροτράγανο 2013 Οινοποιείο Γαβαλάς 13,5%vol
Ευαής 2014 Οινοποιείο Λούδας 12.% vol	Αγιωργίτικο 2013 Οινοποιείο Ελληνικά Κελλάρια 12,5% vol	Ξινόμαυρο Αβερωφ 2011 Εμφιάλωση από το Κατώγι Αβέρωφ 13% vol	Φωκιανό 2015 Οινοποιείο Σπανός 13,5%vol	Μαυροτράγανο 2011 Οινοποιείο Santo wines 15% vol
Μοσχάτο Τυρνάβου 2015 Συνεταιρισμού Τυρνάβου 12% vol	Αγιωργίτικο Ανεμος 2014 Κτήμα Παλιβού 13% vol	Ξινόμαυρο Νάουσα 2011 Κτήμα VAENI 12,5% vol		
Τυρνάβου 2015 Οινοποιείο Μίγας 13,5% vol	Αγιωργίτικο 2014 Οινοποιητική Διόνυσος 12%vol	Ξινόμαυρο reserve 2011 Amyntawines 13%vol		

6.3. Αναλύσεις

6.3.1 Ταυτοποίηση πτητικών ενώσεων με μικροεκχύλιση στερεάς φάσης και Αέρια χρωματογραφία-Φασματοσκοπία μάζας (SPME/GC-MS)

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία πρωταρχικά, η συλλογή των πτητικών ενώσεων του οίνου είχε επιτευχθεί με εκχύλιση με χρήση διαλυτών , με εκχύλιση με

υπερκρίσιμους διαλύτες με δειγματοληψία του υπερκείμενου χώρου (εκχυλίσαις αέριας φάσης) και με εκχύλιση προσρόφησης στερεής φάσης (SPE) όλα σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία. Συγκεκριμένα, η SPE επέτρεπε την ανεξάρτητη ανίχνευση των ελεύθερων και δεσμευμένων αρωματικών κλασμάτων, των οίνων ανάλογα με την περίπτωση (Metafa et al 2013).

Στις αρχές του 1990 οι Pawliszyn et al ,(1992) ανέπτυξαν μια κενοτόμα τεχνική προεπεξεργασίας δειγμάτων τη μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (SPME). Αυτή η τεχνική συνδυάζει την εκχύλιση και προ-συγκέντρωση των πτητικών σε ένα μόνο βήμα και προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα (υψηλή ευαισθησία, έλλειψη οργανικών διαλυτών, ταχύτητα και σχετικά χαμηλό κόστος) σε σύγκριση με τις παραδοσιακές μεθόδους. Η ίνα που χρησιμοποιείται για την SPME είναι πυριτική, επιστρωμένη με μια στατική φάση η οποία εκτίθεται σε υδατικό ή αέριο δείγμα ως ότου επέλθει ισορροπία των προς ανάλυση ενώσεων μεταξύ του δείγματος και της ίνας. Στη συνέχεια οι προσροφημένες ενώσεις , εκροφώνται από την ίνα στον εισαγωγέα του GC-MS με τη βοήθεια υψηλής θερμοκρασίας και αναλύονται.

Η αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας (GC-MS) είναι μια αναλυτική μέθοδος που συνδυάζει τα χαρακτηριστικά της αεριοχρωματογραφίας και της φασματομετρίας μάζας για την ταυτοποίηση των ενώσεων ενός δείγματος. Οι εφαρμογές της GC-MS περιλαμβάνουν εκτός των άλλων την ανίχνευση φαρμάκων, την περιβαλλοντική ανάλυση, την ανίχνευση και τη μέτρηση των ρύπων κ.α. Η χρήση της στην ανάλυση τροφίμων και ποτών είναι ιδιαίτερως σημαντική μιας και δίνει τη δυνατότητα ανίχνευσης ενώσεων (εστέρες, λιπαρά οξέα, αλκοόλες, αλδεΐδες, τερπένια κλπ) οι οποίες βρίσκονται ακόμα και σε ίχνη.

Το GC-MS αποτελείται από δύο βασικά δομικά στοιχεία: τον αεριοχρωματογράφο και το φασματόμετρο μάζας. Ο αέριος χρωματογράφος χρησιμοποιεί μια τριχοειδή στήλη η οποία μπορεί να έχει διαφορετικές διαστάσεις (μήκος, διάμετρος, πάχος μεμβράνης) καθώς και διαφορετική στατική φάση (π.χ. 5% φαινυλοπολυσιλοξάνιο). Η διαφορά στις χημικές ιδιότητες μεταξύ διαφορετικών ενώσεων σε ένα μείγμα και η σχετική συνάφεια τους με την στατική φάση της στήλης θα οδηγήσει στο διαχωρισμό των ενώσεων καθώς το δείγμα μετακινείται κατά μήκος της στήλης. Τα μόρια συγκρατούνται από τη στήλη και στη συνέχεια εκλούνται από αυτή σε διαφορετικούς χρόνους (χρόνοι κατακράτησης) και αυτό επιτρέπει στο φασματόμετρο μάζας, να ιονίσει, να επιταχύνει, να εκτρέψει και να ανιχνεύσει ξεχωριστά τα ιονισμένα μόρια. Ο φασματογράφος μάζας το κάνει αυτό με θραύση κάθε μορίου σε ιονισμένα θραύσματα και ανίχνευση αυτών των θραυσμάτων χρησιμοποιώντας το λόγο μάζας προς φορτίο (Sparkman et al, 2011)

6.3.1.1. Εξοπλισμός

Για την πραγματοποίηση της ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε ο αέριος χρωματογράφος Agilent Technologies USA GC 7890A, ο φασματογράφος μάζας Agilent Technologies USA 5975C Inert XL MSD, η στήλη DB5 MS (semi-standard non polar) μήκους 60m, διαμέτρου 0.32mm, πάχους επίστρωσης 1μm, Agilent Technologies USA, και η ίνα Supelco USA 50/30um DB5/CAR/PDMS stableflex.

6.3.1.2. Αεροχρωματογραφικές συνθήκες

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα:

40° C για 5 min ,

αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό 5 °C/ min μέχρι τους 200° C,
αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό 10° C / min μέχρι τους 260°C

Solvent delay στα 5,2 min

Θερμοκρασία εισαγωγέα: 260°C

Θερμοκρασία γραμμής μεταφοράς 270°C

Διαμοιρασμός (split) 2:1

Φέρον αέριο He με ροή 1,5ml/min

Μάζες ανίχνευσης ανιχνευτή m/z :29-350

6.3.1.3. Αντιδραστήρια

- Χλωριούχο νάτριο 1 kg for analysis Merck Germany
- 4-μεθυλο-2-πεντανόλη 100ml for synthesis Merck Germany
- Μεθανόλη 2.5 lt for analysis Merck Germany
- Πρότυπα μίγματα αλκανίων(C₅-C₇, C₈-C₂₀)

Παραγωγή stock διαλύματος 4-μεθυλο-2-πεντανόλης: Σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml διαλύονται 20 μl 4-μεθυλο-2-πεντανόλης σε μεθανόλη μέχρι συμπλήρωσης του όγκου.

6.3.1.4. Πειραματική διαδικασία

Σε γυάλινο φιαλίδιο των 20 ml τοποθετούνται 5 ml οίνου , 1 gr χλωριούχου νατρίου, 20 μl (6,416 ppm) από το stock διάλυμα της 4-μεθυλο-2 πεντανόλης και ένα μικρό μαγνητάκι. Το χλωριούχο νάτριο προστίθεται για την αύξηση της ιονικής ισχύος του δείγματος ώστε οι οργανικές ενώσεις να γίνουν λιγότερο διαλυτές και οι συντελεστές διάχυσης από το υγρό στην αέρια φάση, να αυξηθούν. Η 4-μεθυλο-2-πεντανόλη χρησιμοποιείται ως εσωτερικό πρότυπο. Είναι μια αλκοόλη, που δεν υπάρχει στο κρασί, βάσει της οποίας γίνεται η ημιποσοτικοποίηση των πτητικών

ενώσεων που καταγράφονται και ταυτοποιούνται. Το φιαλίδιο κλείνεται με καπάκι επιστρωμένο εσωτερικά με Teflon septum και τοποθετείται σε θερμοστατιμένο υδατόλουτρο με μαγνητικό αναδευτήρα στους 40°C για 5 λεπτά ώστε να γίνει η εξισορρόπηση της θερμοκρασίας του δείγματος. Στη συνέχεια εισάγεται η σύριγγα της ίνας μέσα στο φιαλίδιο και εξάγεται η ίνα από τη σύριγγα έτσι ώστε να είναι εκτεθειμένη στη μέση περίπου του υπερκείμενου χώρου πάνω από το δείγμα. Ο χρόνος δειγματοληψίας είναι 15 λεπτά. Μετά την πάροδο των 15 λεπτών συλλέγεται η ίνα στο μεταλλικό της σωλήνα και εξάγεται από το φιαλίδιο. Άμεσα εισάγεται στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου για να γίνει η εκρόφηση των συλλεχθέντων ενώσεων. Η παραπάνω πορεία προέκυψε με σειρά δοκιμών σε ότι αφορά στους χρόνους και στις θερμοκρασίες εξισορρόπησης και δειγματοληψίας και επιλέχθηκε η βέλτιστη.

Η ταυτοποίηση των ενώσεων έγινε με τη βοήθεια βιβλιοθήκης φασμάτων (Wiley) και των RI με τη βοήθεια του πρότυπου μίγματος αλκανίων.

Η κάθε ανάλυση έγινε εις τριπλούν.

6.3.2. Αντικειμενική μέτρηση χρώματος με χρήση χρωματόμετρου Hunter Lab

Το χρώμα είναι ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά της εμφάνισης των τροφίμων και είναι συνήθως το πρώτο χαρακτηριστικό που αντιλαμβάνεται ο καταναλωτής, αποτελώντας καθοριστικό παράγοντα για την επιλογή ή την αξιολόγηση της ποιότητας των τροφίμων. Το χρώμα των τροφίμων συνδέεται άμεσα με το φως και μπορεί να περιγραφεί με τα χαρακτηριστικά της ακτινοβολίας. “Φως” είναι το αποτέλεσμα του ερεθισμού του αισθητηρίου της όρασης από ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος (ορατή ακτινοβολία 380-770 nm). Η φωτεινή ακτινοβολία που πέφτει πάνω σε ένα τρόφιμο ανακλάται, απορροφάται ή το διαπερνά. Το μήκος κύματος της ανακλώμενης ακτινοβολίας είναι εκείνο που γίνεται αντιληπτό ως χρώμα (color). Για τον υπολογισμό του χρώματος το 1976 η CIE πρότεινε σαν μια εύχρηστη εφαρμογή το σύστημα που ονομάζεται CIELAB. Είναι ένα tristimulus (τρισδιάστατο) σύστημα με άξονες τα μεγέθη L^* , a^* , b^* . Οι άξονες a^* και b^* ανταποκρίνονται στα ζεύγη κόκκινο(+a)-πράσινο(-a) και κίτρινο(+b)-μπλε(-b), δηλαδή το σύστημα εναρμονίζεται με τη θεωρία αντίληψης του χρώματος βάσει των αντιθέτων χρωμάτων. Οι άξονες a^* και b^* τέμνονται στο λεγόμενο ουδέτερο σημείο (αχρωματικό). Ο τρίτος άξονας L^* , που είναι κάθετος στο επίπεδο των a^* και b^* και μάλιστα στο ουδέτερο σημείο, είναι μέτρο της φωτεινότητας και κυμαίνεται από 0 (μαύρο) μέχρι 100 (λευκό). (Αντωνιάδης και συν., 2002)



Σχήμα 6.1: Τρισδιάστατη παρουσίαση των χρωμάτων στο σύστημα L^* , a^* , b^* .

Η αντικειμενική μέτρηση του χρώματος γίνεται με τα χρωματόμετρα. Είναι, συνήθως, όργανα απλής τεχνολογίας, φθηνά σε κόστος που λειτουργούν με τη βοήθεια σειράς φίλτρων, με τα οποία μπορούμε να επιτύχουμε την ίδια απόχρωση με το εξεταζόμενο δείγμα και να αξιολογούμε το αποτέλεσμα λαμβάνοντας υπόψη το συνδυασμό των φίλτρων που χρησιμοποιήσαμε. Τα πιο γνωστά χρωματόμετρα που χρησιμοποιούνται είναι τα Lovibond, Munsell και Hunter.

Το χρωματόμετρο Hunter το οποίο ονομάζεται και διαφορικό χρωματόμετρο, είναι ένα φωτοηλεκτρικό όργανο που μετατρέπει το αίσθημα του χρώματος σε ποσοτική μέτρηση. Το χρώμα εκφράζεται με τρεις αριθμούς, έτσι ώστε να εντάσσεται στην κατηγορία των τρισδιάστατων χρωματομετρικών μεθόδων. Το όργανο αυτό χρησιμοποιείται ευρέως στα εργαστήρια ποιοτικού ελέγχου των βιομηχανιών γιατί είναι σχετικά φθηνό, εύκολο στη χρήση και παρέχει ακριβή αποτελέσματα σε σύντομο χρόνο.

6.3.2.1 Εξοπλισμός

Για τη διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκε Hunter Lab D55L optical sensor Reston Virginia USA

6.3.2.2. Πειραματική διαδικασία

Σε ειδικά καθαρά γυάλινα τρυβλία τοποθετούνται 50 ml από το δείγμα. Το τρυβλίο τοποθετείται στο υποδοχέα του χρωματόμετρου όπου καταγράφεται το χρώμα βάση των τριών συντεταγμένων L^* , a^* , b^* . Πριν τις μετρήσεις των δειγμάτων προηγείται ρύθμιση του οργάνου με τη βοήθεια δύο πλακιδίων (μαύρο και λευκό) σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή.

6.3.3. Μέτρηση ολικού φαινολικού περιεχομένου με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu

Το κρασί περιέχει μια μεγάλη ποικιλία φαινολικών ενώσεων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός όλων των φαινολικών περιεχομένων ενώσεων είναι δύσκολος, υψηλού κόστους και απαιτεί αναλυτική επιδεξιότητα. Αν και θα ήταν πολύ ενδιαφέρον από ερευνητικής άποψης, δύσκολα θα μπορούσε να εφαρμοσθεί στην παραγωγική οινοποιητική τεχνική η οποία απαιτεί αποφάσεις σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα. Μια σφαιρική εκτίμηση της περιεκτικότητάς τους με μια τιμή εκφρασμένη ως προς μια από τις φαινολικές ενώσεις που περιέχει το κρασί, θα επέτρεπε την εκτίμηση των αμπελουργικών και οινοποιητικών τεχνικών που αφορούν την ανάπτυξη των φαινολικών ενώσεων στο σταφύλι, την εκχύλισή τους κατά την οινοποίηση και την εξέλιξη τους κατά τη διάρκεια της παλαίωσης πριν και μετά την εμφιάλωση. Μια τέτοια μέτρηση θα πρέπει να είναι εύκολη, γρήγορη, επαναλήψιμη και να εκτιμά το ολικό φαινολικό περιεχόμενο του κρασιού. Η παλιότερα χρησιμοποιούμενη ένδειξη υπερμαγγανικού καλίου έχει πάψει να χρησιμοποιείται. Σήμερα είναι σε χρήση η ένδειξη Folin-Ciocalteu και η οπτική απορρόφηση στα 280 nm (Τσακίρης, 1998)

Δείκτης Folin-Ciocalteu

Η μέθοδος Folin-Ciocalteu χρησιμοποιεί ως μέσο οξείδωσης των φαινολικών ενώσεων το αντίστοιχο αντιδραστήριο που είναι μείγμα από φωσφοβολφραμικό ($H_3PW_{12}O_{40}$) και φωσφορομολυβδενικό οξύ ($H_3PMo_{12}O_{40}$). Τα οξέα ανάγονται από τις φαινολικές ενώσεις σε ένα μείγμα κυανών οξειδίων (W_8O_{23} , Mo_8O_{23}) και η ένταση του κυανού χρώματος είναι ανάλογη της ποσότητας και του είδους φαινολικών ενώσεων που περιέχει το κρασί. Ωστόσο το χρώμα αυτό δεν είναι σταθερό και μεταβάλλεται με το χρόνο: Στα πρώτα 30 min γίνεται κυανό, ενώ στη συνέχεια

περνάει στο βαθύ κυανό. Όπως προκύπτει από τα παραπάνω για να είναι τα αποτελέσματα συγκρίσιμα, οι μετρήσεις απορρόφησης πρέπει να γίνονται στον ίδιο χρόνο για όλα τα δείγματα. Η μέτρηση της έντασης του κυανού χρώματος γίνεται με φασματοφωτόμετρα ορατού-υπεριώδους

Τα φωτόμετρα αυτού του τύπου λειτουργούν με τέτοιο τρόπο, ώστε να μετρούν την απορρόφηση ή τη διαπερατότητα του φωτός με τη βοήθεια φίλτρων, πρισμάτων ή φραγμάτων (μονοχρωμάτορες). Αυτά επιτρέπουν τη δίοδο ορισμένου μήκους κύματος και καταγράφουν αφενός το φως που διαπερνά το δείγμα και αφετέρου το φως που απορροφάται από αυτό. Η φωτεινή πηγή είναι λάμπα αλογόνου και βολφραμίου για το ορατό φως και δευτερίου για το υπεριώδες. Ο ανιχνευτής της δέσμης του φωτός μπορεί να είναι φωτοκύτταρο, φωτοδίοδος ή φωτοπολλαπλασιαστής. Τα φασματοφωτόμετρα ορατού είναι κατάλληλα για τη μέτρηση χρώματος μόνο σε διαφανή υλικά ή υγρά. (Αντωνιάδης και συν 2002). Η συγκέντρωση μιας χρωστικής ουσίας σε διάλυμα, προσδιορίζεται με βάση το νόμο των Lambert - Beer: $A = \epsilon \cdot c \cdot d$ όπου A = απορρόφηση (absorbance) ϵ = μοριακός συντελεστής απόσβεσης ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) για ορισμένο μήκος κύματος λ_{max} , (αποτελεί χαρακτηριστική σταθερά κάθε χρωστικής που εμφανίζει μέγιστη απορρόφηση σε κάποιο μ.κ.) c = συγκέντρωση σε molL^{-1} και d = το πάχος του διαλύματος σε cm. Ο νόμος αυτός ισχύει για μονοχρωματική ακτινοβολία σε διαλύματα μικρών συγκεντρώσεων και για μεγέθη μορίων που δεν σκεδάζουν το φως, εφόσον δεν υφίσταται σύζευξη της διαλυμένης ουσίας με το διαλύτη.

6.3.3.1 Εξοπλισμός

Χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο PerkinElmer μοντέλο Lambda 25 UV/VIS spectrometer. Πρόκειται για ένα φωτόμετρο διπλής δέσμης και οι μετρήσεις απορρόφησης του δείγματος γίνονται πάντα παρουσία τυφλού διαλύματος (αποσταγμένο νερό)

6.3.3.2. Αναλώσιμα

- Γαλλικό οξύ 25g (anhydrous) for synthesis. Merck Germany
- Μεθανόλη 2,5lt for analysis. Merck Germany
- Folin-Ciocalteu's phenol reagent 500ml. Merck Germany
- Ανθρακικό νάτριο 1kg anhydrous for analysis. Merck Germany

Παρασκευή μητρικού (stock) διαλύματος γαλλικού οξέος 1000ppm: Σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml διαλύεται 0,1gr γαλλικού οξέος σε μεθανόλη μέχρι συμπλήρωσης του όγκου. Αποθηκεύεται στους -18°C για να χρησιμοποιηθεί για την

παρασκευή διαλυμάτων γαλλικού οξέος διαφόρων συγκεντρώσεων από τα οποία θα προκύψουν οι καμπύλες αναφοράς.

Παρασκευή διαλύματος Na_2CO_3 20%: Σε ογκομετρική φιάλη των 500 ml διαλύονται 100 gr άνυδρου Na_2CO_3 σε αποσταγμένο νερό μέχρι συμπλήρωσης του όγκου.

6.3.3.3. Πειραματική διαδικασία

Τα δείγματα ερυθρών οίνων αραιώνονται με αποσταγμένο νερό σε αναλογία 1/10. Σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml προστίθεται 1 ml του αραιωμένου δείγματος. Στη συνέχεια γίνεται προσθήκη με 5 ml αντιδραστήριου Folin-Ciocalteu, 10 ml ανθρακικού νατρίου 20% και συμπλήρωση με απεσταγμένο νερό μέχρι τα 100 ml. Το μίγμα ομογενοποιείται, αφήνεται σε ηρεμία και μετά 30 min (οπωσδήποτε πριν περάσουν τα 45 min) μετράται η οπτική απορρόφηση (Ο.Α.), στα 725nm σε οπτική διαδρομή (πάχος κυψελίδας) 10 mm.

Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης γίνεται με τη βοήθεια πρότυπων καμπυλών αναφοράς 5-60 ppm γαλλικού οξέος και 70-200 ppm γαλλικού οξέος που παρασκευάζονται από το μητρικό διάλυμα. Κάθε δείγμα αναλύεται δύο φορές. Η περιεκτικότητα κάθε δείγματος σε ολικά φαινολικά συστατικά εκφράζεται σε mg/L γαλλικού οξέος.

6.3.4. Ποσοτικός προσδιορισμός φαινολικών συστατικών με χρήση υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC)

Ο διαχωρισμός των ενώσεων ενός δείγματος είναι αποτέλεσμα της συνδυαστικής δράσης μιας στατικής και μιας κινητής φάσης. Το δείγμα εισάγεται στη κορυφή της στήλης και με τη βοήθεια της κινητής φάσης τα συστατικά του μετακινούνται με τη μορφή ζωνών και τελικά εκλούνται το ένα μετά το άλλο. Οι αναλυόμενες ουσίες κατανέμονται μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης, με αποτέλεσμα να μετακινούνται με διαφορετικές ταχύτητες κατά μήκος της στήλης. Ένα σύστημα HPLC περιλαμβάνει:

- Φιάλες αποθήκευσης διαλυτών.
- Αντλία (σταθερής ροής ,σταθερής πίεσης).
- Μονάδα εισαγωγής δείγματος (βαλβίδα εισαγωγής δείγματος, αυτόματος δειγματολήπτης).
- Χρωματογραφική στήλη.
- Ανιχνευτή.

- Καταγραφικό.

6.3.4.1. Εξοπλισμός

Για την πραγματοποίηση της ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε το Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης Agilent μοντέλο 1100 Series με αντλία και θάλαμο ανάμιξης υψηλής πίεσης τεσσάρων καναλιών, μη αυτόματο εισαγωγή δείγματος σταθερού όγκου και ανιχνευτή UV-Vis πολλαπλού μήκους κύματος. Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν της ZORBAX τύπου Eclipse XDB - C₁₈ με μήκος 150 mm x 4,6 mm εσωτερική διάμετρο και διάμετρο σωματιδίων 5μm.

6.3.4.2. Αναλώσιμα

- Γαλλικό οξύ (anhydrous) for synthesis 25g Merck Γερμανία
- Καφεϊκό οξύ 2 gr Sigma Aldrich Γερμανία
- Συριγγικό οξύ (minimum 98%) 5g Sigma Aldrich Γερμανία
- Ρεσβερατρόλη 5g TCI Ιαπωνία
- Κερκετίνη (anhydrous) 10g Sigma Γερμανία
- Ακετονιτρίλιο 99.9% gradient grade for HPLC Sigma Aldrich Γερμανία
- Οξικό οξύ glacial anhydrous for analysis Merck Γερμανία
- Νερό HPLC
- Αιθανόλη absolute for analysis Merck Γερμανία

Παρασκευή κινητής φάσης:

Διαλύτης A: Υδατικό ρυθμιστικό διάλυμα CH₃ COOH 0.1% v/v

Διαλύτης B: : Ακετονιτρίλιο HPLC

Οι διαλύτες διηθούνται υπό κενό μέσω φίλτρου, πριν χρησιμοποιηθούν για τη χρωματογραφική ανάλυση.

Παρασκευή μητρικών διαλυμάτων (stock solution) φαινολικών ενώσεων

- Διάλυμα γαλλικού οξέος: Ζυγίζονται 100 mg ουσίας σε ζυγό ακριβείας και τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml στην οποία προστίθεται αιθανόλη μέχρι πλήρωσης του όγκου της. Η τελική συγκέντρωση του διαλύματος είναι 1000 ppm. Χρησιμοποιείται για την παρασκευή διαλυμάτων, για τις πρότυπες καμπύλες γαλλικού οξέος, συγκέντρωσης από 10-100ppm και 100-1000ppm Η ανίχνευσή του γίνεται στα 280 nm
- Διάλυμα κερκετίνης : Ζυγίζονται 100 mg ουσίας σε ζυγό ακριβείας και τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml στην οποία προστίθεται αιθανόλη μέχρι πλήρωσης του όγκου της. Η τελική

συγκέντρωση του διαλύματος είναι 1000 ppm. Χρησιμοποιείται για την παρασκευή διαλυμάτων, για την προτυπή καμπύλη κερκετίνης, συγκέντρωσης από 10-100 ppm. Η ανίχνευση της γίνεται στα 320 nm

- Διάλυμα καφεϊκού οξέος: Ζυγίζονται 10 mg ουσίας σε ζυγό ακριβείας και τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml στην οποία προστίθεται αιθανόλη μέχρι πλήρωσης του όγκου της. Η τελική συγκέντρωση του διαλύματος είναι 100ppm. Χρησιμοποιείται για την παρασκευή διαλυμάτων, για την προτυπή καμπύλη καφεϊκού οξέος, συγκέντρωσης από 0,5-30 ppm. Η ανίχνευση του γίνεται στα 320 nm
- Διάλυμα συριγγικού οξέος: Ζυγίζονται 10 mg ουσίας σε ζυγό ακριβείας και τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml στην οποία προστίθεται αιθανόλη μέχρι πλήρωσης του όγκου της. Η τελική συγκέντρωση του διαλύματος είναι 100 ppm. Χρησιμοποιείται για την παρασκευή διαλυμάτων, για την προτυπή καμπύλη συριγγικού οξέος, συγκέντρωσης από 0.5-20 ppm. Η ανίχνευσή του γίνεται στα 280 nm
- Διάλυμα ρεσβερατρόλης: Ζυγίζονται 10 mg ουσίας σε ζυγό ακριβείας και τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml στην οποία προστίθεται αιθανόλη μέχρι πλήρωσης του όγκου της. Η τελική συγκέντρωση του διαλύματος είναι 100 ppm. Χρησιμοποιείται για την παρασκευή διαλυμάτων, για την προτυπη καμπύλη ρεσβερατρόλης, συγκέντρωσης από 0,1-10 ppm. Η ανίχνευση της γίνεται στα 320 nm

Τα διαλύματα αυτά φυλάσσονται στους -20 °C απουσία φωτός

6.3.4.3. Συνθήκες ανάλυσης

Ο διαχωρισμός των φαινολικών ουσιών από τα δείγματα των οίνων γίνεται με βαθμιδωτή έκλουση η οποία διαρκεί 25 min. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στηρίχθηκε σε αυτή των Ibern-Gómez M et al (2002), με κάποιες τροποποιήσεις οι οποίες προέκυψαν μετά από σειρά δοκιμών. Το πρόγραμμα έκλουσης της ανάλυσης φαίνεται στον πίνακα 6.2

Ο όγκος του δείγματος που εισέρχεται στη στήλη ήταν 20 µL μέσω του εισαγωγέα του δείγματος ο οποίος είναι σταθερού όγκου, η ροή του διαλύτη παραμένει σταθερή και ίση με 1,0 ml/min σε όλη τη διάρκεια της ανάλυσης και η απορρόφηση των συστατικών μετρίεται σε δύο μήκη κύματος ταυτόχρονα (280 nm και 320 nm). Συγκεκριμένα τα υδροξυβενζοϊκά οξέα, οι φλαβονόλες και οι προκυανιδίνες ανιχνεύονται στα 280 nm, ενώ τα στιλβένια, τα υδρόξυκινναμωμικά οξέα και οι εστέρες τους, αναλύονται στα 320 nm.

Πίνακας 6.2: Πρόγραμμα έκλουσης.

Χρόνος (min)	CH ₃ COOH 0.1% v/v (%)	ACN(%)	Ροή (ml/min)
0.5	100.0	0.0	1.0 ml/min
2.00	98.0	2.0	1.0 ml/min
8.00	92.0	8.0	1.0 ml/min
15.00	85.0	15.0	1.0 ml/min
18.00	77.0	23.0	1.0 ml/min
25.00	50.0	50.0	1.0 ml/min

6.3.4.4 Πειραματική διαδικασία

Τα δείγματα των κρασιών αφού διηθηθούν μέσω φίλτρου (45μm) για να κατακρατηθεί οποιαδήποτε στερεή ουσία, ώστε να μη δημιουργηθεί πρόβλημα στη στήλη, εγχύονται στον εισαγωγέα του υγρού χρωματογράφου.

Ο ταυτοποίηση των φαινολικών ουσιών γίνεται βάσει του χρόνου κατακράτησης (Retention time) και του φάσματος απορρόφησης των προτύπων ουσιών

Για το ποσοτικό προσδιορισμό χρησιμοποιούνται οι καμπύλες αναφοράς των προτύπων ουσιών για χαμηλές και για υψηλές συγκεντρώσεις, μέσω των οποίων προσδιορίζεται η συγκέντρωση τους στα δείγματα.

6.3.4 Στατιστική ανάλυση

6.3.4.1 . Ανάλυση διακύμανσης (ANOVA)

Το μοντέλο που χρησιμοποιείται για την ανάλυση διακύμανσης είναι το απλό μοντέλο με την επίδραση μιας μόνο μεταβλητής

$$y_{ij} = \mu + \tau_i + \varepsilon_{ij}, \begin{cases} i = 1, \dots, \alpha \\ j = 1, \dots, n \end{cases}$$

όπου:

μ : ο συνολικός μέσος του μοντέλου (σταθερό)

τ_i : το πόσο επιδρά το i επίπεδο στο μοντέλο, όπου $i=1, 2, \dots, \alpha$. για τις επιδράσεις των επιπέδων ισχύει: $\sum_{i=1}^{\alpha} \tau_i = 0$

ε_{ij} : τα σφάλματα τα οποία είναι ανεξάρτητα και ακολουθούν κανονική κατανομή με μέση τιμή 0 και διακύμανση σ^2 σταθερή αλλά άγνωστη $N(0, \sigma^2)$.

Έτσι προχωρούμε στον έλεγχο: $H_0: \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_{\alpha}$, $H_1: \tau_i \neq 0$ (για τουλάχιστον ένα i).

Η συνάρτηση F_0 του παραπάνω ελέγχου ακολουθεί την κατανομή:

$F_{a, a-1, N-a}$

- Αν F_0 είναι μεγάλος αριθμός, τότε τα t_i στατιστικά διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους.
- Αν F_0 είναι μικρός αριθμός, τότε τα t_i στατιστικά δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους.

6.3.4.2. Πολυμεταβλητής Ανάλυσης Διακύμανσης (MANOVA)

Η τεχνική της Πολυμεταβλητής Ανάλυσης της Διακύμανσης (Multivariate ANalysis Of VAriance-MANOVA) χρησιμοποιείται για τη μελέτη της επίδρασης δύο ή περισσότερων κατηγορικών μεταβλητών, σε ένα πλήθος ποσοτικών μεταβλητών. Οι κατηγορικές νοούνται ως ανεξάρτητες μεταβλητές και οι ποσοτικές ως εξαρτημένες. Στην πραγματικότητα η ανάλυση της MANOVA αποτελεί προέκταση της απλής ανάλυσης της διακύμανσης (ANOVA). Η MANOVA ελέγχει τις διαφορές μεταξύ των διανυσμάτων των μέσων όρων, δηλαδή ταυτόχρονα όλων των εξαρτημένων μεταβλητών σε όλα τα επίπεδα των παραγόντων, χρησιμοποιώντας ως βάση τη μήτρα διακυμάνσεων-συνδιακυμάνσεων. Σκοπός της MANOVA είναι να προσδιορίσει αν κάποιες μεταβλητές απόκρισης (εξαρτημένες) μπορούν να επηρεαστούν από το χειρισμό επιλεγμένων ανεξάρτητων μεταβλητών και η ενέργεια αυτή στοχεύει στην ανεύρεση και στατιστική τεκμηρίωση της δράσης των κύριων παραγόντων και των αλληλεπιδράσεών τους και του μεγέθους της σημαντικότητας και της έντασης της σχέσης μεταξύ των εξαρτημένων μεταβλητών. Αν ο έλεγχος F της MANOVA είναι στατιστικά σημαντικός, συμπεραίνουμε ότι κάποιες από τις ανεξάρτητες μεταβλητές ασκούν πραγματικά επίδραση σε κάποιες από τις εξαρτημένες.

Σε γενικές γραμμές η μέθοδος ακολουθεί τα εξής βήματα υπολογισμών:

1. Δημιουργεί μία νέα εξαρτημένη μεταβλητή, τη χαρακτηριζόμενη κανονιστική μεταβλητή (canonical variable) η οποία συντίθεται από το γραμμικό συνδυασμό όλων των εξαρτημένων με τέτοιο τρόπο ώστε να μεγιστοποιεί τη διαφορά απόκρισης αυτής μεταξύ των ομάδων (κατηγοριών) των ανεξάρτητων μεταβλητών, στη συνέχεια μια δεύτερη κανονιστική μεταβλητή λιγότερη σημαντική κοκ.
2. Ελέγχει αν η νέα μεταβλητή διαφέρει στατιστικά σημαντικά μεταξύ των ανεξάρτητων ομάδων.

6.3.4.3 Γραμμική Διαχωριστική Ανάλυση LDA

Η Γραμμική Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA), είναι απλά μια επέκταση της MANOVA και επιτρέπει να καθοριστούν όχι μόνο οι μεταβλητές οι οποίες δίνουν καλύτερες διακρίσεις ομάδων, αλλά ποιες ομάδες είναι διαφορετικές και ποιες όχι. Η LDA χρησιμοποιεί διακριτές συναρτήσεις για να καθορίσει ποια ομάδα θα αντιστοιχίσει σε κάθε ένα από τα στοιχεία των δεδομένων. Αυτό γίνεται με χρήση μιας τεχνικής ενδοεπικύρωσης, όπου οι διαχωριστικές συναρτήσεις υπολογίζονται αποκλείοντας μια παρατήρηση (παραμέτρο-μεταβλητή) από το σύνολο των δεδομένων και στη συνέχεια χρησιμοποιεί τις συναρτήσεις αυτές για να κατατάξει τη παράμετρο αυτή σε μια ομάδα. Αυτό επαναλαμβάνεται με κάθε μια από τις παραμέτρους-μεταβλητές των δεδομένων και καταγράφονται ποιες κατατάξεις έγιναν σωστά και ποιες λάθος. Όταν ολοκληρωθεί η ανάλυση, επιστρέφει το ποσοστό της ορθής κατάταξης-ταξινόμησης των δειγμάτων για κάθε ομάδα. Το μαθηματικό μοντέλο στο οποίο βασίζεται η στατιστική ανάλυση LDA σε n -επιλεγμένες μεταβλητές αποτελείται από γραμμικές διαχωριστικές συναρτήσεις της μορφής:

$$Fi = (ci1v1 + ci2v2 + \dots cinvn)$$

όπου $v1 \dots vn$ είναι οι τιμές κάθε μιας μεταβλητής που εξετάστηκε και $ci1, ci2, \dots cin$ είναι οι συντελεστές συσχέτισης της διαφοροποίησης που επιτυγχάνεται, από τις παραπάνω μεταβλητές. Για τον υπολογισμό των συντελεστών-φορτίσεων στις διαχωριστικές συναρτήσεις χρησιμοποιήθηκαν οι συντελεστές Fisher, ενώ ο υπολογισμός των πιθανοτήτων σωστής κατάταξης έγινε με βάση το μέγεθος των ομάδων, εφόσον ο αριθμός των δειγμάτων από κάθε περιοχή δεν ήταν ο ίδιος. Επιπλέον, για τον έλεγχο της ομοιογένειας των διακυμάνσεων χρησιμοποιήθηκε ο στατιστικός έλεγχος M του Box, (Box's M) βασική προϋπόθεση για να έχουμε αξιόπιστα αποτελέσματα κυρίως στην περίπτωση που τα δείγματα είναι άνισα (ο αριθμός των δειγμάτων από κάθε περιοχή δεν ήταν ο ίδιος) (Field, 2009). Το SPSS δίνει το κριτήριο Box's M για τον έλεγχο της πολυπαραμετρικής ομοιογένειας. Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για τη στατιστική ανάλυση των δεδομένων ήταν το SPSS, v.22.0 (IBM, New York, 2013).

Για την επικύρωση των αποτελεσμάτων και του ορθού διαχωρισμού, χρησιμοποιείται η U -μέθοδος ή μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, (με βάση την ορολογία της στατιστικής από το Ελληνικό Στατιστικό Ινστιτούτο, ΕΣΙ). Η μέθοδος αυτή, συχνά αναφέρεται και ως διασταυρούμενη επικύρωση (cross validation) και συνίσταται στην ταξινόμηση της κάθε παρατήρησης σε μία ομάδα με βάση τη συνάρτηση διάκρισης, η οποία δημιουργείται από όλες τις υπόλοιπες παρατηρήσεις. Η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης είναι περισσότερο «απαισιόδοξη» μέθοδος εκτίμησης ορθής

κατάταξης (Field, 2009), εξαιτίας του γεγονότος ότι υπολογίζει τα ποσοστά αποκλείοντας σε κάθε επανάληψη μία παρατήρηση. Δημιουργεί έτσι μία διαχωριστική συνάρτηση και στη συνέχεια με βάση τον διαχωρισμό που δημιουργήθηκε, κατατάσσει την παρατήρηση που αποκλείστηκε. Αυτό γίνεται για όλες τις παρατηρήσεις του δείγματος οδηγώντας έτσι σε πιο αξιόπιστο διαχωρισμό.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

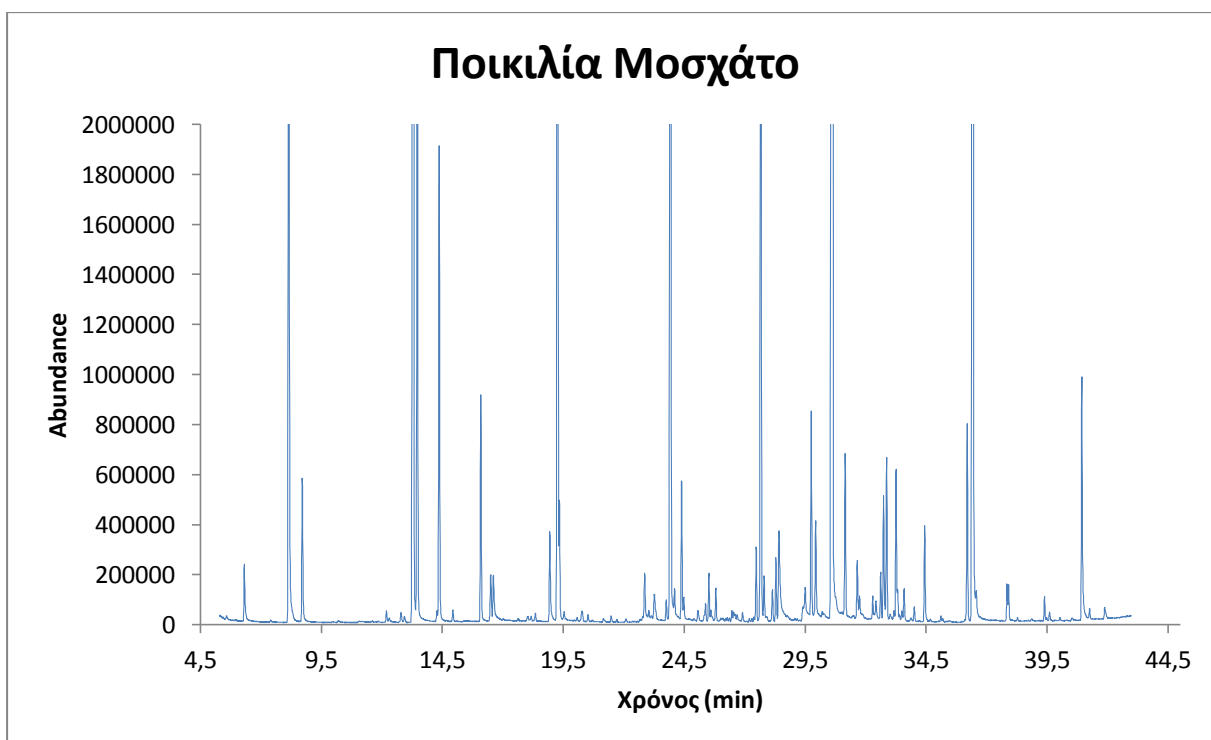
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν παρατίθενται στις επόμενες σελίδες

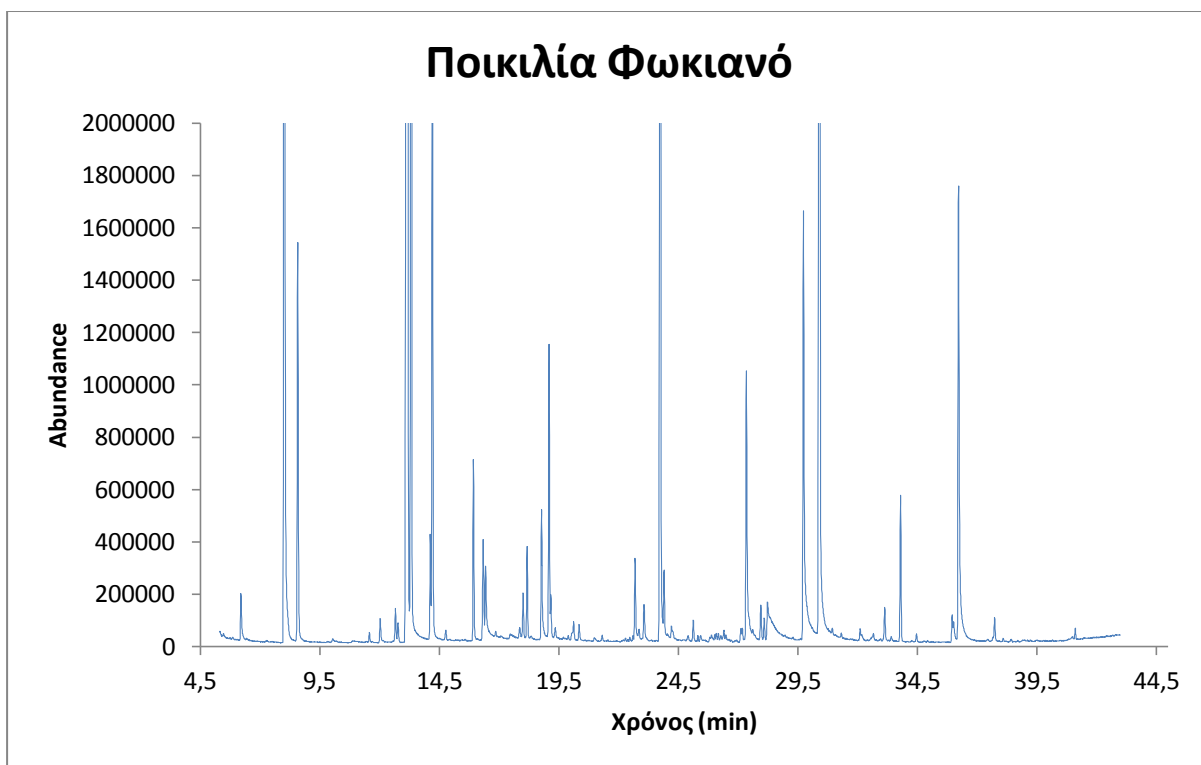
7.1:Πτητικά συστατικά

Στα σχήματα 7.1 έως 7.5 δίνονται κάποια χαρακτηριστικά χρωματογραφήματα από την κάθε ποικιλία. Οι πτητικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν ανήκουν στις παρακάτω κατηγορίες:

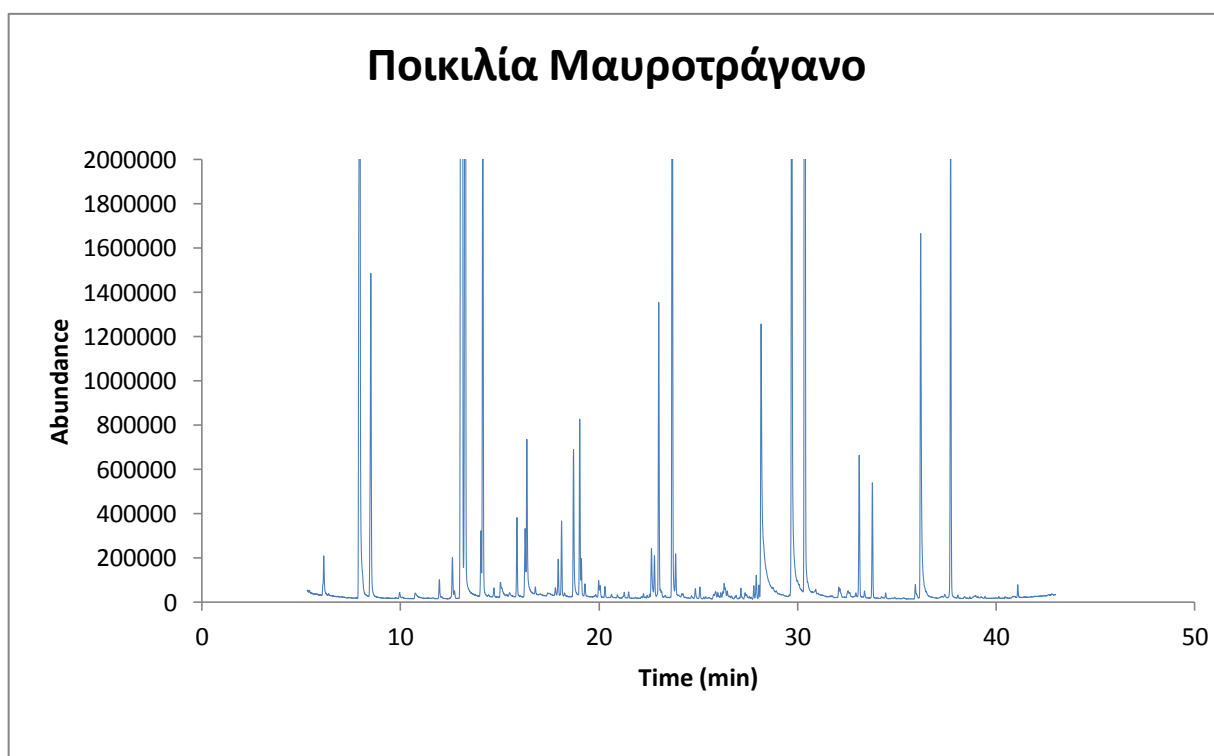
1. Αλκοόλες
2. Εστέρες
3. Κετόνες
- 4.Υδρογονάνθρακες
- 5.Τερπένια
6. Ακετάλες
- 7.Φουρανόνες
- 8.Ετεροκυκλικές ενώσεις



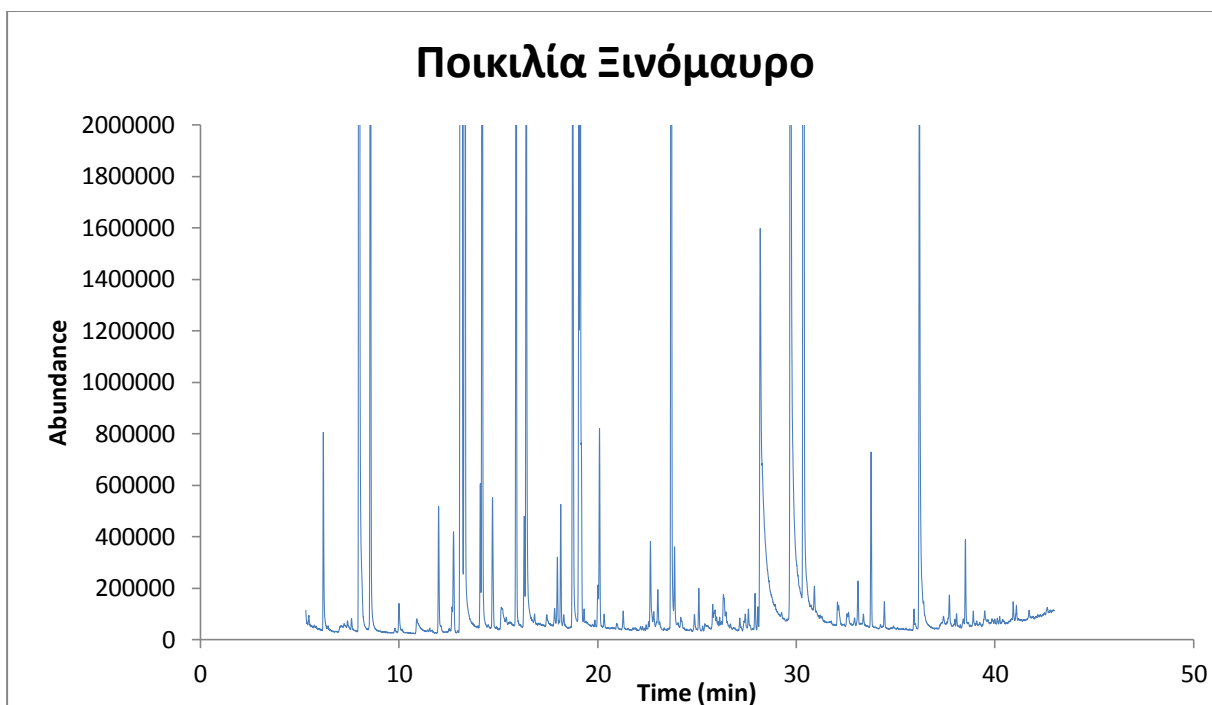
Σχήμα 7.1: Χρωματογράφημα πτητικών ενώσεων της ποικιλίας Μοσχάτο Τυρνάβου



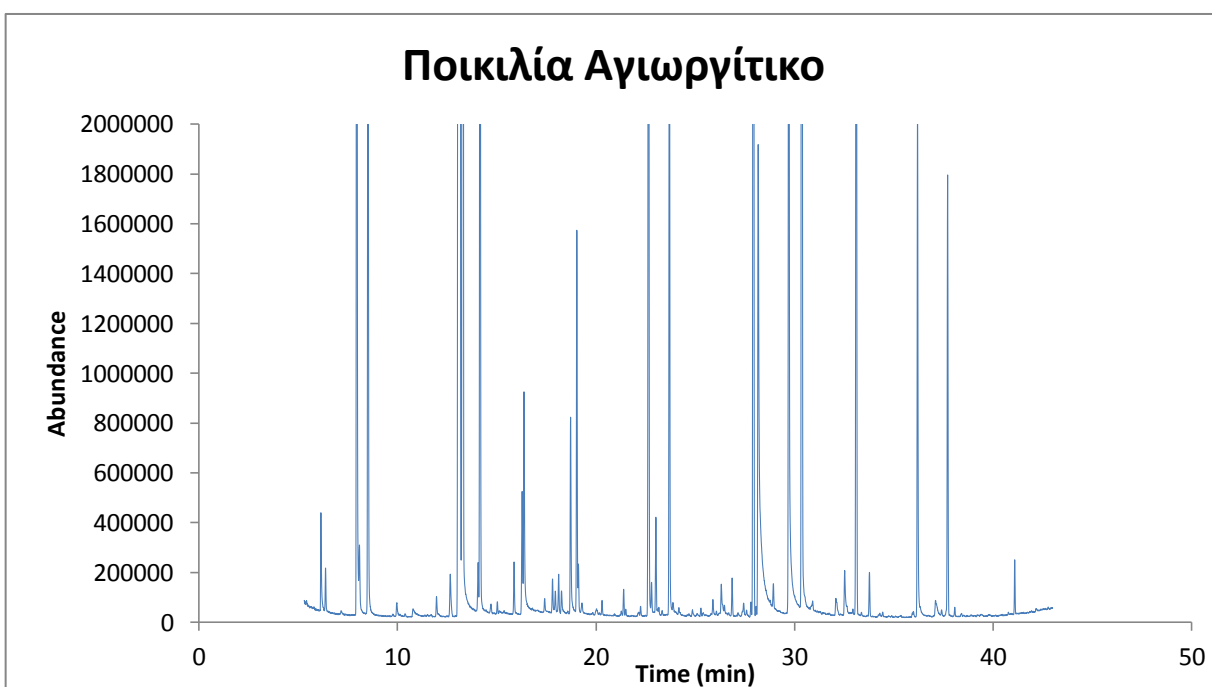
Σχήμα 7.2: Χρωματογράφημα πτητικών ενώσεων της ποικιλίας Φωκιανό



Σχήμα 7.3: Χρωματογράφημα πτητικών ενώσεων της ποικιλίας Μαυροτράγανο



Σχήμα 7.4: Χρωματογράφημα πτητικών ενώσεων της ποικιλίας Ξινόμαυρο



Σχήμα 7.5: Χρωματογράφημα πτητικών ενώσεων της ποικιλίας Αγιοργίτικο

7.1.1 ΟΙ ΑΛΚΟΟΛΕΣ ΤΩΝ ΟΙΝΩΝ

Οι πτητικές αλκοόλες που ταυτοποιήκαν και ημιποσοτικοποιήθηκαν στα υπό μελέτη δείγματα οίνων δίνονται στον πίνακα 7.1

Πίνακας 7.1. Περιεκτικότητα (ppm) πτητικών αλκοολών των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο).

Ποικιλία Αλκοόλη	Φωκιανό (ppm)	Αγιωργίτικο (ppm)	Ξινόμαυρο (ppm)	Μοσχάτο Τυρνάβου (ppm)	Μαυροτράγανο (ppm)
1-Προπανόλη	0,9 ^{a*}	0,7 ^a	1 ^a	0,97 ^a	0,8 ^a
STDEV	0,3	0,3	0,5	0,08	0,3
2-μεθύλ-1-προπανόλη	4,7 ^{a,b}	5 ^{a,b}	10 ^b	3,7 ^a	6 ^{a,b}
STDEV	0,6	2	5	0,9	1
1-Βουτανόλη	ND	ND	0,2 ^b	ND	0,08 ^{a,b}
STDEV			0,1		0,06
3-μεθυλ-1-βουτανόλη	47 ^a	60 ^{a,b}	90 ^b	57 ^{a,b}	52 ^{a,b}
STDEV	10	26	42	10	10
2-μεθυλ-1-βουτανόλη	18 ^a	23 ^{a,b}	37 ^b	17 ^a	19 ^a
STDEV	3	8	18	4	3
2,3-βουτανεδιόλη	ND	ND	ND	ND	0,7 ^b
STDEV					0,3
3 εξέν-1-όλη	ND	0,06 ^b	ND	ND	0,06 ^b
STDEV		0,06			0,06
1-Εξανόλη	2 ^a	2 ^a	2,4 ^a	1,5 ^a	2 ^a
STDEV	1	1	1,5	0,4	0,4
2-Αιθυλ-εξανόλη	0,2 ^{a,b}	ND	0,2 ^{a,b}	ND	0,3 ^b
STDEV	0,1		0,2		0,3
2-Φαινυλαιθυλική αλκοόλη	2 ^a	7 ^a	8 ^a	6 ^a	6 ^a
STDEV	1	3	4	3	3
Σύνολο	74,8	97,76	148,8	86,17	86,94

* a,b,c: Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά σημαίνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$)

Σε όλες τις ποικιλίες οίνων οι επικρατούσες αλκοόλες είναι οι 3 μεθυλο-1-βουτανόλη και 2 μεθυλο-1-βουτανόλη. Οι συγκεντρώσεις τους είναι ιδιαίτερως υψηλές σε σύγκριση με τις υπόλοιπες περιεχόμενες αλκοόλες (διαφορά 10 τάξεων μεγέθους). Συγκεκριμένα στο Φωκιανό βρίσκονται σε ποσότητες 47 ppm και 18 ppm αντίστοιχα, στο Αγιωργίτικο σε ποσότητες 60 ppm και 23 ppm αντίστοιχα, στο Μοσχάτο σε ποσότητες 57 ppm και 17 ppm αντίστοιχα, στο Μαυροτράγανο σε ποσότητες 52 ppm και 19 ppm αντίστοιχα και στο Ξινόμαυρο σε μεγαλύτερες ποσότητες σε σχέση με τις υπόλοιπες ποικιλίες 90 ppm και 37 ppm αντίστοιχα. Οι

αλκοόλες αυτές προκύπτουν κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης από τα σάκχαρα του γλεύκους με σύνθεση από τον *S.cerevisiae* των αντίστοιχων ακετονοξέων, τα οποία στη συνέχεια αποκαρβοξυλιώνονται και ανάγονται προς αλκοόλες. Σχηματίζονται επίσης από αμινοξέα μετά από απαμίνωση και αποκαρβοξυλίωση. (Τσακίρης 1998). Έτσι από τη λευκίνη δημιουργείται η ισοαμυλική αλκοόλη (3-μεθυλο-βουταν-1-όλη), από την ισολευκίνη η οπτικά ενεργή αμυλική αλκοόλη (2-μεθυλ-βουταν-1-όλη), και από τη βαλίνη η ισοβουτυλική αλκοόλη (2-μεθυλοπροπαν-1-όλη) (Clarke.&Bakker,2004). Οι αλκοόλες αυτές συνεισφέρουν στο δευτερογενές άρωμα του οίνου και όταν βρίσκονται σε συγκεντρώσεις κάτω από 300 ppm (όπως σε όλα τα δείγματά μας) συμβάλλουν ευχάριστα στην πολυπλοκότητα του μπουκέτου. Οι διαφορές στη συγκέντρωση της 3-μεθυλο-1-βουτανόλης μεταξύ του Φωκιανού και του Ξινόμαυρου είναι στατιστικά σημαντικές ενώ της 2- μεθυλο-1-βουτανόλης είναι στατιστικά σημαντικές μεταξύ του Ξινόμαυρου και των τριών ποικιλιών (Φωκιανό, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαροτράγανο).

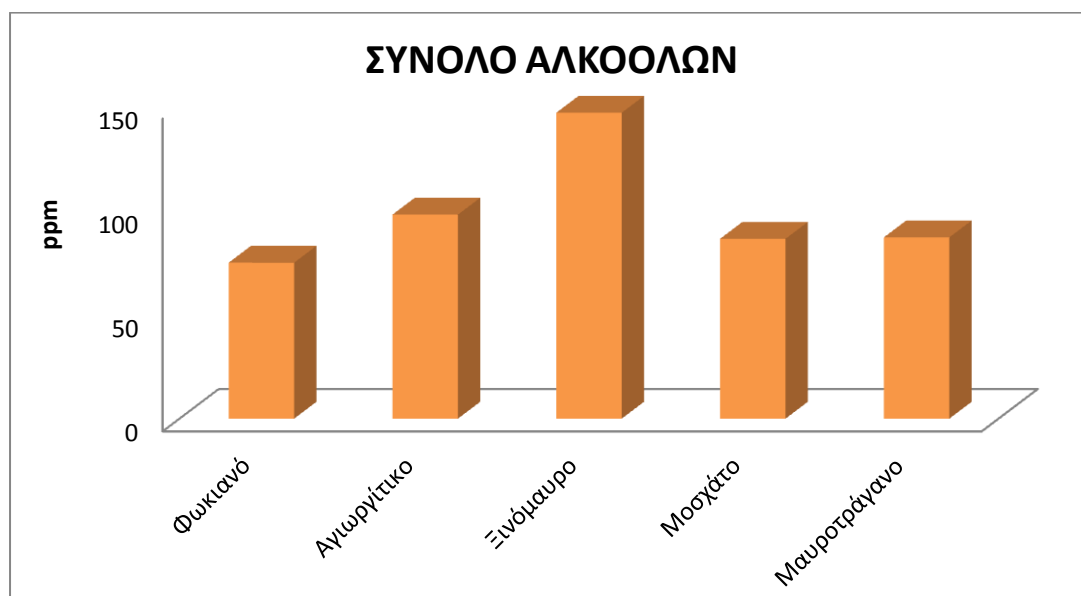
Η 2-φαινυλοαιθανόλη είναι επίσης μια αλκοόλη που βρίσκεται σε ικανοποιητική συγκέντρωση σε όλα τα δείγματα, από 2 ppm στο Φωκιανό έως 8 ppm στο Ξινόμαυρο το οποίο παρουσιάζει και πάλι την υψηλότερη συγκέντρωση σε σχέση με τις υπόλοιπες ποικιλίες. Η αλκοόλη αυτή προσδίδει ένα ευχάριστο άρωμα τριαντάφυλλου (Clarke.& Bakker,2004) και μπορεί να παραχθεί με τη μετατροπή της φαινυλαλανίνης από τον *S.cerevisiae* .Σε πολλές εργασίες (Fenoll et al, 2009, Sánchez Palomo et al, 2007) η αλκοόλη αυτή αξιολογείται ως συστατικό του πρωτογενούς αρώματος αλλά δεν είναι όμως πάντα σαφές σε ποιο βαθμό υπάρχει στο σταφύλι ή αν στην πραγματικότητα παράγεται στη ζύμωση ή με μικροβιολογική δράση από συγκεκριμένες πρόδρομες ουσίες των σταφυλιών (Clarke & Bakker,2004). Οι διαφορές στη συγκέντρωσή της δεν είναι στατιστικά σημαντικές μεταξύ των ποικιλιών.

Η 1-προπανόλη είναι παρούσα σε όλα τα δείγματα (από 0,7 ppm στο Αγιωργίτικο έως 1 ppm στο Ξινόμαυρο) ενώ η 1-βουτανόλη ταυτοποιήθηκε μόνο στο Ξινόμαυρο και το Μαυροτράγανο σε συγκεντρώσεις 0,2 ppm και 0,08 ppm αντίστοιχα. Οι διαφορές της συγκέντρωσής της δεν είναι στατιστικά σημαντικές μεταξύ του Ξινόμαυρου και Μαυροτράγανου. Η εξανόλη, η οποία προκύπτει από την αναγωγή της εξανάλης κατά τη διάρκεια της οινοποίησης (Clarke & Bakker,2004) ανιχνεύθηκε σε όλα τα δείγματα σε συγκεντρώσεις από 1.5 ppm στο Μοσχάτο έως 2,4 ppm στο Ξινόμαυρο. Η 3-εξεν-1-όλη βρίσκεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στο Αγιωργίτικο (0,06ppm), και το Μαυροτράγανο (0,06 ppm) και είναι στατιστικά

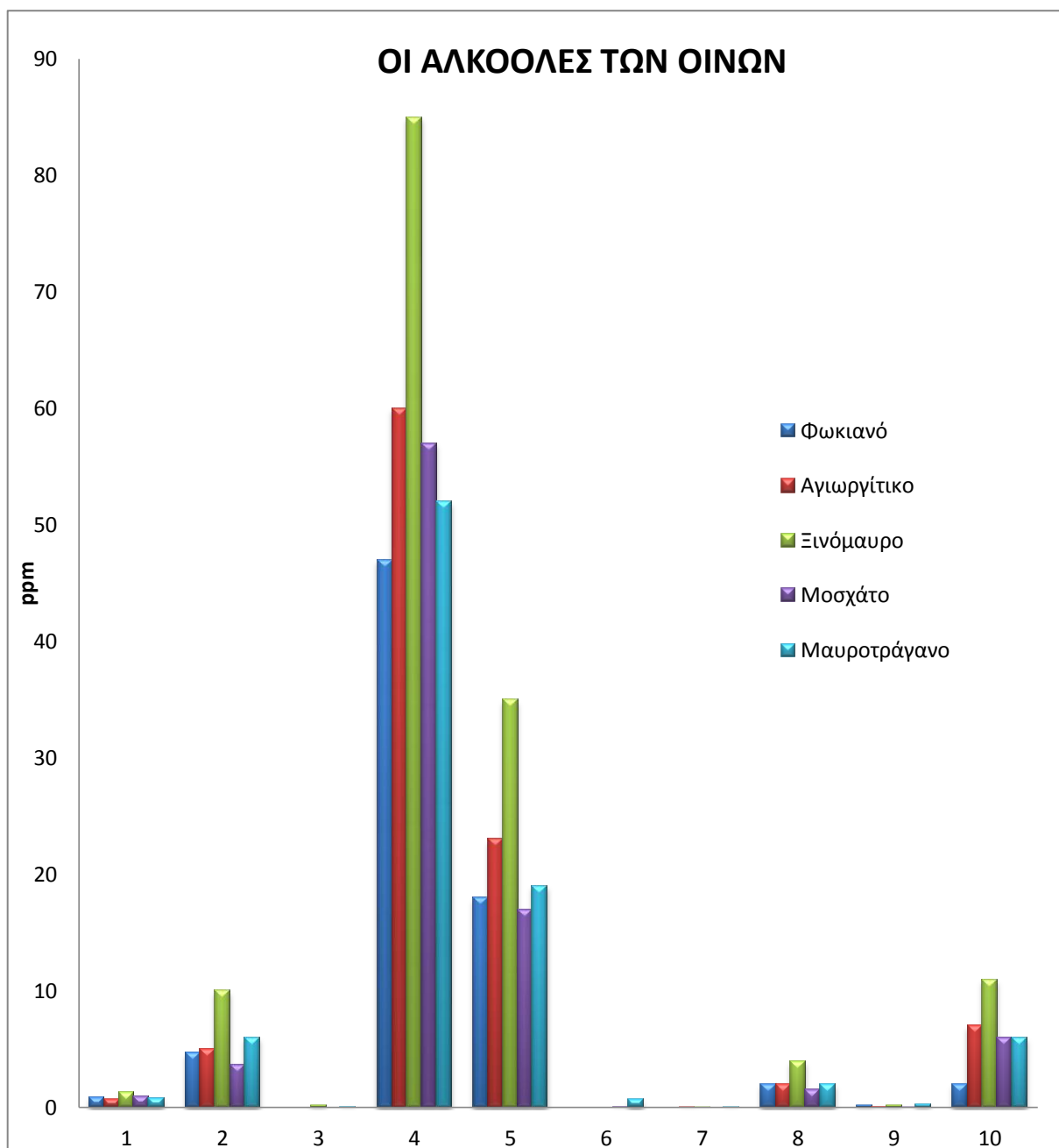
σημαντική για τις δύο αυτές ποικιλίες. Οι δύο τελευταίες αλκοόλες όταν είναι σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι υπεύθυνες για τη χορταρώδη οσμή των οίνων κάτι που δεν παρατηρείται στα κρασιά που μελετήθηκαν. Σύμφωνα με τους Sánchez Palomo et al. (2007) η 3-εξεν-1-όλη συμμετέχει στο ποικιλιακό άρωμα των οίνων αφού προέρχεται από ενζυμική διάσπαση πρόδρομων ενώσεων μη πτητικών μονοτερπενίων ενωμένων με λιπαρά οξέα (και συγκεκριμένα το λινελαϊκό και α-λινολενικό των λιπιδίων της κυτταρικής μεμβράνης) και θα μπορούσε να αποτελέσει παράγοντα ελέγχου της ποικιλιακής προέλευσης του κρασιού (Berger, 2007; Oliveira et al, 2006).

Αξίζει να σημειωθεί η ύπαρξη της 2,3 βουτανοδιόλης μόνο στο Μαυροτράγανο αλλά σε μικρή συγκέντρωση (0,7 ppm). Η αλκοόλη αυτή προκύπτει από την αναερόβια ζύμωση της γλυκόζης από βακτήρια όπως το γένος *Enterobacter* χωρίς όμως να συνεισφέρει στο άρωμα των οίνων αφού είναι άοσμη (Geckil et al, 2004).

Σε γενικές γραμμές οι περισσότερες αλκοόλες ανιχνεύθηκαν σε όλες τις ποικιλίες με αρκετές όμως διαφοροποιήσεις σε ό,τι αφορά τις ποσότητές τους. Η ποικιλία με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αλκοόλες τόσο στο σύνολο όσο και στις επιμέρους αλκοόλες είναι το Ξινόμαυρο όπως φαίνεται και στα παρακάτω σχήματα 7.6 και 7.7. Συγκεκριμένα στο Ξινόμαυρο παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση της 1-προπανόλης, της 2 μεθυλοβουτανόλης και 3 μεθυλοβουτανόλης της 1-εξανόλης και της 2-φαινυλαιθυλικής αλκοόλης σε σχέση με τις υπόλοιπες ποικιλίες.



Σχήμα 7.6: Συνολικό περιεχόμενο πτητικών αλκοολών των 5 ερυθρών Ελληνικών ποικιλιών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο).



Σχήμα 7.7: Οι πτητικές αλκοόλες των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο) όπου 1=1-Προπανόλη, 2= 2-μεθυλπροπανόλη, 3=1-βουτανόλη, 4=3-μεθυλβουτανόλη-1, 5= 2-μεθυλβουτανόλη-1, 6=2,3 βουτανοδιόλη, 7=3 εξεν-1-όλη, 8=εξανόλη-1, 9=2-αιθυλεξανόλη, 10=2-φαινυλαιθανόλη

7.1.2 ΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ ΤΩΝ ΟΙΝΩΝ

Οι εστέρες είναι η πολυπληθέστερη κατηγορία πτητικών ενώσεων που απαντάται στους οίνους. Είναι υπεύθυνοι κυρίως για το δευτερογενές αλλά και για το τριτογενές άρωμα των κρασιών. Στον πίνακα 7.2 δίνονται οι εστέρες που ταυτοποιήθηκαν στα δείγματά μας.

Πίνακας 7.2: Περιεκτικότητα (ppm) πτητικών εστέρων των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο).

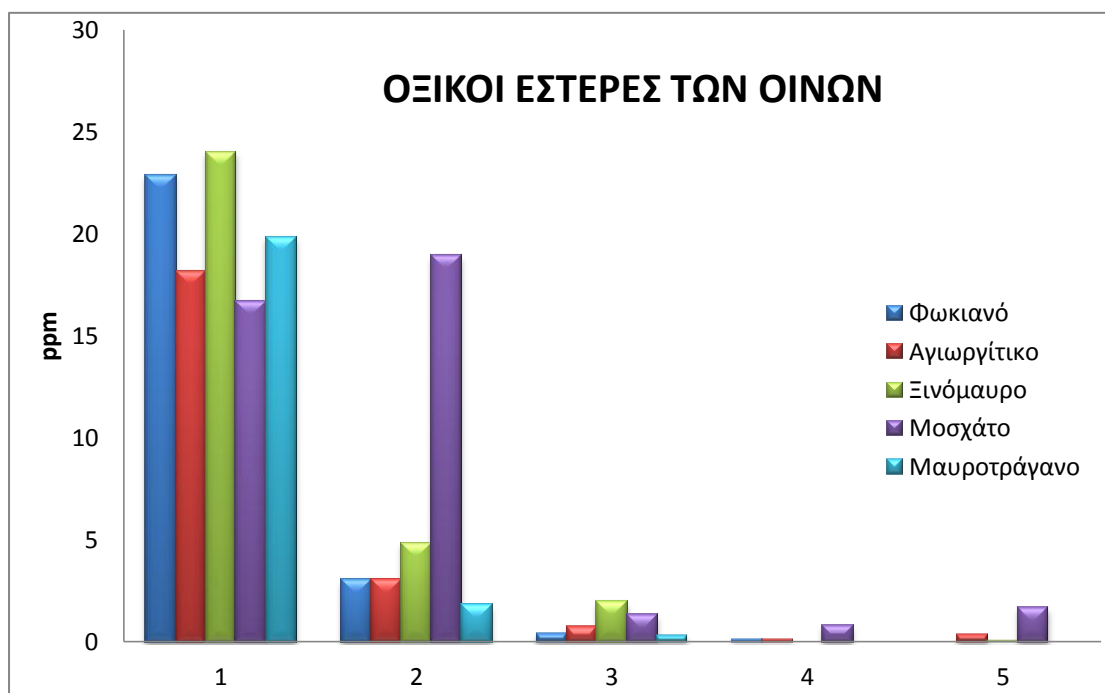
Ποικιλία Εστέρας	Φωκιανό (ppm)	Αγιωργίτικο (ppm)	Ξινόμαυρο (ppm)	Μοσχάτο Τυρνάβου (ppm)	Μαυροτράγανο (ppm)
Οξικός αιθυλεστέρας	23 ^a	18 ^a	25 ^a	17 ^a	20 ^a
STDEV	8	10	10	2	7
Προπανικός αιθυλεστέρας	0,3 ^a	0,1 ^a	0,3 ^a	0,23 ^a	0,2 ^a
STDEV	0,1	0,1	0,2	0,07	0,1
2-μεθυλ- προπανικός αιθυλεστέρας (Γαλακτικός)	0,5 ^{a,b}	0,5 ^{a,b}	2 ^b	0,23 ^a	0,6 ^{a,b}
STDEV	0,3	0,2	0,5	0,09	0,3
Βουτανικός αιθυλεστέρας	1,3 ^a	0,8 ^a	2,5 ^a	1,5 ^a	0,7 ^a
STDEV	0,6	0,3	1,9	0,9	0,1
2-υδρόξυ προπανικός αιθυλεστέρας	1,2 ^a	1,7 ^{a,b}	4 ^b	1,4 ^{a,b}	3 ^b
STDEV	0,9	0,8	3	0,6	1
2-μεθυλ- βουτανικός αιθυλεστέρας	0,3 ^a	0,3 ^a	2 ^a	0,07 ^a	0,4 ^a
STDEV	0,2	0,2	0,9	0,07	0,2
3-μεθυλ- βουτανικός αιθυλεστέρας	0,4 ^a	0,3 ^a	2 ^a	0,13 ^a	0,6 ^a
STDEV	0,3	0,2	1,5	0,09	0,3
Οξικός 3-μεθυλ - 1-βουτυλεστέρας	3,0 ^a	3 ^a	5 ^a	19 ^b	1,8 ^a
STDEV	0,6	3	4	8	0,5
Οξικός 2-μεθυλ - 1-βουτυλεστέρας	0,4 ^a	0,7 ^{a,b}	2 ^{a,b}	1,4 ^b	0,3 ^a
STDEV	0,3	0,3	4	0,9	0,2
Εξανικός αιθυλεστέρας	13 ^{a,b}	9 ^{a,b}	11 ^{a,b}	21 ^b	7 ^a
STDEV	8	3	5	13	2
Οξικός εξυλεστέρας	0,1 ^a	0,1 ^a	ND	0,8 ^b	ND
STDEV	0,1	0,1		0,7	
Επτανικός αιθυλεστέρας	0,06 ^a	0,02 ^a	2 ^a	0,10 ^a	0,11 ^a

STDEV	0,07	0,02	1,7	0,06	0,05
Σορβικός αιθυλεστέρας	0,8 ^a	0,7 ^a	0,02 ^a	7 ^b	ND
STDEV	0,7	0,8	0,01	8	
Οκτανικός μεθυλεστέρας	0,2 ^{a,b}	0,1 ^a	1 ^a	0,3 ^b	0,05 ^a
STDEV	0,2	0,06	0,8	0,2	0,04
Ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας	4 ^a	6 ^{a,b}	16 ^b	5 ^{a,b}	10 ^{a,b}
STDEV	4	3	11	3	5
Οκτανικός αιθυλεστέρας	32 ^a	29 ^a	31 ^a	83 ^b	19 ^a
STDEV	19	10	17	51	5
Εξανικός ισοπεντυλεστέρας	ND	ND	ND	0,2 ^b	ND
STDEV				0,1	
Οξικός 2- φαινυλαιθυλστέρας	ND	0,36 ^a	0,06 ^a	2 ^b	ND
STDEV		0,08	0,04	1	
Εννεανικός αιθυλεστέρας	0,04 ^a	0,06 ^a	0,03 ^a	0,2 ^a	0,04 ^a
STDEV	0,06	0,05	0,03	0,1	0,04
Δεκανικός μεθυλεστέρας	ND	0,05 ^a	ND	0,3 ^a	ND
STDEV		0,14		0,3	
Δεκεν-9-ικός αιθυλεστέρας	ND	ND	ND	0,8 ^b	ND
STDEV				0,5	
Δεκανικός αιθυλεστέρας	3 ^a	7 ^a	7 ^a	30 ^b	4 ^a
STDEV	2	4	5,6	22	2
Οκτανικός 3- μεθυλ- βουτυρεστέρας	ND	ND	ND	0,2 ^b	ND
STDEV				0,1	
Δωδεκανικός αιθυλεστέρας	ND	0,1 ^a	ND	0,8 ^b	0,04 ^a
STDEV		0,1		0,9	0,03
Σύνολο	83,6	77,89	111,61	192,66	67,87

* a,b,c: Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά σημαίνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$)

Οι περιεχόμενοι εστέρες για τη διευκόλυνση της σύγκρισης τους μεταξύ των ποικιλιών χωρίστηκαν σε τρεις κατηγορίες: Α) Τους εστέρες του οξικού οξέος, Β) τους εστέρες της αιθανόλης και Γ) τους υπόλοιπους εστέρες. Στα παρακάτω σχήματα

(σχήματα 7.8,7.9,7.10) φαίνονται οι διαφορές της συγκέντρωσης των εστέρων στις πέντε εξεταζόμενες ποικιλίες.

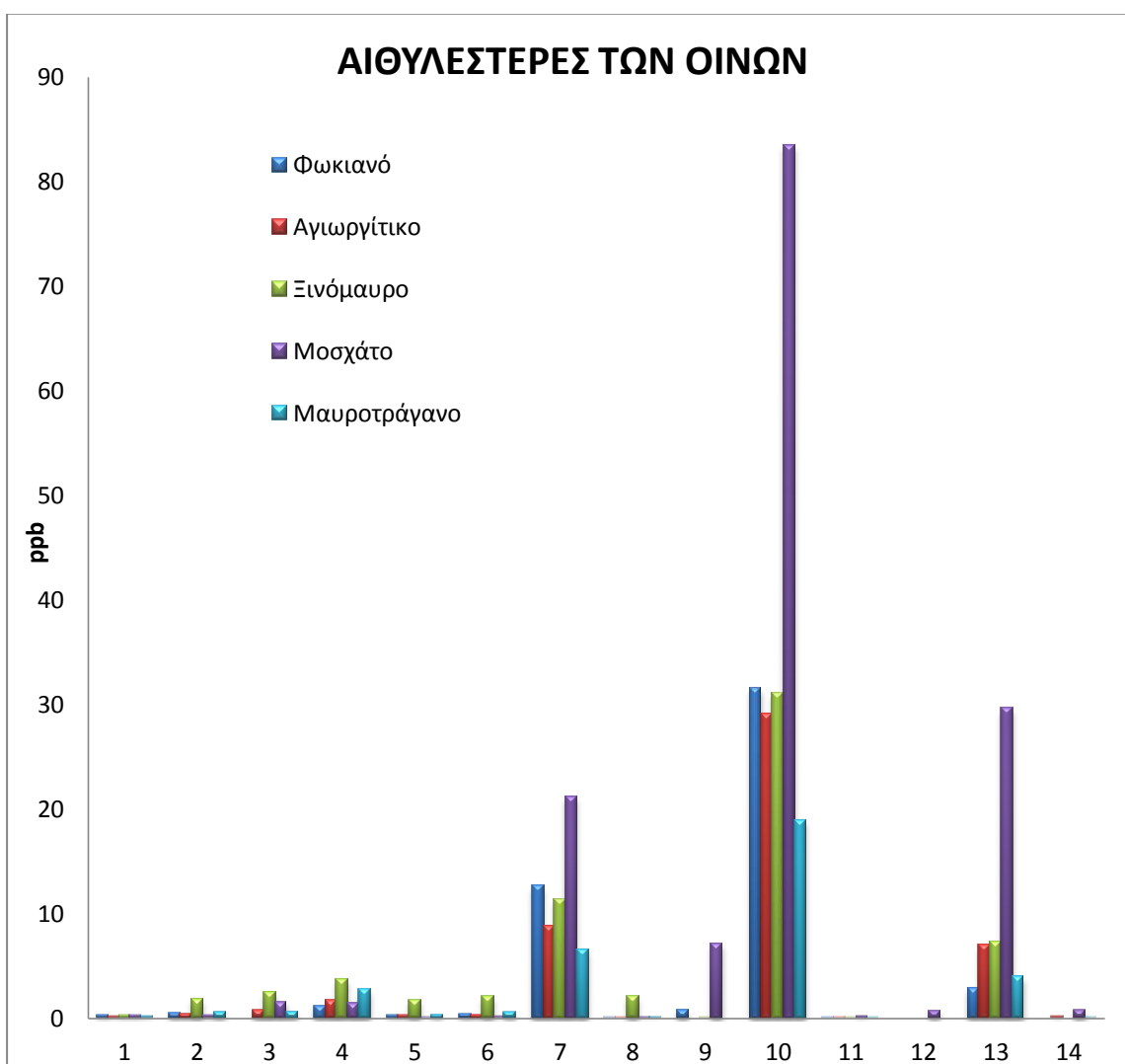


Σχήμα 7.8: Οι εστέρες του οξικού οξέος των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο) όπου 1= Οξικός αιθυλεστέρας 2= Οξικός-3-μεθυλ-1-βουτυρεστέρας, 3=Οξικός-2-μεθυλ-1-βουτυρεστέρας, 4=Οξικός εξυλεστέρας, 5= Οξικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας

Ο εστέρας που επικρατεί είναι ο οξικός αιθυλεστέρας σε συγκεντρώσεις 23 ppm στο Φωκιανό, 18 ppm στο Αγιωργίτικο, 25 ppm στο Ξινόμαυρο, 17 ppm στο Μοσχάτο και 20 ppm στο Μαυροτράγανο. Ο οξικός αιθυλεστέρας είναι ένα κύριο πτητικό συστατικό του οίνου, αφού είναι το προϊόν εστερποίησης, με τη βοήθεια του ενζύμου εστεράσης, του αιθανικού οξέος που είναι το πιο σύνηθες και πτητικότερο οργανικό οξύ του οίνου, και της αιθανόλης η οποία παράγεται κατά την αλκοολική ζύμωση. Το άρωμα του οξικού αιθυλεστέρα είναι εντονότερο σε νέας παραγωγής κρασιά και συνεισφέρει στην φρουτένια εντύπωση αυτών των κρασιών. Η μέση ευαισθησία των περισσότερων ανθρώπων στην οσφρητική ανίχνευσή του είναι της τάξης του 120 g/m³. Υπερβολική ποσότητα οξικού αιθυλεστέρα στο κρασί αποτελεί ελάττωμα. Οι διαφορές στη συγκέντρωσή του μεταξύ των εξεταζόμενων ποικιλιών δεν ήταν στατιστικά σημαντικές.

Άλλος ένας εστέρας που παρατηρείται σε πολύ μεγάλο ποσοστό στο Μοσχάτο (19 ppm) σε σχέση με τις υπόλοιπες ποικιλίες (π.χ 1,8 ppm στο Μαυροτράγανο) είναι ο οξικός εστέρας της 3-μέθυλο-1-βουτανόλης. Αυτός ο εστέρας παράγεται από την

εστεροποίηση της ισοαμυλικής αλκοόλης με το οξικό οξύ και προσδίδει έντονο άρωμα μπανάνας και ροδάκινου (Fahlbusch et al 2002). Ο οξικός εξυλεστέρας και ο οξικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας ανιχνεύθηκαν επίσης σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στα Μοσχάτα κρασιά σε συγκεντρώσεις 0,8 ppm και 2 ppm αντίστοιχα. Συνεισφέρουν στο δευτερογενές άρωμα με αρώματα κερασιού και τριαντάφυλλου, αντίστοιχα. Οι διαφορές στη συγκέντρωση των τριών αυτών εστέρων είναι στατιστικά σημαντικές μεταξύ του Μοσχάτου και των υπόλοιπων ποικιλιών.



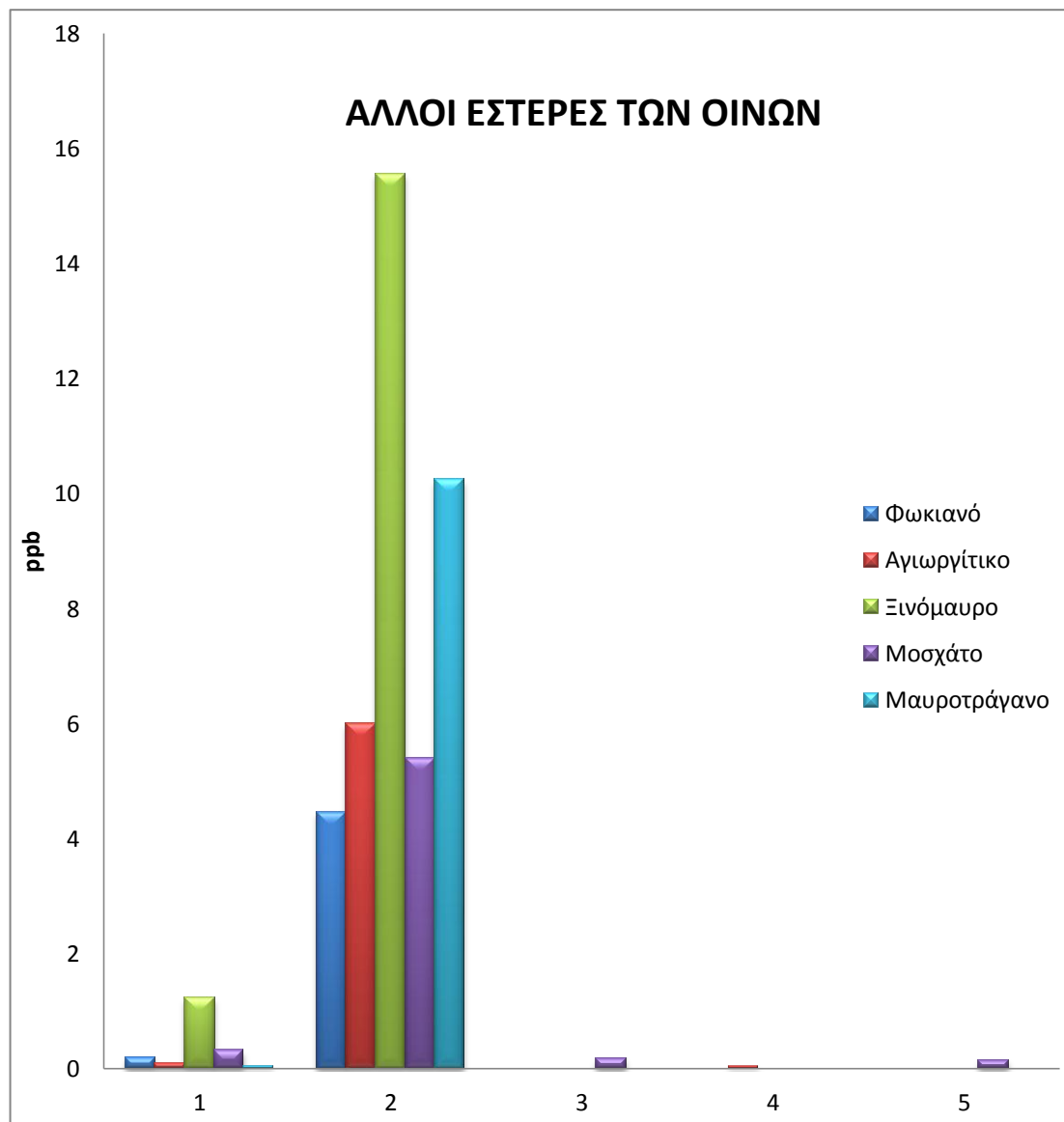
Σχήμα 7.9: Οι αιθυλεστέρες των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο) όπου: 1= Προπανικός αιθυλεστέρας, 2=2-μεθυλο-προπανικός αιθυλεστέρας, 3=Βουτανικός αιθυλεστέρας, 4=2-υδρόξυ προπανικός αιθυλεστέρας, 5=2-μεθυλ-βουτανικός αιθυλεστέρας 6=3-μεθυλ-βουτανικός αιθυλεστέρας, 7=Εξανοικός αιθυλεστέρας, 8=Επτανικός αιθυλεστέρας, 9=Σορβικός αιθυλεστέρας,, 10=Οκτανικός αιθυλεστέρας. 11=Εννεανικός αιθυλεστέρας, 12= Δεκεν-9-ικός αιθυλεστέρας,13=Δεκανικός αιθυλεστέρας, 14=Δωδεκανικός αιθυλεστέρας

Σε ότι αφορά στους αιθυλεστέρες (Σχήμα 7.9) ταυτοποιήθηκαν οι ίδιοι σε όλες τις ποικιλίες με διαφορετικές όμως συγκεντρώσεις, με εξαίρεση τον δεκεν-9-ικό αιθυλεστέρα που ανιχνεύθηκε μόνο στο Μοσχάτο σε συγκέντρωση 0,8 ppm. Ο οκτανικός αιθυλεστέρας επίσης, βρίσκεται σε μεγάλη συγκέντρωση στους οίνους της ποικιλίας Μοσχάτο (83 ppm), σε σχέση με τις υπόλοιπες ποικιλίες στις οποίες εντοπίζεται από 19 ppm στο Μαυροτράγανο ως και 32 ppm στο Φωκιανό. Επίσης οι συγκεντρώσεις του εξανικού και δεκανικού αιθυλεστέρα στο Μοσχάτο είναι διπλάσιες έως δεκαπλάσιες σε σχέση με τη συγκέντρωσή του στις άλλες ποικιλίες (21 ppm και 30 ppm αντίστοιχα στο Μοσχάτο, 13 ppm και 3 ppm αντίστοιχα στο Φωκιανό, 9 ppm και 7 ppm αντίστοιχα στο Αγιωργίτικο, 11 ppm και 7 ppm αντίστοιχα στο Ξινόμαυρο και 7 ppm και 4 ppm αντίστοιχα στο Μαυροτράγανο). Οι εστέρες αυτοί προσδίδουν αρώματα ανανά-ροδάκινου, μπανάνας-μήλου-βιολέτας και λουλουδιών-λίπους αντίστοιχα (Berger, 2007). Οι διαφορές στη συγκέντρωση των παραπάνω εστέρων είναι στατιστικά σημαντικές μεταξύ του Μοσχάτου και των υπόλοιπων ποικιλιών.

Ο γαλακτικός αιθυλεστέρας εμφανίζεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στο Ξινόμαυρο στα (2 ppm) σε σχέση με τις υπόλοιπες ποικιλίες (0,6 ppm Μαυροτράγανο, 0,5 ppm στο Αγιωργίτικο και 0,23 ppm στο Μοσχάτο). Αυτό οφείλεται κυρίως στην παλαίωση των οίνων αφού το γαλακτικό οξύ που παράγεται στη μηλογαλακτική ζύμωση, μετατρέπεται σε εστέρα κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης. Οι διαφορές στη συγκέντρωση του γαλακτικού αιθυλεστέρα είναι στατιστικά σημαντικές μεταξύ του Ξινόμαυρου και του Μοσχάτου.

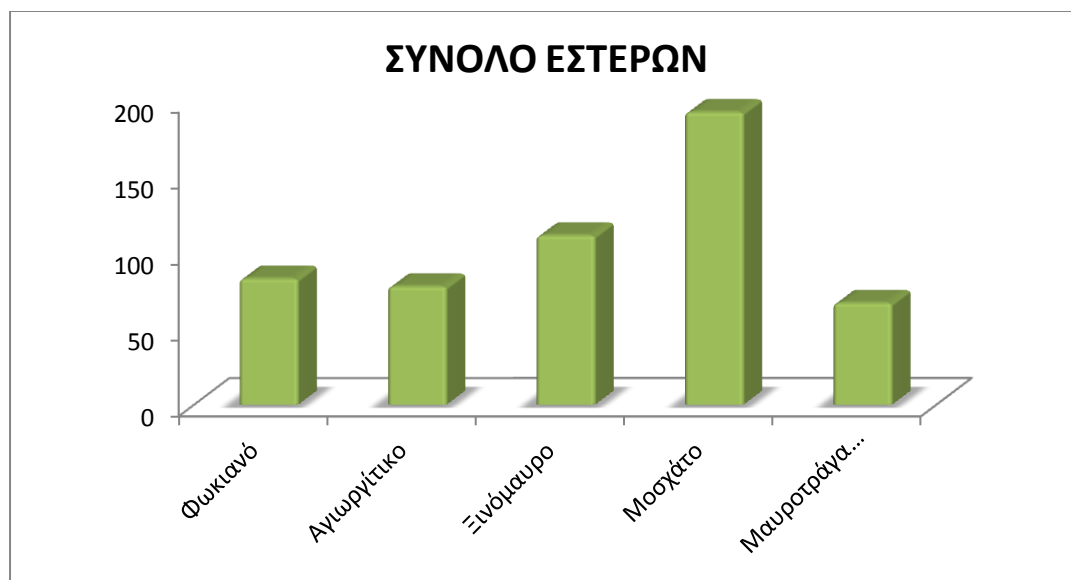
Εύκολα μπορεί να γίνει αντιληπτό από τον Πίνακα 7.2 ότι το Ξινόμαυρο παρουσιάζει ελαφρώς μεγαλύτερη συγκέντρωση στους αιθυλεστέρες μικρής ανθρακικής αλυσίδα όπως ο βουτανικός αιθυλεστέρας και ο 2-υδροξυπροπανικός αιθυλεστέρας, ενώ το Μοσχάτο περιέχει μεγαλύτερη συγκέντρωση αιθυλεστέρων μεγάλης ανθρακικής αλυσίδα όπως ο εξανικός, σορβικός, οκτανικός και δεκανικός αιθυλεστέρας και οι διαφορές στις συγκεντρώσεις τους είναι στατιστικά σημαντικές μεταξύ του Μοσχάτου και των υπόλοιπων ποικιλιών. Σε ότι αφορά στους υπόλοιπους εστέρες που ανιχνεύθηκαν στα εξεταζόμενα δείγματα (Σχήμα 7.10) ο ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας παρουσιάζεται σε αυξημένες ποσότητες κυρίως στο Ξινόμαυρο (16 ppm) αλλά και στο Μαυροτράγανο (10 ppm) σε σχέση με τις υπόλοιπες ποικιλίες (5 ppm στο Μοσχάτο, 4 ppm στο Φωκιανό, 6 ppm στο Αγιωργίτικο) γεγονός που είναι αναμενόμενο αφού η συγκέντρωση αυτού του εστέρα αυξάνεται με την παλαίωση των οίνων (Clarke & Bakker, 2004) και οι ποικιλίες αυτές δίνουν οίνους παλαίωσης. Οι

διαφορές στη συγκέντρωση του ανωτέρω εστέρα είναι στατιστικά σημαντικές μεταξύ του Ξινόμαυρου και του Φωκιανού.



Σχήμα 7.10: Άλλοι εστερές των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο) όπου:1=Οκτανικός μεθυλεστέρας, 2= Ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας, 3= Εξανικός ισοπεντυλεστέρας, 4= Δεκανικός μεθυλεστέρας, 5= Οκτανικός 3-μεθυλ-βουτυρεστέρας

Στο σύνολο των εστέρων (Σχήμα 7.11) οι οίνοι της ποικιλίας Μοσχάτο εμφανίζουν τη μεγαλύτερη ολική συγκέντρωση (192,66 ppm) γεγονός που συμβάλλει στο πλούσιο αρωματικό προφίλ της ποικιλίας. Στα υπόλοιπα κρασιά οι εστέρες βρίσκονται σε παραπλήσιες συγκεντρώσεις (83,6 ppm στο Φωκιανό, 77,69 ppm στο Αγιωργίτικο, 111,61 ppm στο Ξινόμαυρο και 67,87 ppm στο Μαυροτράγανο



Σχήμα 7.11: Συνολικό περιεχόμενο πτητικών εστέρων των 5 ερυθρών Ελληνικών ποικιλιών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο).

7.1.3 ΟΙ ΚΕΤΟΝΕΣ ΤΩΝ ΟΙΝΩΝ

Οι ανιχνευμένες κετόνες στα δείγματα κρασιού συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα 7.3

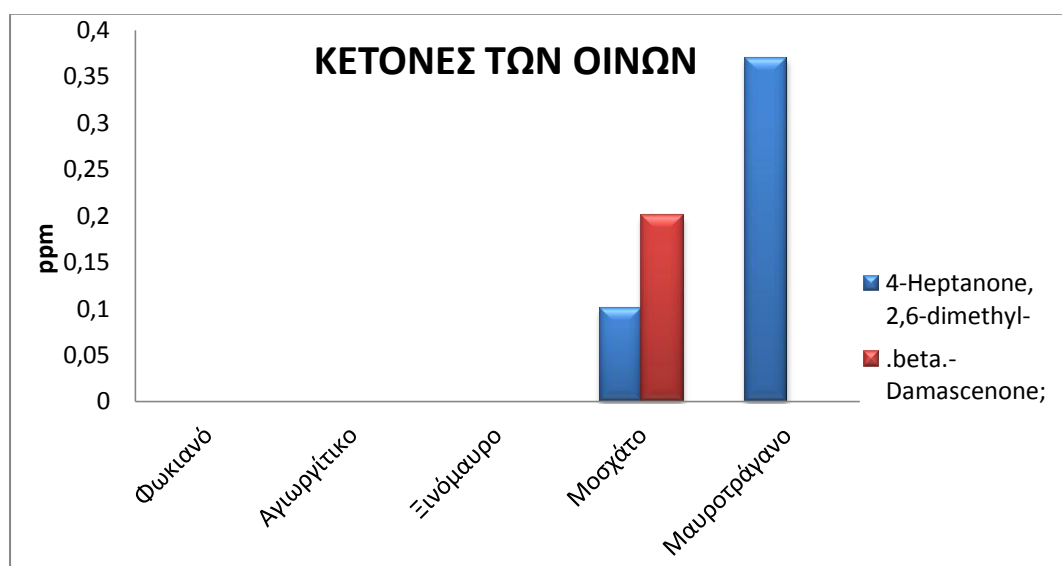
Πίνακας 7.3: Περιεκτικότητα (ppm) πτητικών κετονών των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο).

Ποικιλία Κετόνη	Φωκιανό (ppb)	Αγιωργίτικο (ppb)	Ξινόμαυρο (ppb)	Μοσχάτο (ppb)	Μαυροτράγανο (ppb)
2,6-διμεθυλο-4-επτανόνη	ND	ND	ND	0,1 ^a	0,37 ^b
STDEV				0,1	0,05
β-δαμασκινόνη	ND	ND	ND	0,2 ^b	0
STDEV				0,2	
ΣΥΝΟΛΟ	0	0	0	0,3	0,37

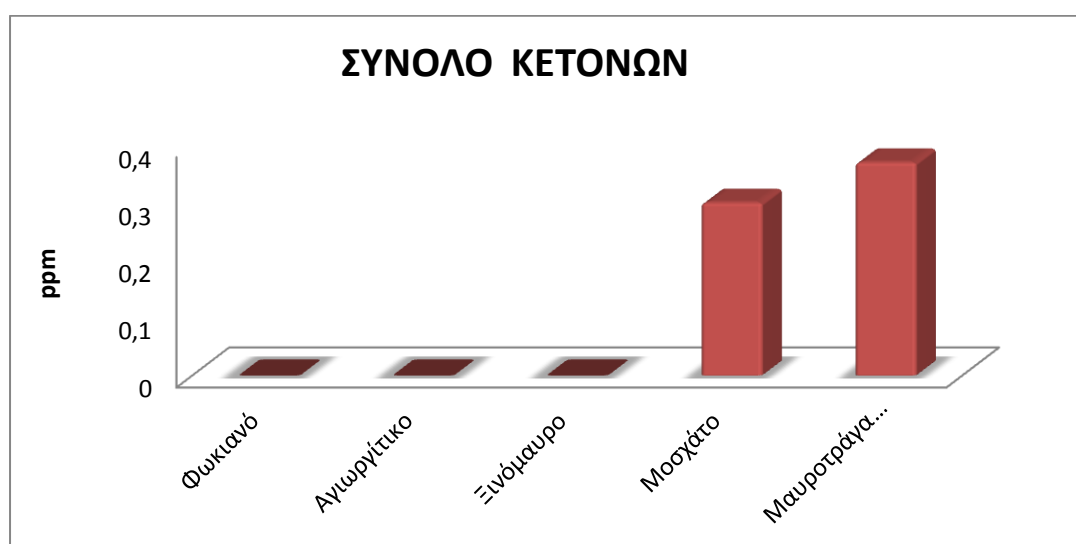
* a,b,c: Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά σημαίνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$)

Η 2,6-διμεθυλο-4-επτανόνη (ισοβαλερόνη) είναι μια κετόνη με απαλό γλυκό άρωμα μέντας που εμφανίζεται κυρίως στο Μαυροτράγανο σε συγκέντρωση 0.37ppm. Θα μπορούσε να αποτελεί συστατικό του πρωτογενούς αρώματος της ποικιλίας Μαυροτράγαου, για τη οποία δεν υπάρχουν προγενέστερες μελέτες, μιας και στα πειράματά μας εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα. Ίσως να αποτελέσει στο μέλλον αντικείμενο μελέτης. Οι διαφορές στη συγκέντρωσή της είναι στατιστικά σημαντικές μεταξύ του Μαυροτράγαου και του Μοσχάτου.

Η β-δαμασκινόνη είναι μια κετόνη η οποία συγκαταλέγεται στα νορισοπρενοειδή με 13 άτομα άνθρακα και προκύπτει από την ενζυματική οξείδωση και διάσπαση του β-καροτενίου (και άλλων ο καροτενοειδών) κατά τη διάρκεια της σύνθλιψης των σταφυλιών (Berger,2007). Έχει ευχάριστο άρωμα λεμονιού-τριαντάφυλλου-μελιού (ανάλογα με τη ποσότητά της) και συνεισφέρει στο πρωτογενές άρωμα κάποιων ποικιλιών. Εντοπίστηκε μόνο στο Μοσχάτο σε συγκέντρωση 0.2 ppm.



Σχήμα 7.12: Οι κετόνες των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο)



Σχήμα 7.13: Συνολικό περιεχόμενο πτητικών κετονών των 5 ερυθρών Ελληνικών ποικιλιών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο).

7.1.4. ΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΤΩΝ ΟΙΝΩΝ

Προέρχονται από τα συστατικά του κηρώδους της επιφάνειας των σταφυλιών, αλλά σε εξαιρετικά μικρές ποσότητες. Συμμετέχουν στο ποικιλιακό άρωμα χωρίς όμως ιδιαίτερη οργανοληπτική σημασία (Τσακίρης 1998). Από τους υδρογονάνθρακες το μεσιτυλένιο (1,3,5 τριμεθυλο βενζόλιο) διακρίνεται από μια γλυκιά ελαφριά οσμή (Griesbaum et al 2002). Εντοπίστηκε σε όλες τις ποικιλίες σε συγκεντρώσεις από 0,8 ppm για το Μοσχάτο έως 1,4 ppm για το Ξινόμαυρο και οι διαφορές στη συγκέντρωσή του δεν είναι στατιστικά σημαντικές μεταξύ των ποικιλιών.

Το 1,1,6-τριμεθυλ-1,2-διϋδρόναφθαλίνιο (TDN), συνδέεται με τη διάσημη γεύση παλαίωσης του Riesling, που περιγράφεται ως πετρέλαιο, κηροζίνη, ντίζελ. Αυτό προκύπτει από την διάσπαση του καρτενοειδούς νεοξανθίνη με επακόλουθη αναδιάταξη η οποία καταλύεται ενζυμικά σε όξινο περιβάλλον. Ειδικά σε κρασιά από σταφύλια Riesling που καλλιεργούνται σε περιοχές με θερμό κλίμα, όπως η Αυστραλία ή η Νότια Αφρική η ταχύτητα της αντίδρασης είναι τόσο υψηλή που αυτό το ιδιαίτερο άρωμα της παλαίωσης επιτυγχάνεται σε 6 μόλις μήνες μετά τη συγκομιδή (Berger, 2007). Άλλες ποικιλίες όπως πχ το Chardonnay δεν παρουσιάζουν το άρωμα του TDN σε τέτοιο βαθμό όπως συμβαίνει Στο Riesling. Το TDN γενικά απουσιάζει από τα σταφύλια ή τους νέους οίνους, ενώ μπορεί να αναπτυχθεί μέχρι 200 µg / L σε παλαιωμένους οίνους, υπερβαίνοντας το όριο αντίληψης (20 µg / L) κατά 10 φορές.

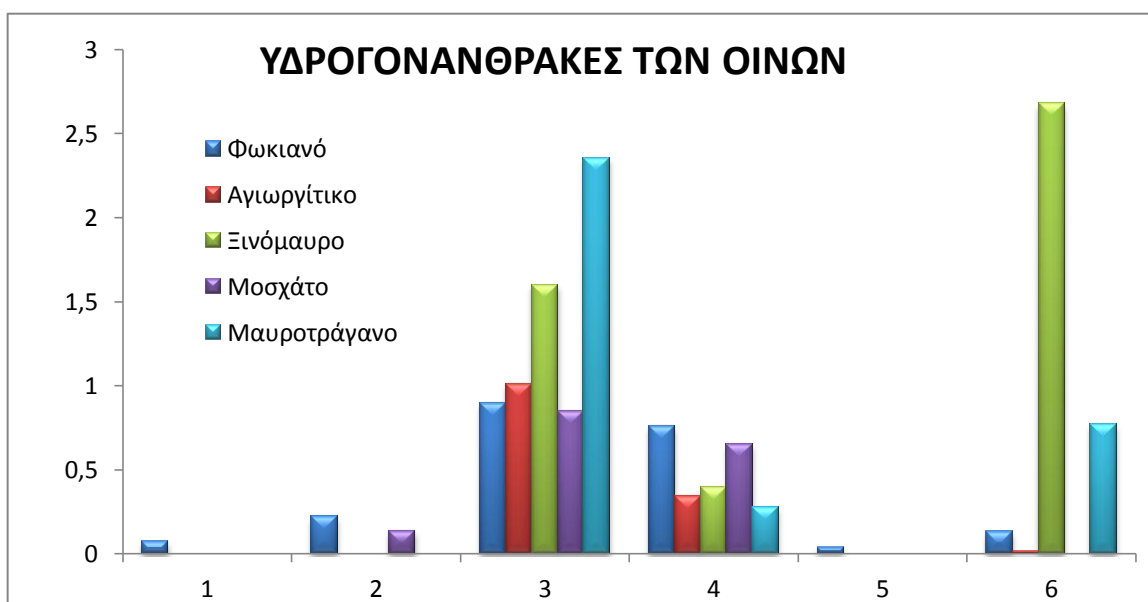
Στα δείγματα που εξετάστηκαν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε TDN παρουσιάστηκε στα Ξινόμαυρα σε συγκέντρωση 3 ppm σε σχέση με τα 0,8 ppm του Μαυροτράγανου, τα 0,1 ppm του Φωκιανού και τα 0.02 ppm του Αγιωργίτικου. Αυτό δεν είναι καθόλου τυχαίο αφού οι περισσότερες φιάλες που αναλύθηκαν από τη συγκεκριμένη ποικιλία ήταν παλαιάς σοδειάς (πριν το 2011). Η συγκεκριμένη ουσία αναπτύσσεται κατά την παλαίωση άρα ήταν αναμενόμενος ο εντοπισμός της. Στο Μοσχάτο απουσιάζει εντελώς διότι οι οίνοι από Μοσχάτο καταναλώνονται κατεξοχήν φρέσκοι.

Γενικά μεγαλύτερη συγκέντρωση υδρογονανθράκων εμφανίζει το Ξινόμαυρο και ακολουθεί το Μαυροτράγανο. Η ποικιλία με τη μικρότερη συγκέντρωση είναι το Αγιωργίτικο. Στον παρακάτω πίνακα (7.4) και σχήματα (7.14-7.15) συνοψίζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων

Πίνακας 7.4: Περιεκτικότητα (ppm) πτητικών υδρογονανθράκων των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο).

Ποικιλία Υδρογ/κάς	Φωκιανό (ppb)	Αγιωργίτικο (ppb)	Ξινόμαυρο (ppb)	Μοσχάτο (ppb)	Μαυροτράγανο (ppb)
Επτάνιο	0,1 ^b	ND	ND	ND	ND
STDEV	0,1				
Εννεάνιο	0,2 ^b	ND	ND	0,14 ^b	ND
STDEV	0,1			0,12	
Μεσιτυλένιο	0,9 ^a	1 ^a	1,6 ^a	0,8 ^a	2,4 ^a
STDEV	1,2	1	1,3	0,8	0,6
Δεκάνιο	0,8 ^c	0,3 ^a	0,4 ^{a,b}	0,7 ^{b,c}	0,3 ^a
STDEV	0,12	0,13	0,2	0,1	0,1
3-μεθυλο- δεκάνιο	0,04 ^b	ND	ND	ND	ND
STDEV	0,02				
1,1,6-τριμεθυλο- 1,2-διυδρο- ναφθαλίνιο	0,1 ^a	0,02 ^a	3 ^a	ND	0,8 ^a
STDEV	0,1	0,03	3		0,6
ΣΥΝΟΛΟ	2,14	1,32	5	1,64	3,5

* a,b,c: Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά σημαίνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$)



Σχήμα 7.14: Οι υδρογονάνθρακες των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο) όπου 1=επτάνιο, 2=εννεάνιο, 3=1,3,5 τριμεθυλο βενζόλιο(μεσιτυλένιο) 4=δεκάνιο, 5= 3-μεθυλο δεκάνιο, 6= TDN(1,1,6-τριμεθυλ-1,2-διυδροναφθαλίνιο)



Σχήμα 7.15: Συνολικό περιεχόμενο πτητικών υδατανθράκων των 5 ερυθρών Ελληνικών ποικιλιών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο).

7.1.5. ΤΑ ΤΕΡΠΕΝΙΑ ΤΩΝ ΟΙΝΩΝ

Τα τερπένια αποτελούν μια πολύ σημαντική κατηγορία ενώσεων που είναι κατά κύριο λόγο υπεύθυνα για το πρωτογενές άρωμα των οίνων. Ανήκουν στους δευτερογενείς μεταβολίτες των φυτών. Προέρχονται από την βασική μονάδα του ισοπρενίου - ισοπεντανίου (C₅). Η ομάδα αυτή αποτελείται από πάρα πολλά μέλη, με εξαιρετική ποικιλοότητα δομής. Η ονομασία τερπένιο προέρχεται από τη γερμανική λέξη *terpentin* (νέφτι), διότι από το προϊόν αυτό απομονώθηκαν τα πρώτα μέλη της ομάδας (Wikipedia). Προκειμένου να μελετηθεί η βιοσύνθεση των μονοτερπενίων στα σταφύλια, πρόδρομες ενώσεις επισημάνθηκαν με ραδιενεργά ισότοπα και εγχύθηκαν απευθείας στο ράγα του σταφυλιού. Οι μεταβολίτες εκχυλίστηκαν και ακολούθησε ανάλυσή τους σε πολυδιάστατη αέρια χρωματογραφία - φασματοσκοπία μάζας. Ως αποτέλεσμα, δύο ανεξάρτητες πορείες βιοσύνθεσης αποκαλύφθηκαν οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε διάφορα κυτταρικά οργανίδια των ραγών. Η βιοσυνθετική μεβαλονική οδός με πρόδρομο μόριο το ακέτυλο συνένζυμο Α και η βιοσυνθετική οδός του πυροσταφυλικού- φωσφογλυκεριναλδεΐδης (Berger, 2007).

Στις αναλύσεις που έλαβαν χώρα ταυτοποιήθηκαν 14 διαφορετικά τερπένια (Πίνακας 7.5) που στο σύνολό τους ανιχνεύθηκαν στους οίνους της ποικιλίας Μοσχάτο. Είναι χαρακτηριστικό το πείραμα που είχε διεξαχθεί κατά το οποίο

ταξιανθία μιας ποικιλίας Μοσχάτου εμβολιάστηκε σε βλαστό πολικίας Shiraz και αντίστροφα. Στα σταφύλια Μοσχάτου, αν και εμβολιασμένα σε Shiraz, εντοπίστηκαν μεγάλες ποσότητες μονοτερπενίων, αλλά χωρίς ανθοκυάνες, ενώ τα κόκκινα σταφύλια Shiraz δεν παρήγαγαν μονοτερπένια, παρότι αναπτύχθηκαν σε αμπέλι Μοσχάτου. Αυτό υποδηλώνει ότι η παραγωγή μονοτερπενίων λαμβάνει χώρα στις ράγες του σταφυλιού και είναι πολλή χαρακτηριστική για την ποικιλία Μοσχάτο (Berger, 2007).

Από αυτά, το τερπένιο με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση που εντοπίστηκε αποκλειστικά και μόνο στο Μοσχάτο είναι η λιναλοόλη σε συγκέντρωση 13 ppm. Είναι μια τερπενική αλκοόλη η οποία έχει δύο εναντιομερείς δομές που απαντώνται και οι δύο στη φύση, την (R) και την (S). Κάθε εναντιομερές προκαλεί διαφορετικές αποκρίσεις στους ανθρώπινους νευρώνες, και ως εκ τούτου ταξινομούνται ως ενώσεις που διαθέτουν ξεχωριστές μυρωδιές. Η (S) - (+) - λιναλοόλη γίνεται αντιληπτή ως γλυκιά, λουλουδάτη, (κατώφλι αντίληψης 7,4 ppm) και η (R) -μορφή ως πιο ξυλώδης με οσμή λεβάντας (κατώφλι αντίληψης 0,8 ppm). Συνθέτεται από το πυροφωσφορικό ισοπεντενύλιο με ενδιάμεσο προιόν το πυροφωσφορικό γερανύλιο, με καταλύτη τη συνθάση της λιναλοόλης (LIS), η οποία ανήκει σε μια κατηγορία ενζύμων (μονοτερπενικές συνθάσες) που είναι δεσμευμένα στην κυτταρική μεμβράνη (Wikipedia). Απαντάται φυσικά σε αρκετά λουλούδια και αρωματικά φυτά και χρησιμοποιείται στην αρωματοποιία και στην κοσμετολογία.

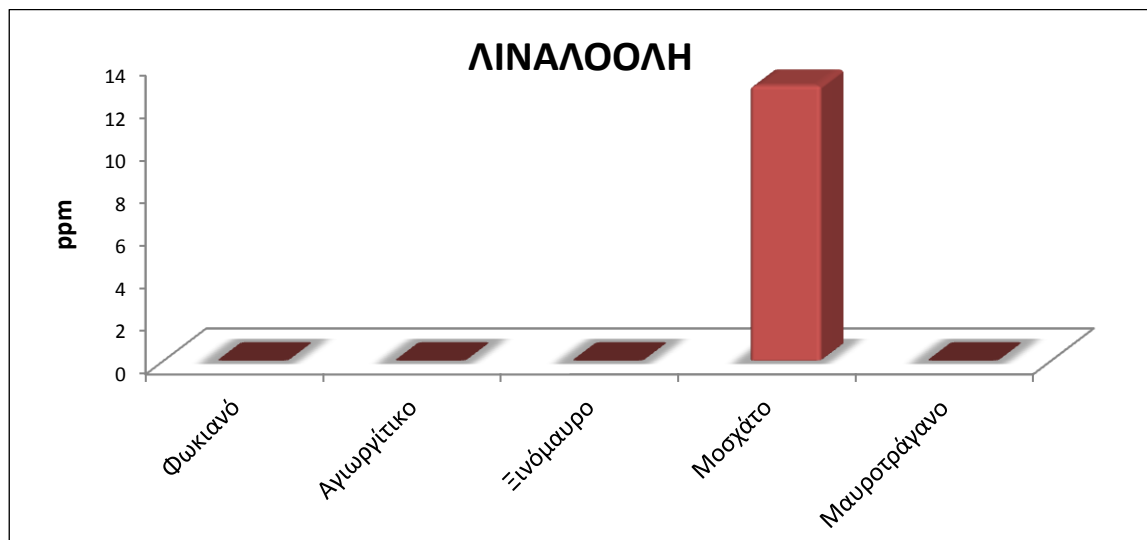
Έκτος από τη λιναλοόλη στο Μοσχάτο εμφανίζονται αποκλειστικά και άλλα τερπένια (β-μυρσινένιο: 0,3 ppm, cis-οκιμένιο: 0,25 ppm, β-οκυμένιο: 0,4 ppm, οξείδιο της νερόλης: 0,4 ppm, αιθέρας της γερανιόλης: 0,7 ppm, α-τερπινένιο: 0,5 ppm, γ-τερπινένιο: 0,12 ppm, β-σιτρονεόλη: 0,5 ppm, Ηο-τριενόλη: 0,5 ppm) τα οποία συνεισφέρουν στο πρωτογενές άρωμα αυτής της ποικιλίας. Έτσι εξηγείται το γεγονός ότι το Μοσχάτο, σε σχέση με τις υπόλοιπες ποικιλίες, χαρακτηρίζεται από το πρωτογενές του άρωμα.

Η ποικιλία με τη δεύτερη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε τερπένια είναι το Ξινόμαυρο. Συγκεκριμένα εμφανίζει μεγαλύτερη συγκέντρωση σε δύο τερπένια το α-τερπινολένιο και τη α-τερπινεόλη (Σχήμα 7.17). Στα παρακάτω σχήματα (7.16, 7.17, 7.18) συνοψίζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων.

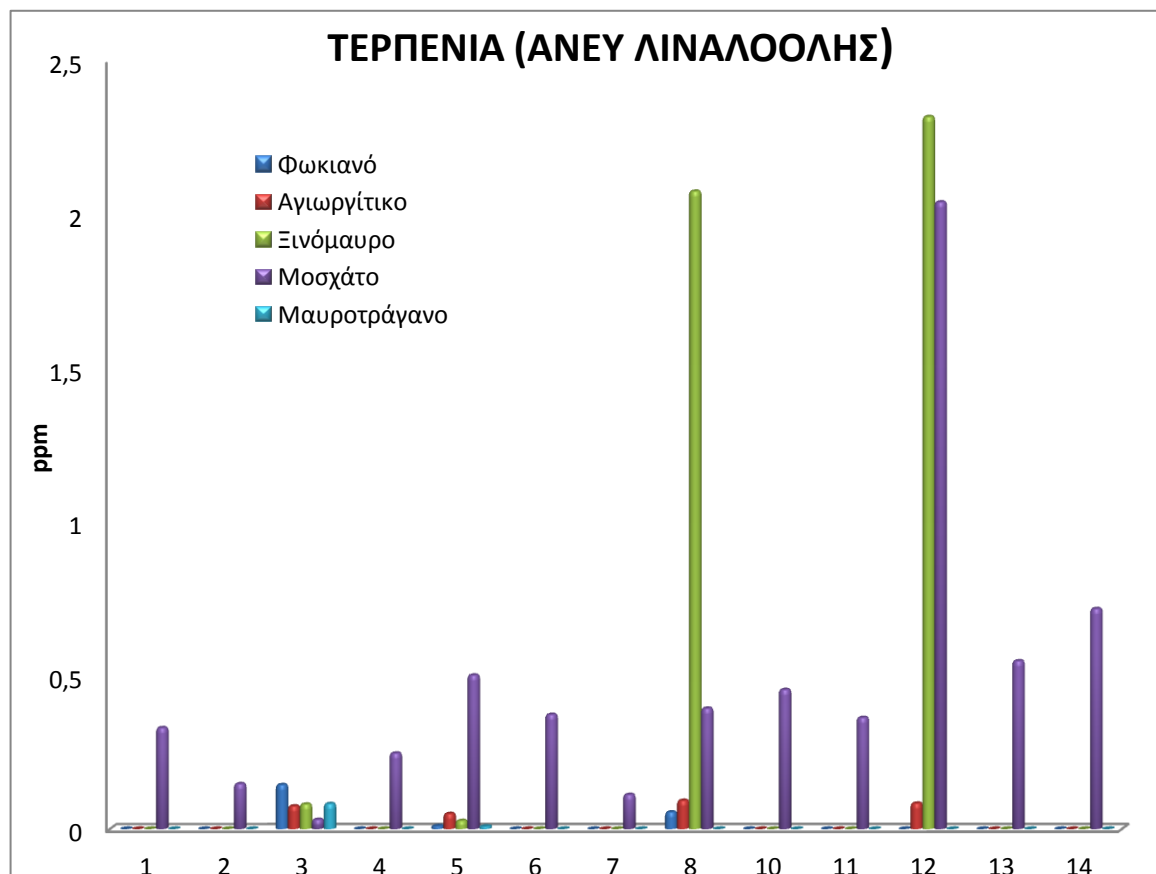
Πίνακας 7.5: Περιεκτικότητα (ppm) πτητικών τερπενίων των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο).

Ποικιλία Τερπένιο	Φωκιανό (ppm)	Αγιωργίτικο (ppm)	Ξινόμαυρο (ppm)	Μοσχάτο (ppm)	Μαυροτράγανο (ppm)
β- μυρσινένιο	ND	ND	ND	0,3 ^b	ND
STDEV				0,2	
α-τερπινένιο	ND	ND	ND	0,15 ^b	ND
STDEV				0,08	
κυμένιο	0,15 ^a	0,07 ^a	0,08 ^a	0,03 ^a	0,08 ^a
STDEV	0,09	0,12	0,08	0,04	0,03
cis-οκυμένιο	ND	ND	ND	0,25 ^b	ND
STDEV				0,09	
dl-Λεμονένιο	0,01 ^a	0,05 ^a	0,03 ^a	0,5 ^b	0,01 ^a
STDEV	0,02	0,09	0,03	0,2	0,01
β-οκυμένιο	ND	ND	ND	0,4 ^b	ND
STDEV				0,2	
γ-τερπινένιο	ND	ND	ND	0,12 ^b	ND
STDEV				0,08	
α-τερπινολένιο	ND	0,1 ^{a,b}	2,1 ^{a,b}	0,4 ^b	ND
STDEV		0,1	2,1	0,4	
Λινολοόλη	ND	ND	ND	13 ^b	ND
STDEV				3	
Ηο-τριενόλη	ND	ND	ND	0,5 ^b	ND
STDEV				0,3	
Οξείδιο νερόλης	ND	ND	ND	0,4 ^b	ND
STDEV				0,2	
α-τερπινεόλη	ND	ND	2,3 ^b	2 ^b	ND
STDEV			2,1	0,9	
β-σιτρονεόλη	ND	ND	ND	0,5 ^b	ND
STDEV				0,3	
αιθυλαιθέρας της γερανιόλης	ND	ND	ND	0,7 ^b	ND
STDEV				0,4	
ΣΥΝΟΛΟ	0,2	0,22	4,51	19,25	0,09

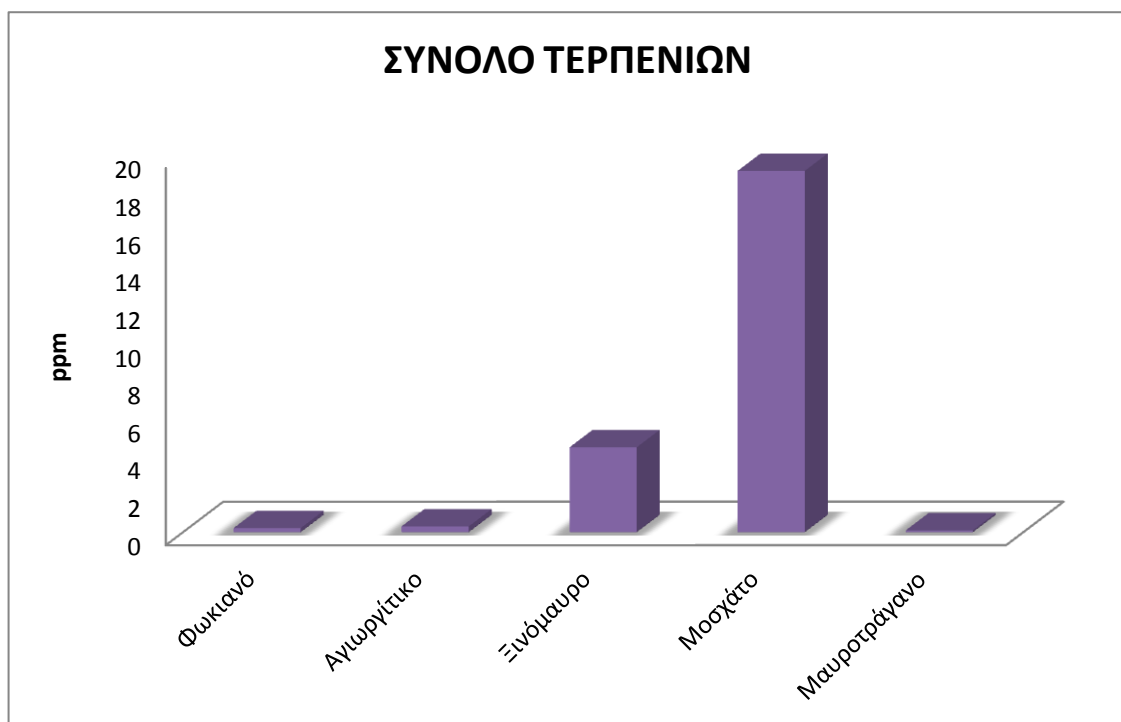
* a,b,c: Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά σημαίνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$)



Σχήμα 7.16: Η λιναλοόλη των οίνων των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο)



Σχήμα 7.17: Τα τερπένια των των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο) όπου 1=β-μυρσινένιο, 2=α-τερπινένιο, 3= κυμένιο, 4=cis οκυμένιο, 5=λεμονένιο, 6=β-οκυμένιο, 7=γ-τερπινένιο, 8=α-τερπινολένιο, 10= Ηο τριενόλη, 11=οξειδίο νερόλης 12= α-τερπινεόλη, 13=β-σιπρονεόλη, 14=αιθυλαιθέρας της γερανιόλης.



Σχήμα 7.18: Συνολικό περιεχόμενο πτητικών τερπενίων των 5 ερυθρών Ελληνικών ποικιλιών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο).

7.1.6. ΑΛΛΕΣ ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Ακετάλες

Η μοναδική ακετάλη που ανιχνεύθηκε στα δείγματα κρασιών που εξετάστηκαν είναι το 1,1-διαιθοξυαιθάνιο. Η ακετάλη αυτή σχηματίζεται από την αντίδραση της ακεταλδεΐδης με αιθανόλη, και θεωρείται ως μια σημαντική αρωματική ένωση που συνεισφέρει στο τριτογενές άρωμα των οίνων αφού σχηματίζεται κυρίως κατά τη διάρκεια της παλαίωσης (Jackson, 2009). Προσδίδει χορταρώδη οσμή

Πίνακας 7.7: Περιεκτικότητα (ppm) ακετάλης των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο).

Ποικιλία	Φωκιανό (ppm)	Αγιωργίτικο (ppm)	Ξινόμαυρο (ppm)	Μοσχάτο (ppm)	Μαυροτράγανο (ppm)
Ακετάλη(Ethane, 1,1-diethoxy-)	0,2 ^a	0,2 ^a	0,9 ^a	0,06 ^a	ND
STDEV	0,2	0,2	1,3	0,1	

* a,b,c: Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά σημαίνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$)



Σχήμα 7.19: Το 1,1 διαιθόξυαιθάνιο των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο)

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω αποτελέσματα η ποικιλία με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση της ακετάλης είναι το Ξινόμαυρο με 0,9 ppm και ακολουθούν το Αγιωργίτικο με 0,2 ppm, το Φωκιανό με 0,2 ppm, και το Μοσχάτο με 0,06 ppm. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση της ακετάλης στο Ξινόμαυρο ίσως να οφείλεται στο ότι η συγκεκριμένη ποικιλία δίνει οίνους παλαιώσης. Οι διαφορές στην συγκέντρωσή της δεν είναι στατιστικά σημαντικές μεταξύ των ποικιλιών.

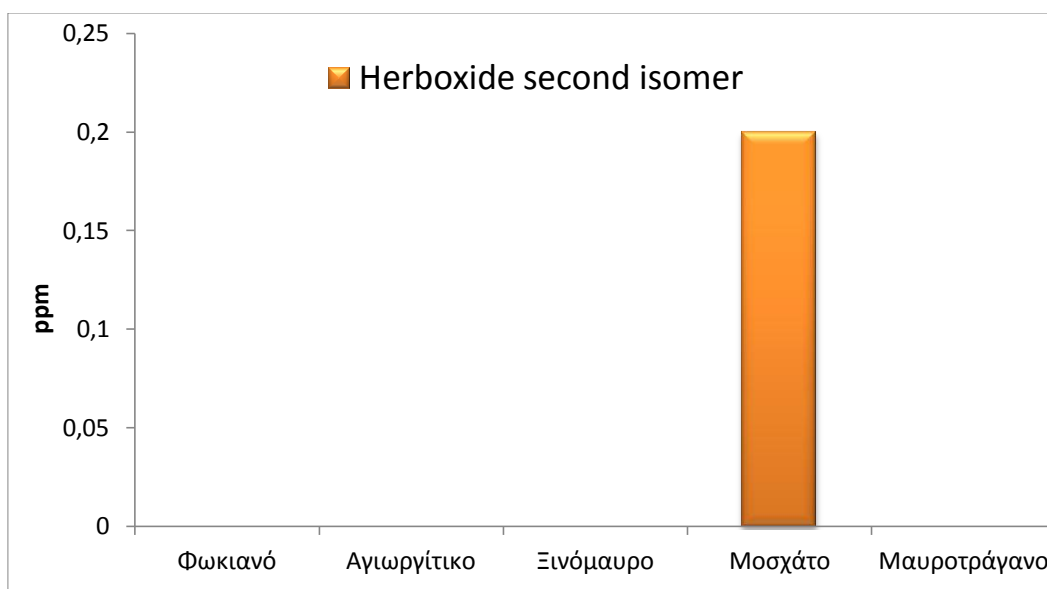
🚦 Φουρανόνες

Ανιχνεύθηκε μια μόνο φουρανόνη στα δείγματά μας η Herboxide second isomer(5-ισοπροπενυλ-2-μεθυλ-2-βινιλτετραυδροφουράνιο ή trans άνυδρο οξείδιο της λιναλοόλης) αποκλειστικά στους οίνους της ποικιλίας Μοσχάτο. Η ποσότητά της είναι σχετικά μικρή (0.2 ppm) και ίσως να προέρχεται από οξείδωση της λιναλοόλης.

Πίνακας 7.8: Περιεκτικότητα (ppm) φουρανόνης των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο).

Ποικιλία	Φωκιανό (ppm)	Αγιωργίτικο (ppm)	Ξινόμαυρο (ppm)	Μοσχάτο (ppm)	Μαυροτράγανο (ppm)
Herboxide second isomer	ND	ND	ND	0,2 ^b	ND
STDEV				0,2	

* a,b,c: Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά σημαίνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$)



Σχήμα 7.20: Το Herboxide second isomer των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο)

✚ Ετεροκυκλικές ενώσεις

Στην κατηγορία αυτή ανήκει το βιτισπιράνιο το οποίο ανιχνεύθηκε σε όλα τα δείγματα. Πρόκειται για μια ετεροκυκλική ένωση που σχηματίζεται αργά κατά τη διάρκεια της ζύμωσης φτάνοντας σε συγκεντρώσεις από 20-100 ppb αλλά μπορεί να παρούσα, σε μικρά ποσοστά, και στο μούστο (ymdb-yeast metabolome database)

Πίνακας 7.9: Περιεκτικότητα (ppm) βιτισπιρανίου των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο).

Ποικιλία	Φωκιανό (ppm)	Αγιωργίτικο (ppm)	Ξινόμαυρο (ppm)	Μοσχάτο (ppm)	Μαυροτράγανο (ppm)
Βιτισπιράνιο	0,5 ^a	0,2 ^a	0,7 ^a	0,2 ^a	0,6 ^a
STDEV	0,5	0,2	0,3	0,2	0,3

* a,b,c: Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά σημαίνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$)

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα η ποικιλία στην οποία ανιχνεύθηκε η μεγαλύτερη ποσότητα βιτισπιρανίου είναι το Ξινόμαυρο (0,7 ppm) ενώ όλες οι υπόλοιπες ποικιλίες εμφανίζουν μικρότερες συγκεντρώσεις (0,6 ppm στο Μαυροτράγανο, 0,5 ppm στο Φωκιανό, 0,2 ppm στο Αγιωργίτικο και 0,2 ppm στο Μοσχάτο). Οι διαφορές στη συγκέντρωση του βιτισπιρανίου δεν είναι στατιστικά σημαντικές μεταξύ των ποικιλιών.



Σχήμα 7.21: Το βιτισπιράνιο των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο)

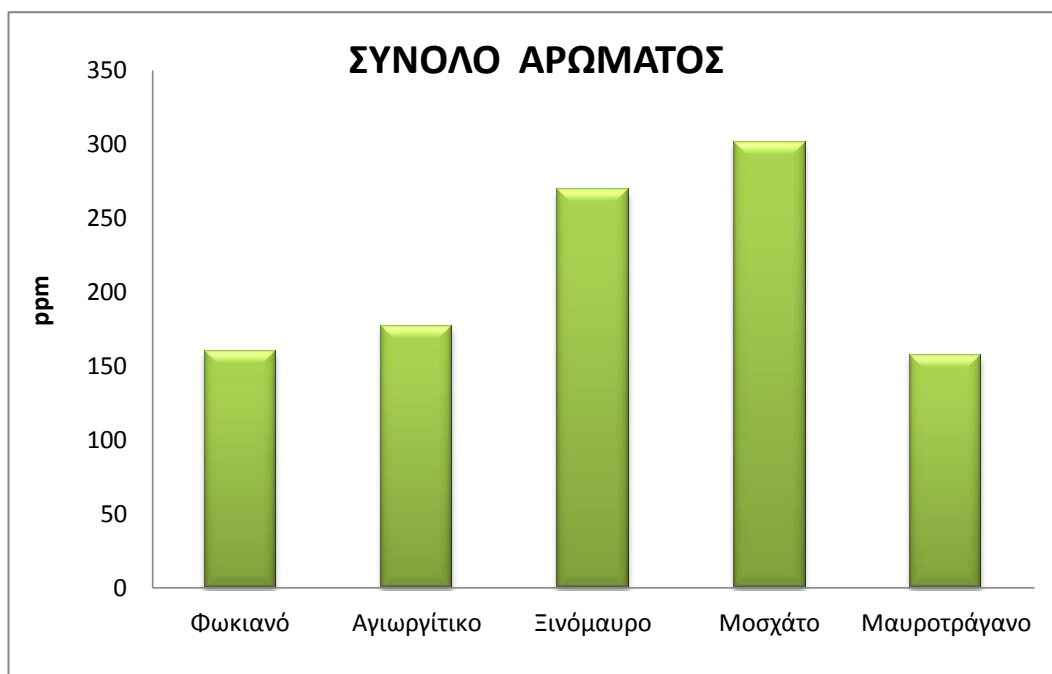
Θειούχες ενώσεις

Αξίζει να σημειωθεί ότι σε κανένα δείγμα κρασιού δεν εντοπίστηκαν θειούχες ενώσεις. Αυτές, όπως έχει ειπωθεί στο Κεφάλαιο 3, προσδίδουν ανεπιθύμητες οσμές στους οίνους, με εξαίρεση κάποιων μερκαπτανών που διαμορφώνουν το πρωτογενές άρωμα της ποικιλίας Sauvignon Blanc (Jackson, 2002). Οι περισσότερες θειούχες ενώσεις προκύπτουν από το μεταβολισμό του θείου που χρησιμοποιείται στη φυτοπροστασία της αμπέλου και δίδουν αρώματα βρασμένου λάχανου και κρεμμυδιού. Το γεγονός ότι δεν ανιχνεύθηκαν σε κανένα δείγμα μπορεί να σηματοδοτεί την σύγχρονη αντίληψη των Ελλήνων αμπελουργών και οινοποιών σχετικά με τους κανόνες ορθής αγροτικής πρακτικής που οδηγούν στην παραγωγή οίνων υψηλής ποιότητας.

7.1.7. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΑ ΠΤΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΩΝ ΟΙΝΩΝ

- **Συνολικό άρωμα των οίνων**

Συναθροίζοντας όλα τα επιμέρους πτητικά συστατικά μπορούμε να έχουμε μια γενική εικόνα σχετικά με το συνολικό αρωματικό προφίλ των υπό εξέταση ποικιλιών. Στο παρακάτω σχήμα (7.22) απεικονίζεται καθαρά η υπεροχή του Μοσχάτου οίνου σε ότι αφορά στην ολική ποσότητα (ppm) των πτητικών του συστατικών.



Σχήμα 7.22: Το συνολικό άρωμα των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο)

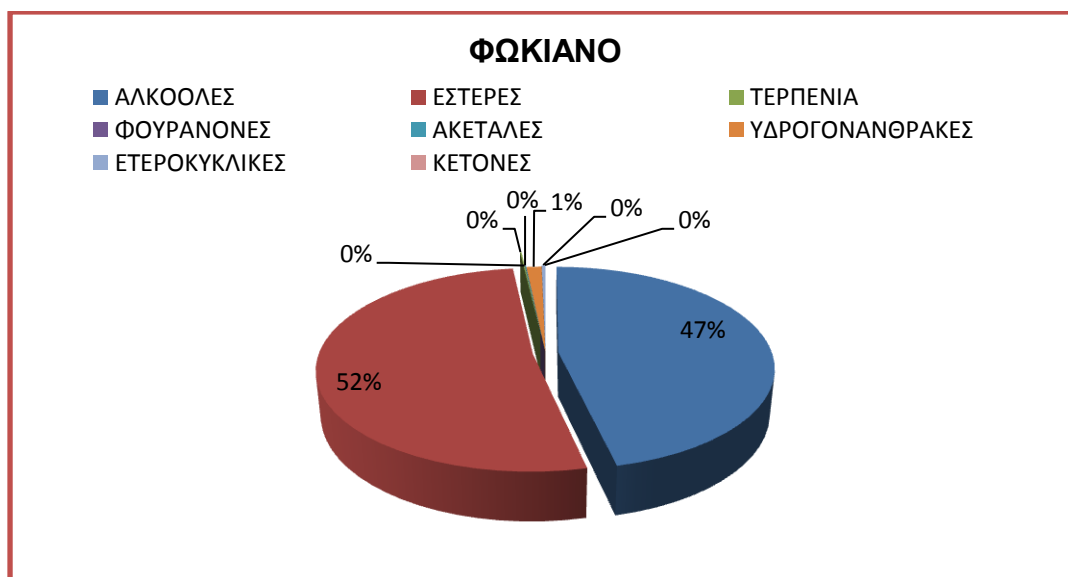
Η υπεροχή αυτή οφείλεται στις ιδιαίτερες αυξημένες ποσότητες του Μοσχάτου οίνου σε εστέρες και τερπένια (σχήματα 7.11-7.18). Ακολουθεί το Ξινόμαυρο το οποίο διακρίνεται από τη μεγαλύτερη συγκέντρωση αλκοολών (Σχήμα 7.6). Στις υπόλοιπες ποικιλίες η διαφοροποίησή τους σχετικά με τα ολικά πτητικά τους συστατικά είναι μικρή.

Το γεγονός βέβαια ότι ένα κρασί διαθέτει μεγάλη συγκέντρωση πτητικών συστατικών, δεν εξασφαλίζει απόλυτα την ένταση του αρώματός του. Αυτό συμβαίνει γιατί καθοριστικό ρόλο στο αρωματικό δυναμικό δύναται να έχουν συστατικά που βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, αντίθετα με άλλα που μπορεί να είναι σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις και να εξασφαλίζουν μικρή συμβολή σε αυτό. Το παραπάνω φαινόμενο εξηγείται σύμφωνα με το κατώφλι αντίληψης, την μικρότερη δηλαδή συγκέντρωση στην οποία μπορεί να ανιχνευθεί κάποια αρωματική ουσία (Jackson, 2009).

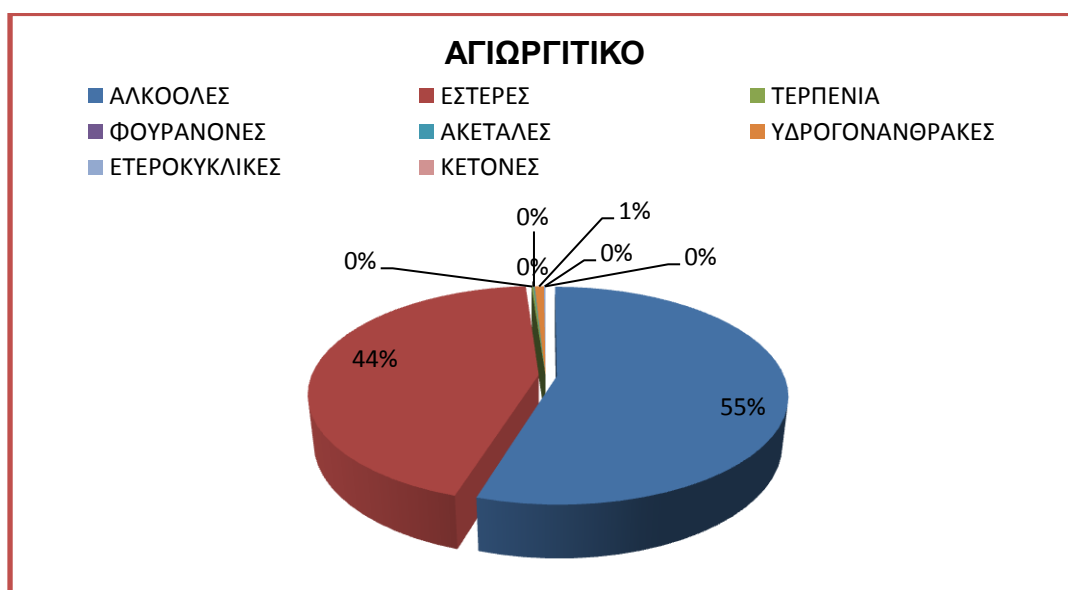
Η ανθρώπινη ευαισθησία στις αρωματικές ουσίες κυμαίνεται σε εύρος πάνω από 10 τάξεις μεγέθους. Ακόμη και η ευαισθησία προς την ίδια ή χημικώς συγγενών ενώσεων μπορεί να δείξει τεράστια διακύμανση. Για παράδειγμα, τα όρια ανίχνευσης της Τριχλωροανισόλης (TCA) και των πυραζινών εκτείνονται σε 4 και 9 τάξεις μεγέθους. Οι τιμές του κατωφλίου αντίληψης εξαρτώνται τόσο από το διαλύτη στον οποίο η ένωση είναι διαλυμένη όσο και από την παρουσία άλλων πτητικών

ενώσεων. Οι ενώσεις μπορεί να δρουν συνεργιστικά σε συγκεντρώσεις κάτω ενός ορίου, μειώνοντας αμοιβαία τα αντίστοιχα κατώφλια ανίχνευσής τους (Voilley & Lubbers, 1999). Οι διαλύτες, επηρεάζοντας τη πτητικότητα μπορούν επίσης να επιδράσουν στις τιμές κατωφλίου.

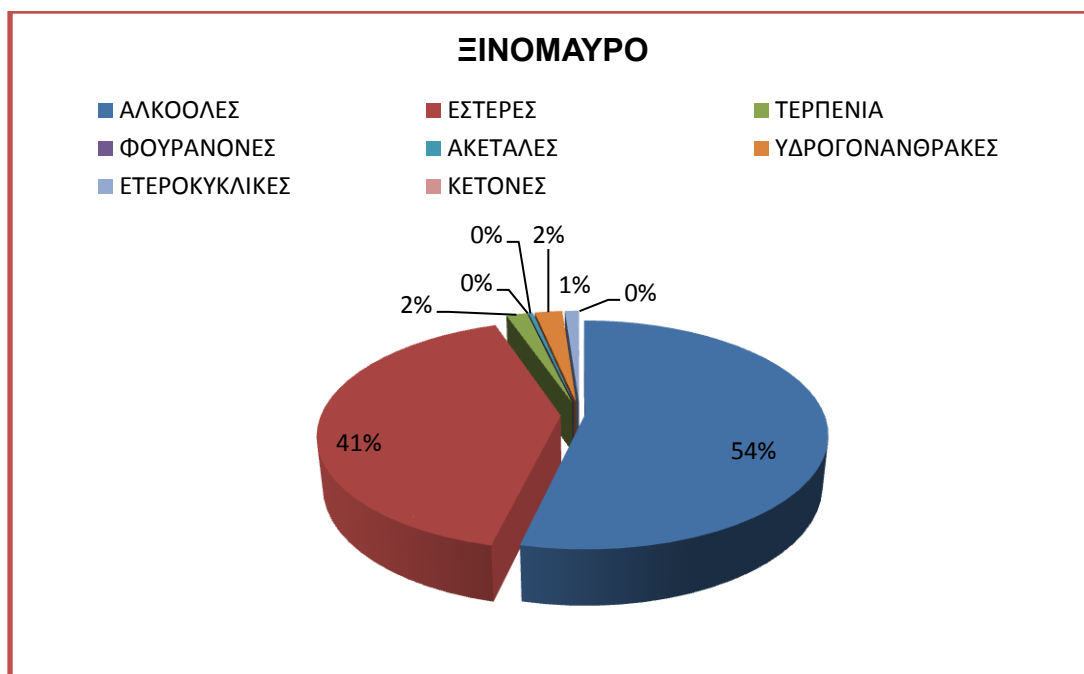
- **Αναλογία επιμέρους συστατικών στο συνολικό πτητικό προφίλ των οίνων**



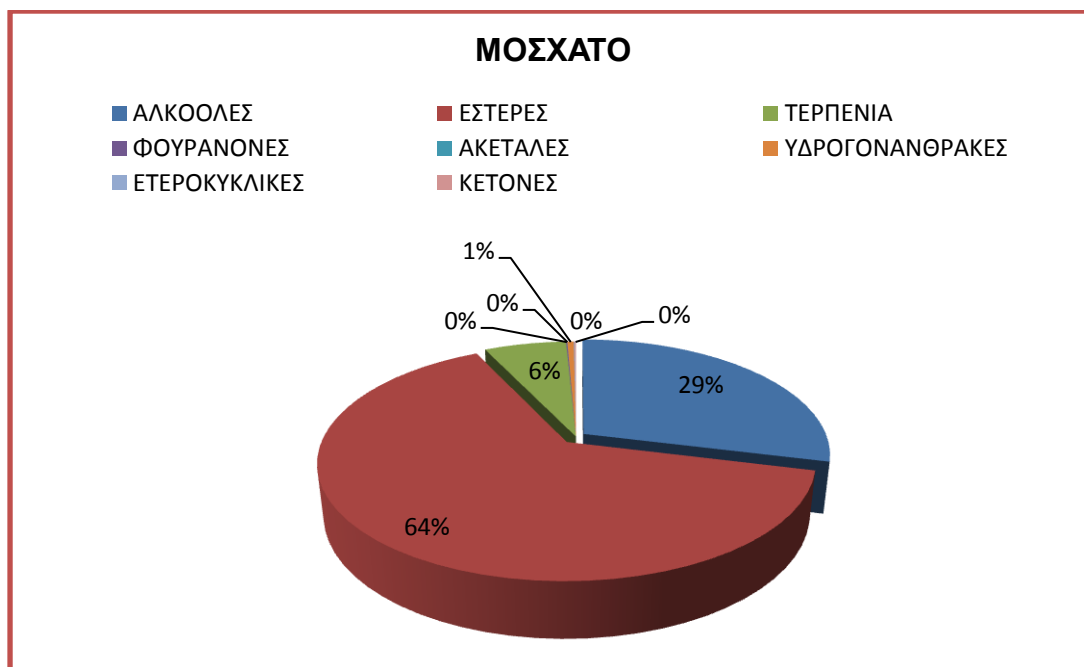
Σχήμα 7.23: Επί τοις 100 αναλογία πτητικών συστατικών στο συνολικό αρωματικό προφίλ της ποικιλίας Φωκιανό



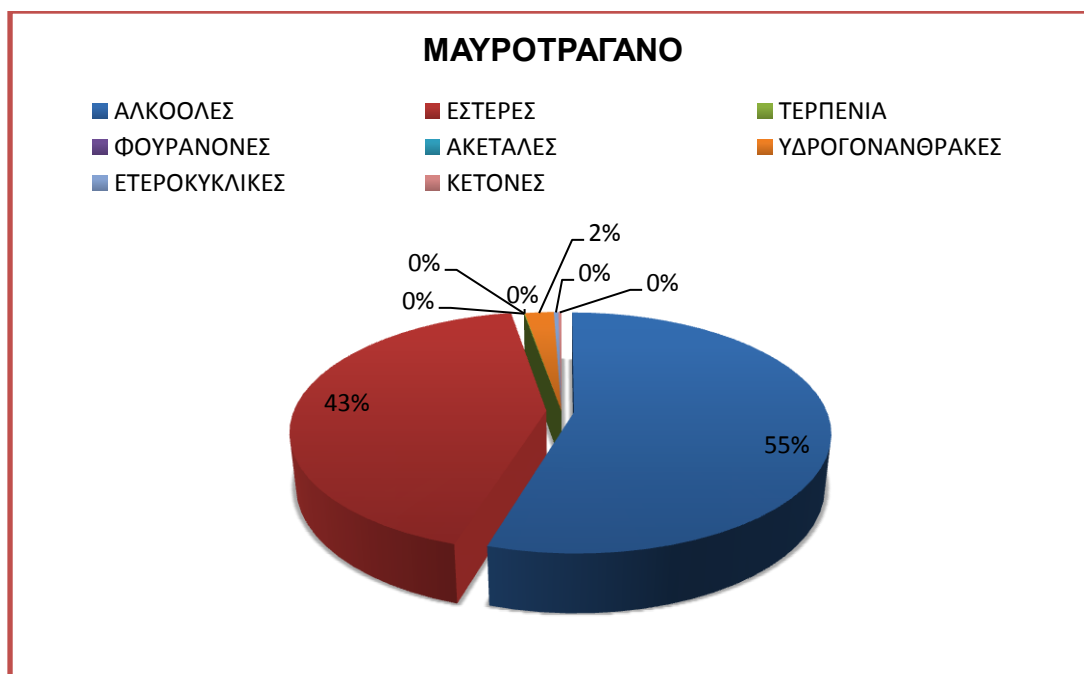
Σχήμα 7.24: Επί τοις 100 αναλογία πτητικών συστατικών στο συνολικό αρωματικό προφίλ της ποικιλίας Αγιωργίτικο



Σχήμα 7.25: Επί τοις 100 αναλογία πτητικών συστατικών στο συνολικό αρωματικό προφίλ της ποικιλίας Ξινόμαυρο



Σχήμα 7.26: Επί τοις 100 αναλογία πτητικών συστατικών στο συνολικό αρωματικό προφίλ της ποικιλίας Μοσχάτο



Σχήμα 7.27: Επί τοις 100 αναλογία πτητικών συστατικών στο συνολικό αρωματικό προφίλ της ποικιλίας Μαυροτράγανο

Όπως φαίνεται στα παραπάνω σχήματα υπάρχουν σημαντικές διαφορές στην αναλογία των κατηγοριών των πτητικών συστατικών σε σχέση με το σύνολο. Στο Φωκιανό οι αλκοόλες καταλαμβάνουν ένα ποσοστό 47%, ενώ οι εστέρες το 52% του συνόλου. Το σύνολο των πτητικών συστατικών συμπληρώνεται με τους υδρογονάνθρακες σε ποσοστό 1%. Οι υπόλοιπες κατηγορίες βρίσκονται σε μη υπολογίσιμες συγκεντρώσεις.

Αντίστοιχα στο Αγιωργίτικο οι κατηγορίες των πτητικών συστατικών που καταλαμβάνουν ποσοστό επί του συνόλου είναι οι αλκοόλες, οι εστέρες και οι υδρογονάνθρακες με τη διαφορά ότι οι αλκοόλες κυμαίνονται στο 55% και οι εστέρες στο 44%.

Διαφορετικά είναι τα συμπεράσματα για το Ξινόμαυρο. Εδώ παρατηρούμε ότι εκτός από τις αλκοόλες (54%) και τους εστέρες (41%), στη διαμόρφωση του αρώματος συμμετέχουν και άλλες ομάδες. Συγκεκριμένα τα τερπένια συνεισφέρουν σε ποσοστό 2%, οι ετεροκυκλικές ενώσεις σε ποσοστό 1% και οι υδρογονάνθρακες σε ποσοστό 2%.

Σε ότι αφορά στο Μαυροτράγανο η εικόνα του προσομοιάζει αρκετά με αυτή του Αγιωργίτικου. Οι αλκοόλες βρίσκονται σε ποσοστό 55%, οι εστέρες σε ποσοστό 43% και οι υδρογονάνθρακες σε ποσοστό 2%.

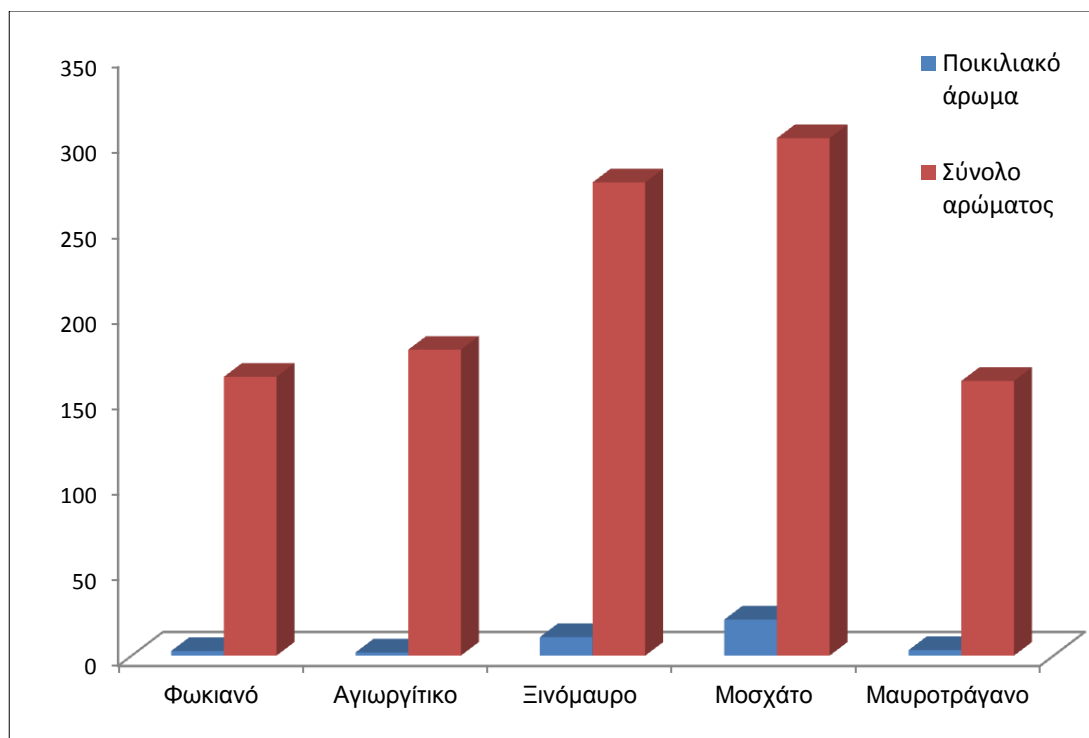
Τη μεγαλύτερη διαφοροποίηση την παρουσιάζει το Μοσχάτο. Στην ποικιλία αυτή η διαμόρφωση του αρωματικού προφίλ οφείλεται σε τέσσερις κατηγορίες ενώσεων που συμμετέχουν όμως με σημαντικά διαφορετικά ποσοστά από ότι στα υπόλοιπα κρασιά. Είναι εμφανής η μεγάλη συνεισφορά των τερπενίων σε ποσοστό 6% καθώς και η ιδιαίτερη συμμετοχή των εστέρων. Το ποσοστό τους αγγίζει το 64% κάτι που δεν έχει σημειωθεί σε καμία άλλη ποικιλία. Κατά συνέπεια οι αλκοόλες κυμαίνονται στα χαμηλότερα επίπεδα (29%). Οι υδρογονάνθρακες συμπληρώνουν το αρωματικό προφίλ σε ποσοστό μόλις 1%.

- **Συμμετοχή πρωτογενούς αρώματος στο συνολικό άρωμα των οίνων**

Ακολουθώντας την κατάταξη του Berger (2007) σχετικά με τις ενώσεις που είναι υπεύθυνες για το ποικιλιακό άρωμα των οίνων (Κεφάλαιο 3, § 3.2.1) μπορούμε να εξάγουμε κάποια συμπεράσματα σχετικά με το ποσοστό συμμετοχής του πρωτογενούς αρώματος στο συνολικό αρωματικό προφίλ των κρασιών.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 7.28 το πρωτογενές άρωμα συμμετέχει περισσότερο στο αρωματικό προφίλ των ποικιλιών Μοσχάτου και Ξινόμαυρου. Αυτό είναι αναμενόμενο κρίνοντας από τη συνολική συγκέντρωση των τερπενίων που είναι η βασική κατηγορία ενώσεων υπεύθυνη για το ποικιλιακό άρωμα των εξεταζόμενων οίνων. Με το δεδομένο ότι κατά τις αναλύσεις στον GC-MS δεν ανιχνεύθηκαν πυραζίνες και μερκαπτάνες, οι οποίες συμβάλλουν σημαντικά στη διαμόρφωση του ποικιλιακού αρώματος, για τους εξεταζόμενους οίνους το πρωτογενές άρωμα συνθέτεται κυρίως από τα τερπένια. Έτσι η ποσοστιαία συνεισφορά του πρωτογενούς αρώματος για κάθε εξεταζόμενη ποικιλία διαμορφώνεται ως εξής:

Ποικιλία	% ποσοστό συμμετοχής του ποικιλιακού αρώματος επί του συνόλου
Φωκιανό	1,67 %
Αγιωργίτικο	1,05%
Ξινόμαυρο	3,07%
Μοσχάτο	6,97%
Ματροτράγανο	2,03%



Σχήμα 7.28: Το ποικιλιακό άρωμα των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο) σε σχέση με το ολικό

7.2: Χρώμα

Με μια πρώτη ματιά ήταν έκδηλη η χρωματική διαφορά που παρουσίασαν τα υπό μελέτη κρασιά κυρίως σε ότι αφορά στην φωτεινότητα του χρώματός τους. Κάποια ήταν ιδιαιτέρως σκουρόχρωμα (Μαυροτράγανο), ενώ άλλες ποικιλίες εμφάνισαν πιο λαμπερή, ανοιχτή χροιά (Φωκιανό). Επίσης ορισμένες ποικιλίες είχαν βαθύ κόκκινο χρώμα (Μαυροτράγανο-Ξινόμαυρο), ενώ σε άλλες η απόχρωση που παρουσίασαν ήταν πιο πορτοκάλι ή ρόδινη (Μοσχάτο).

Για την αντικειμενική μέτρηση του χρώματος χρησιμοποιήθηκε το χρωματόμετρο Hunter που μετατρέπει το ποιοτικό ψυχολογικό αίσθημα του χρώματος σε ποσοτική μέτρηση. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν καταγράφονται στον πίνακα 7.10 και στο σχήμα 7.29

Πίνακας 7.10: Το χρώμα των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο).

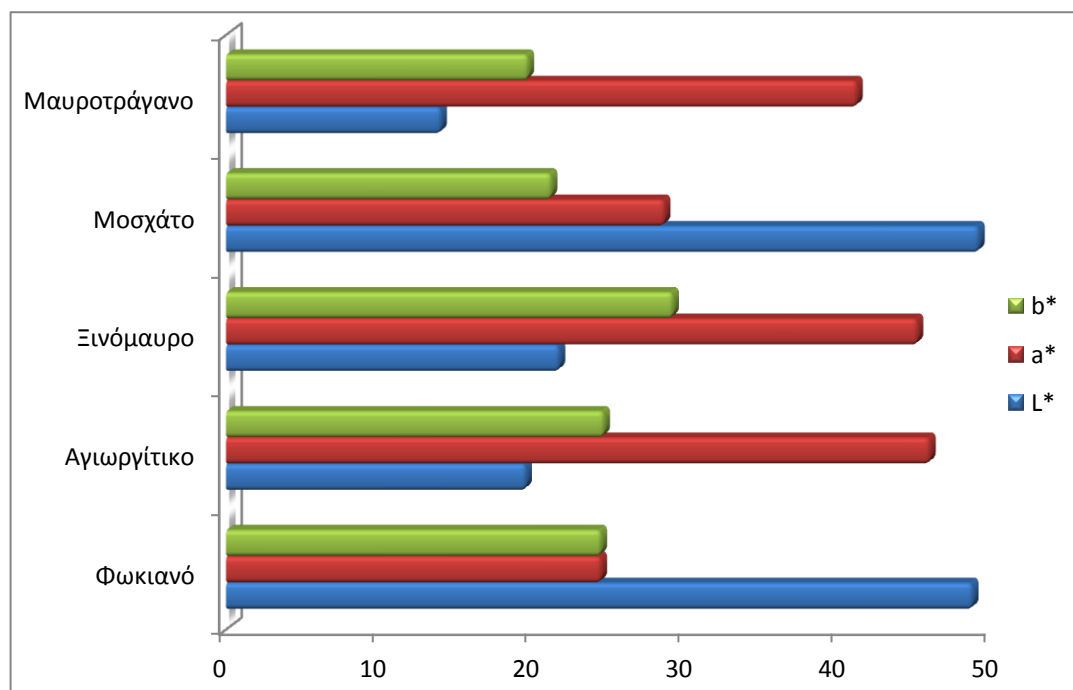
Ποικιλία	L*	a*	b*
Φωκιανό	49 ^a	25 ^a	24 ^b
STDEV	8	8	7
Αγιωργίτικο	20 ^a	46 ^b	28 ^{a,b}
STDEV	3,5	1	4
Ξινόμαυρο	22 ^a	45 ^b	29 ^{a,b}
STDEV	6	1	6
Μοσχάτο	49 ^b	29 ^a	21 ^a
STDEV	13	11	5,5
Μαυροτράγανο	14 ^b	41 ^b	20 ^a
STDEV	4	3	6

* a,b,c: Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια γραμμή σημαίνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$)

Δεδομένου ότι η παράμετρος L* μετράει τη φωτεινότητα, παρατηρούμε ότι σημειώνει αυξημένες τιμές για το Φωκιανό (49) και το Μοσχάτο (49), ενώ ιδιαιτέρως χαμηλή είναι η τιμή που καταγράφεται για το Μαυροτράγανο (14). Το Αγιωργίτικο και το Ξινόμαυρο έχουν παραπλήσιες τιμές 22 και 20 αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά ήταν αναμενόμενα, κρίνοντας από την αρχική εντύπωση που έδωσαν τα κρασιά κατά το άνοιγμα της φιάλης. Οι διαφορές στην τιμή της παραμέτρου L* μεταξύ του Φωκιανού, Αγιωργίτικου και Ξινόμαυρου καθώς και μεταξύ των ποικιλιών Μοσχάτο και Μαυροτράγανο δεν είναι στατιστικά σημαντικές. Στατιστικά σημαντικές διαφορές παρατηρήθηκαν μεταξύ των τριών (Φωκιανό, Αγιωργίτικο και Ξινόμαυρο) και των δύο (Μοσχάτο και Μαυροτράγανο) ανωτέρω ποικιλιών.

Όσον αφορά στην παράμετρο a* η οποία δηλώνει ερυθρότητα, οι τιμές της είναι υψηλές για το Αγιωργίτικο (46), το Ξινόμαυρο (45) και το Μαυροτράγανο (41) και αρκετά χαμηλότερες για το Μοσχάτο (29) και και το Φωκιανό (25). Αυτό φανερώνει το πιο έντονα ερυθρό χρώμα που παρουσιάζουν οι τρεις πρώτες ποικιλίες. Η απόχρωση του Μοσχάτου είναι ρόδινη και του Φωκιανού πιο ανοιχτή ερυθρή με πορτοκαλί χροιά.

Η παράμετρος b* που σε θετικές τιμές είναι μέτρο της κιτρινότητας είναι παραπλήσια σε όλες τις ποικιλίες και κυμαίνεται από 20 ως 29. Η ποικιλία με την πιο κιτρινίζουσα χροιά είναι το Ξινόμαυρο (29) και με τη λιγότερο κιτρινωπή είναι το Μαυροτράγανο(20).



Σχήμα 7.29: Οι παράμετροι L* a* b* στις 5 ποικιλίες ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μυροτράγανο)

Το χρώμα του οίνου είναι ένα φαινόμενο ιδιαίτερα πολύπλοκο στην κατανόηση και ερμηνεία του το οποίο εξαρτάται από αρκετές παραμέτρους. Σαφέστατα αποτελεί χαρακτηριστικό κυρίως της ποικιλίας και επηρεάζεται λιγότερο από τις οινοποιητικές τεχνικές.

Καθοριστικό παράγοντα παίζει η ποσότητα των ανθοκυανών που εκχυλίζεται από τους φλοιούς των σταφυλιών κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης. Με δεδομένο ότι πρόκειται για πέντε ποικιλίες ερυθρού κρασιού, θεωρούμε ότι η παραμονή των στεμφύλων με το γλεύκος ήταν τέτοια ώστε να εκχυλιστεί το 100% των χρωστικών σε όλες τις περιπτώσεις. Επομένως η διαφοροποίηση που υπάρχει στο χρώμα μεταξύ των ποικιλιών μπορεί να οφείλεται στη διαφορετική ποσότητα χρωστικών που υπήρχαν αρχικά στο σταφύλι. Πράγματι το Ξινόμαυρο ,το Αγιωργίτικο και το Μυροτράγανο όπως αποτυπώνεται στις φωτογραφίες 1,2,3 στο κεφάλαιο 6 §6.2 είναι ποικιλίες πολύ σκούρου κόκκινου χρώματος με ιώδεις ανταύγειες. Το Μοσχάτο και το Φωκιανό έχουν ράγες πιο φωτεινού ερυθρού χρώματος και γι'αυτό δε δίνουν πολύ έντονα κόκκινα κρασιά(φωτογραφίες 4,5 κεφάλαιο 6 §6.2).

Κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης εκτός από τις ανθοκυάνες εκχυλίζονται από τα στέμφυλα και φλαβονοειδείς τανίνες. Αυτές οι ενώσεις, κυρίως κατεχίνες και προκυανιδίνες, αρχίζουν να πολυμερίζονται με ελεύθερες ανθοκυάνες

και ανθοκυανιδίνες. Η ποικιλιακή διαφοροποίηση στην περιεκτικότητα σε τανίνες που είναι σε θέση να αντιδράσουν με ανθοκυάνες έχει προταθεί ως ένας από τους λόγους για τις διαφορές στην σταθερότητα του χρώματος μεταξύ των ερυθρών οίνων (Sims & Morris, 1986). Ο πολυμερισμός των ανθοκυανών με τις τανίνες τις καθιστά πιο ανθεκτικές στον αποχρωματισμό λόγω του διοξειδίου του θείου ή λόγω του υψηλού pH. Επιπλέον, τα περισσότερα μόρια ανθοκυάνης χρωματίζονται όταν συνδέονται με τανίνες. Για παράδειγμα, περίπου το 60% των πολυμερισμένων ανθοκυανών είναι χρωματισμένες σε pH 3,4, ενώ μόνο το 20% του ισοδυνάμου των ελεύθερων ανθοκυανών μπορεί να είναι χρωματισμένο. Οι ποικιλίες Ξινόμαυρου και Μυροτράγανου χαρακτηρίζονται από τη υψηλή περιεκτικότητά τους σε τανίνες η οποία εκτός από τη επίδραση που έχει στο γευστικό αποτέλεσμα των κρασιών, σταθεροποιεί και κάνει πιο έντονο το χρώμα τους.

Καθώς το ερυθρό κρασί παλαιώνει ο χρωματισμός του μεταβάλλεται εξαιτίας της αύξησης του ποσοστού των πολυμερισμένων με τανίνες ανθοκυανών. Επειδή τα περισσότερα πολυμερή έχουν ένα κίτρινο-καφετί χρώμα, το κρασί παίρνει σταδιακά μια πιο κεραμιδί χροιά. Αυτό μπορεί να αποτελεί το λόγο για τον οποίο το Ξινόμαυρο παρουσιάζει ελαφρώς υψηλότερη τιμή στην b^* παράμετρο (κιτρινότητα). Σχεδόν όλα τα δείγματα του Ξινόμαυρου ήταν εσοδείας νωρίτερα του 2011 γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για παλαιωμένους οίνους. Τα δείγματα των υπόλοιπων ποικιλιών που αναλύθηκαν ήταν πιο πρόσφατης σοδειάς (μετά το 2012) και ορισμένα ήταν και φρέσκα (Μοσχάτο)

Ένας επίσης παράγοντας από τον οποίο εξαρτάται το χρώμα του οίνου είναι η οξύτητα. Το pH καθορίζει την μορφή στην οποία θα βρίσκονται τα μόρια των ανθοκυανιδινών. Όσο αυξάνει η οξύτητα τόσο επικρατεί η δομή φλαβυλίου που έχει ερυθρό χρώμα. Τόσο το Μοσχάτο όσο και το Φωκιανό είναι κρασιά χαμηλής έως μέτριας οξύτητας και αυτός ίσως είναι ένας επιπλέον λόγος που το χρώμα τους δεν είναι εντόνως κόκκινο.

7.3: Φαινολικές ενώσεις

7.3.1. ΟΛΙΚΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ

Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο των οίνων μετρήθηκε με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 7.11)

Πίνακας 7.11: Τα ολικά φαινολικά στα δείγματα κρασιών των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο)

Ποικιλία	Ολικά φαινολικά (ppm γαλλικού οξέος)
Φωκιανό	483 ^{a,b}
STDEV	249
Αγιωργίτικο	575 ^{b,c}
STDEV	117
Ξινόμαυρο	758 ^b
STDEV	87
Μοσχάτο	319 ^a
STDEV	209
Μαυροτράγανο	741 ^b
STDEV	138

* a,b,c: Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια γραμμή σημαίνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$)

Ο οίνος περιέχει πολλά φαινολικά συστατικά (υδρόξυβενζοϊκά οξέα, σπιλβένια, φλαβονόλες, φλαβανόνες, ταννίνες, ανθοκυάνες κ.α) σε ευρέως κυμαινόμενες ποσότητες. Η ιδανική μέθοδος για να εκτιμηθεί η περιεκτικότητα σε αυτά είναι προσδιοριστούν όλα και στη συνέχεια να μετρηθεί το καθένα ξεχωριστά. Κάτι τέτοιο όμως δεν είναι εφικτό, λόγω της ποικιλομορφίας των μορίων, σε συνδυασμό με τη δυσκολία της ανάλυσης του συνόλου τους. Η μέθοδος Folin Ciocalteu βασίζεται στην οξείδωση των φαινολών σε αλκαλικό περιβάλλον, με μίγμα φωσφοροβολφραμικού και φωσφορομολυβδαινικού οξέος και αποτελεί ουσιαστικά ένα μέτρο της αναγωγικής δράσης των φαινολικών ενώσεων. Δεν παρέχεται με τη μέθοδο αυτή η δυνατότητα εξαγωγής κάποιου συμπεράσματος σχετικά με το ποσοστό συμμετοχής κάθε ενός φαινολικού στο συνολικό φαινολικό περιεχόμενο. αλλά γίνεται μια γενικότερη εκτίμηση όσον αφορά στην ποσότητα των ενώσεων αυτών στα δείγματα της κάθε ποικιλίας. Όπως είναι φανερό από τον πίνακα 7.11 τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ολικά φαινολικά συστατικά παρουσιάζει το Ξινόμαυρο (758 ppm) και ακολουθεί το Μαυροτράγανο (741ppm). Οι ποικιλίες αυτές χαρακτηρίζονται από το βαθύ χρώμα τους (ανθοκυάνες) και από την ελαφρά στυφάδα στη γεύση τους (ταννίνες) συστατικά που πιθανόν συμβάλλουν στο υψηλό φαινολικό τους περιεχόμενο. Το Μοσχάτο σε αντιδιαστολή έχει πολύ πιο ανοιχτό

χρώμα και παρουσιάζει μια μαλακιά γλυκιά γεύση και αυτό ίσως είναι ένας λόγος που τα ολικά φαινολικά συστατικά του είναι σε τόσο χαμηλή ποσότητα (319 ppm). Σε ενδιάμεσες τιμές κυμαίνεται το Αγιωργίτικο (575 ppm) και το Φωκιανό (482 ppm). Οι διαφορές του ολικού φαινολικού περιεχομένου είναι στατιστικά σημαντικές μεταξύ όλων των εξεταζόμενων ποικιλιών.

Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο σχήμα που ακολουθεί



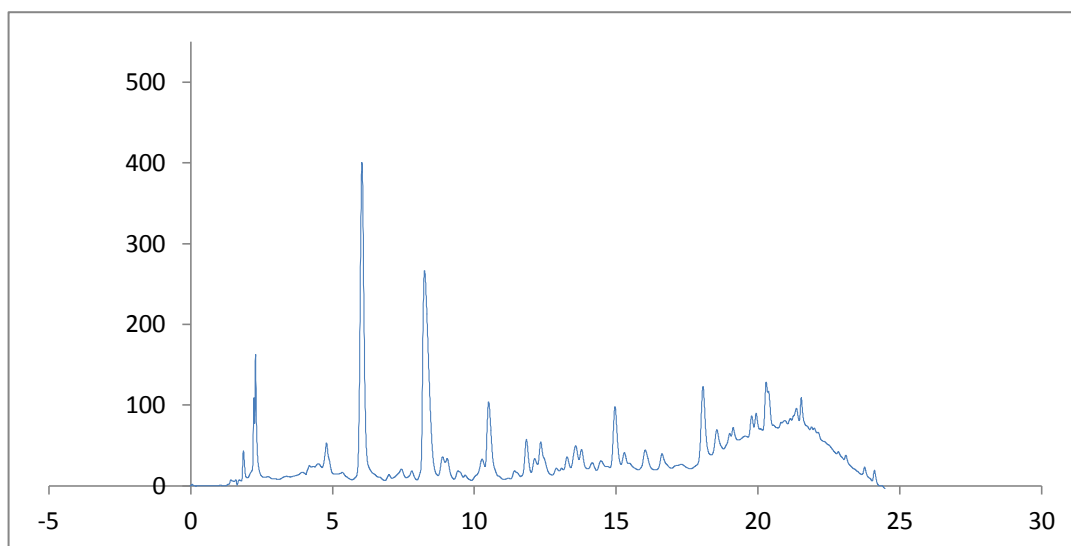
Σχήμα 7.23: Τα ολικά φαινολικά συστατικά των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο) εκφρασμένα σε ισοδύναμα (ppm) γαλλικού οξέος.

7.3.2. ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

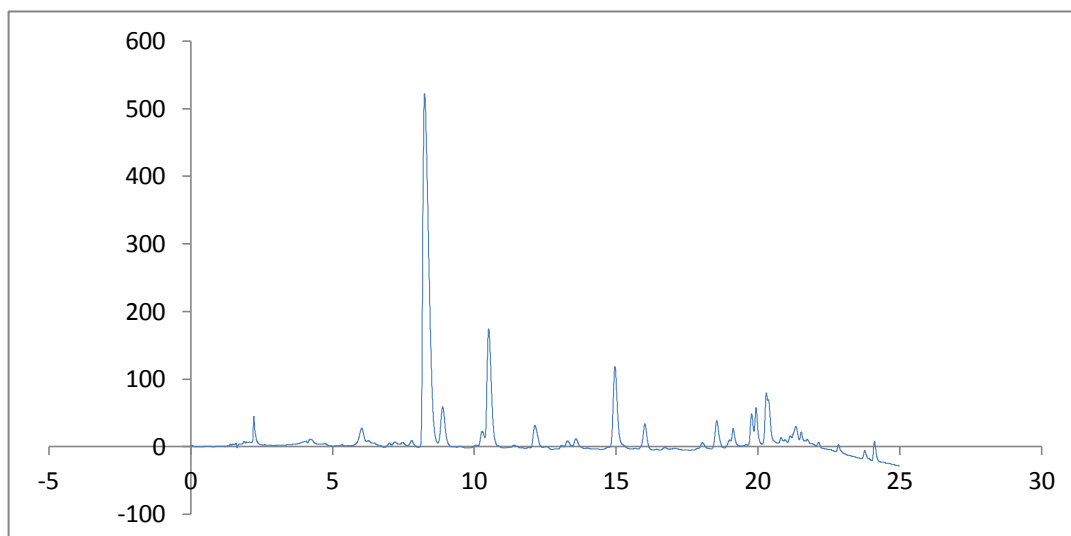
Στη προσπάθεια να εκτιμηθεί πιο ενδελεχώς το φαινολικό περιεχόμενο των κρασιών μελετήθηκαν, με υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης, κάποιες επιλεγμένες φαινολικές ενώσεις. Συγκεκριμένα ταυτοποιήθηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν με χρήση πρότυπων ενώσεων τα παρακάτω φαινολικά

- ✚ Γαλλικό οξύ: Υποκατεστημένο υδρόξυβενζοϊκό οξύ .Μη φλαβονοειδές
- ✚ Συριγγικό οξύ: Υποκατεστημένο υδρόξυβενζοϊκό οξύ .Μη φλαβονοειδές
- ✚ Καφεϊκό οξύ: Υποκατεστημένα υδρόξυκινναμωμικό οξύ. Μη φλαβονοειδές
- ✚ Ρεσβερατρόλη: Στιλβένιο Μη φλαβονοειδές
- ✚ Κερκετίνη: Φλαβονόλη. Φλαβονοειδές

Ενδεικτικά παρατίθενται δύο χαρακτηριστικά χρωματογραφήματα



Σχήμα 7.24: Χρωματογράφημα φαινολικών ενώσεων ποικιλίας Μαυροτράγανο στα 280nm



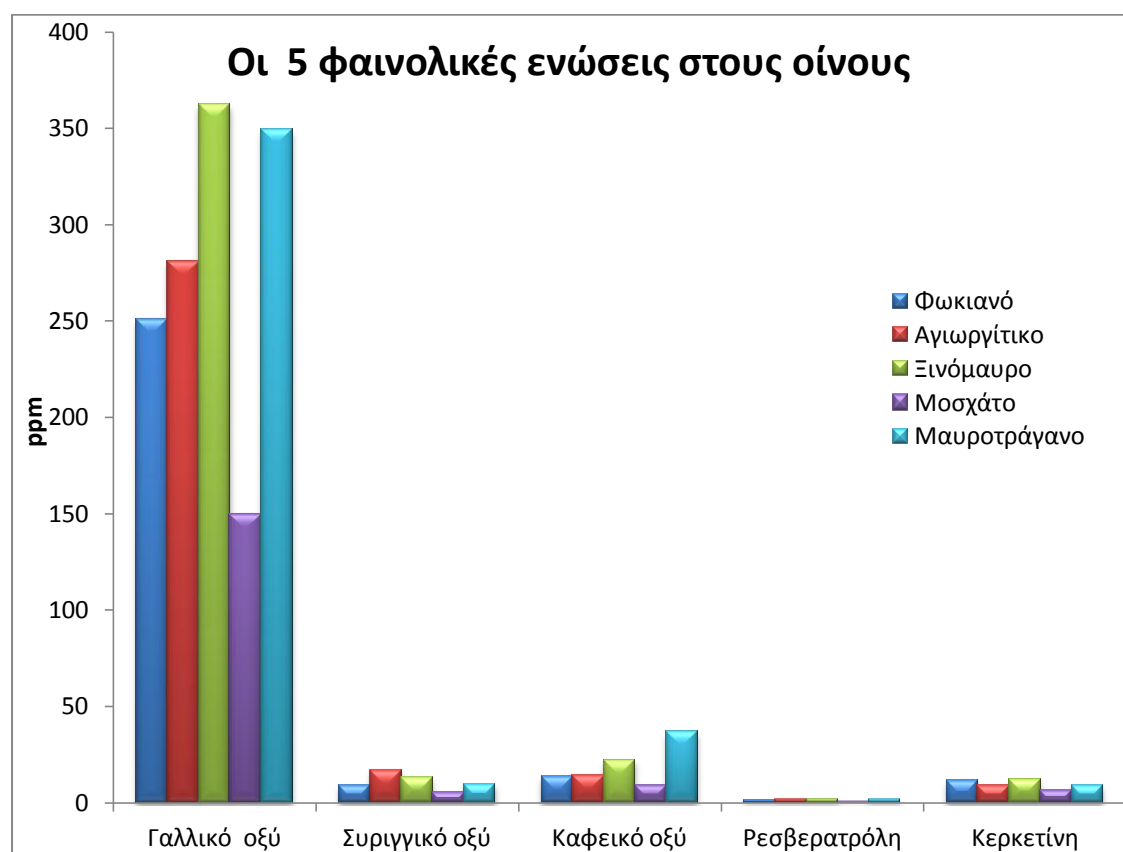
Σχήμα 7.25: Χρωματογράφημα φαινολικών ενώσεων ποικιλίας Μαυροτράγανο στα 320nm

Τα αποτελέσματα καταγράφονται στον πίνακα 7.12. και δίνονται στο σχήμα 7.26. Είναι εμφανές ότι η φαινολική ένωση που βρίσκεται στη μεγαλύτερη ποσότητα σε όλες τις ποικιλίες κρασιών είναι το γαλλικό οξύ (της τάξης 10^2 ppm σε σχέση 10^1 ppm των υπόλοιπων φαινολικών) το οποίο σαφέστατα διαμορφώνει σε σημαντικότερο ποσοστό το φαινολικό περιεχόμενο των κρασιών. Συγκρίνοντας το σχήμα 7.27 (γαλλικό οξύ) με το σχήμα 7.23 (ολικά φαινολικά) θα παρατηρήσουμε την απόλυτη συσχέτιση που παρουσιάζουν. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το γαλλικό οξύ, εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας στην οποία εμφανίζεται, αποτελεί ένα βασικό συστατικό σε όλες τις εξεταζόμενες ποικιλίες από το οποίο εξαρτάται το ολικό φαινολικό περιεχόμενο

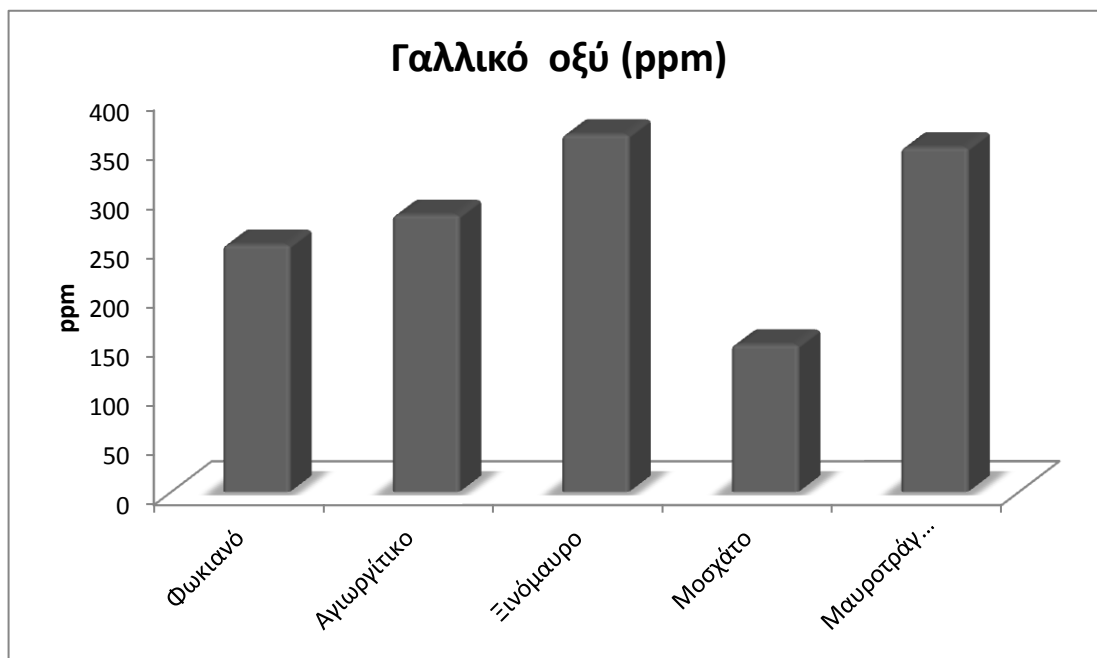
Πίνακας 7.12: Επιλεγμένα φαινολικά (Γαλλικό οξύ, Συριγγικό οξύ, Καφεικό οξύ, Ρεσβερατρόλη, Κερκετίνη) των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιοργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο)

Ποικιλία	Γαλλικό οξύ (ppm)	Συριγγικό οξύ (ppm)	Καφεικό οξύ (ppm)	Ρεσβερατρόλη (ppm)	Κερκετίνη (ppm)
Φωκιανό	250 ^{a,b}	9 ^a	13 ^a	1,7 ^a	11 ^{a,b}
STDEV	108	6	6	1,5	3
Αγιοργίτικο	281 ^{a,b}	17 ^a	14 ^a	2 ^a	9 ^{a,b}
STDEV	139	13	3	1	3
Ξινόμαυρο	362 ^b	13 ^a	22 ^a	2 ^a	12 ^b
STDEV	61	2	7	1	3
Μοσχάτο	150 ^a	6 ^a	9 ^a	0,6 ^a	6,5 ^a
STDEV	78	3	8	0,1	0,8
Μαυροτράγανο	350 ^b	10 ^a	37 ^b	2 ^a	9 ^{a,b}
STDEV	103	4,5	11	1,5	4

* a,b,c: Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη σημαίνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$)



Σχήμα 7.26: Το γαλλικό οξύ, το συριγγικό οξύ, το καφεικό οξύ, η ρεσβερατρόλη και η κερκετίνη των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιοργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο)

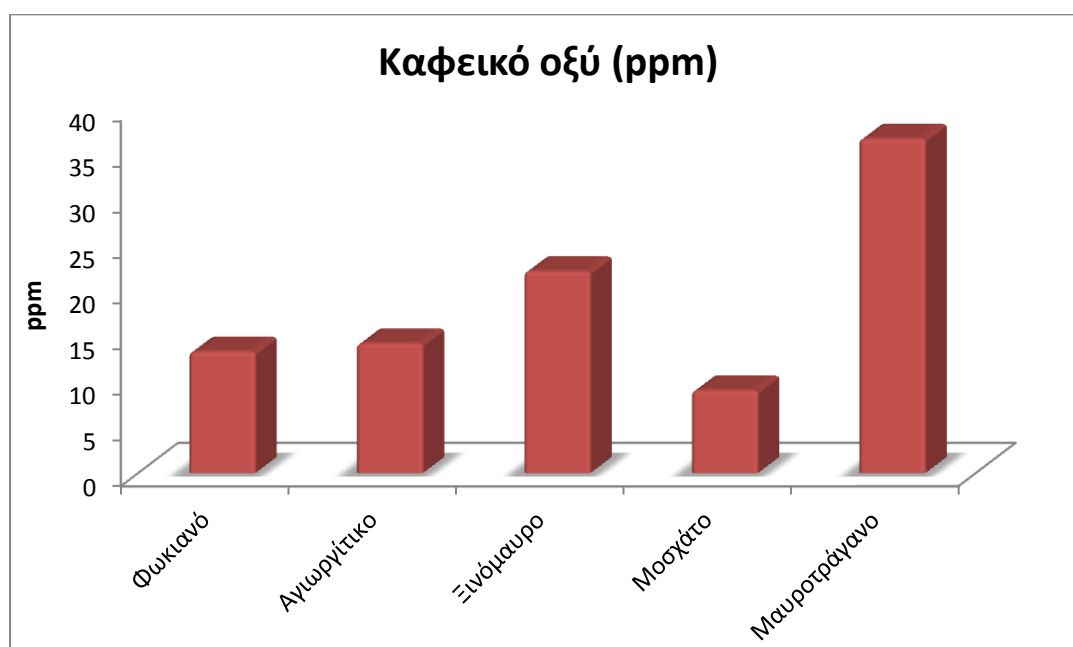


Σχήμα 7.27: Το γαλλικό οξύ των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο)

Η ποικιλία στην οποία εντοπίζεται η μεγαλύτερη συγκέντρωση γαλλικού οξέος είναι το Ξινόμαυρο (362 ppm) και ακολουθεί με μικρή διαφορά το Μαυροτράγανο (350 ppm). Όπως και στα αποτελέσματα των ολικών φαινολικών, τα Μοσχάτα είναι τα κρασιά με τη χαμηλότερη συγκέντρωση γαλλικού οξέος (150 ppm). Το Αγιωργίτικο παρουσιάζει μια περιεκτικότητα ελαφρώς πιο αυξημένη από του Φωκιανού (281 ppm έναντι 250 ppm), ακριβώς όπως παρατηρείται και στο σχήμα 7.23 των ολικών φαινολικών. Επομένως η έκφραση των ολικών φαινολικών ως προς γαλλικό οξύ είναι απόλυτα δικαιολογημένη.

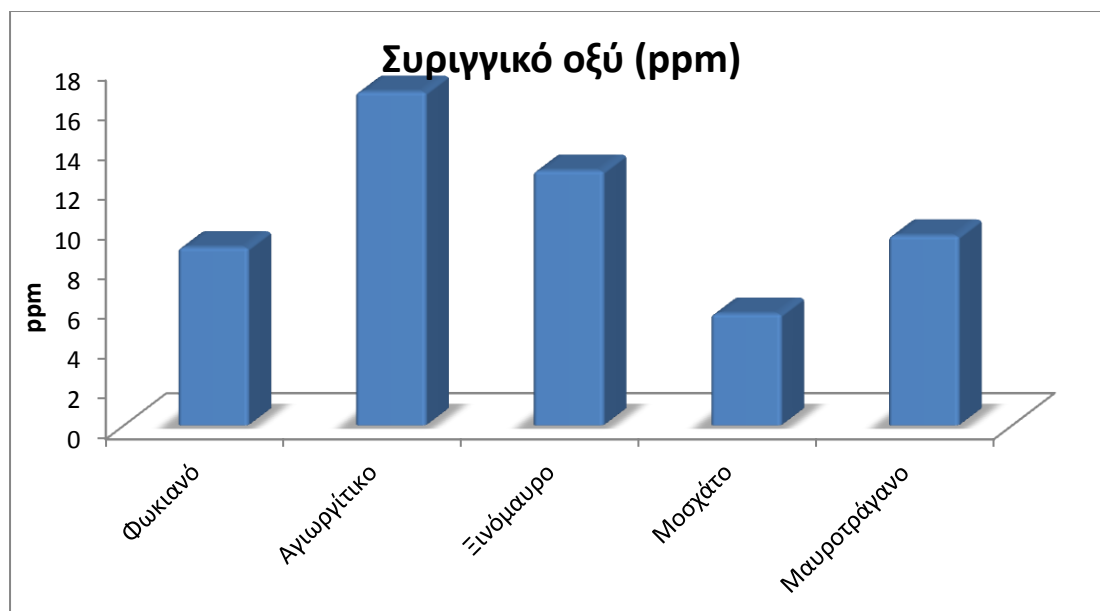
Όπως φαίνεται από το σχήμα 7.26 η ουσία που παρουσιάζει τη δεύτερη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε όλα τα κρασιά (εκτός από το Αγιωργίτικο) είναι το καφεϊκό οξύ. Η ποικιλία με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε καφεϊκό οξύ είναι το Μαυροτράγανο με 37 ppm και ακολουθεί με αρκετή διαφορά το Ξινόμαυρο στα 22 ppm. Οι υπόλοιπες ποικιλίες, ιδιαιτέρως το Μοσχάτο, χαρακτηρίζονται από μικρότερες συγκεντρώσεις (9 ppm). Το καφεϊκό οξύ είναι αντιοξειδωτικό και παρουσιάζει επίσης ανοσορυθμιστική και αντιφλεγμονώδη δράση. Το καφεϊκό οξύ έδωσε καλύτερα αποτελέσματα από άλλα αντιοξειδωτικά, σε ό,τι αφορά στη μείωση της παραγωγής αφλατοξίνης, σε ποσοστό μεγαλύτερο από 95 %. Οι μελέτες είναι οι πρώτες που δείχνουν ότι το οξειδωτικό στρες που θα μπορούσε να προκαλέσει ή να

αυξήσει την παραγωγή αφλατοξίνης από τον *Aspergillus flavus* μπορεί να παρεμποδιστεί με καφεϊκό οξύ. Αυτό ανοίγει το δρόμο για τη χρήση του καφεϊκού οξέος ως φυσικό μυκητοκτόνο (Campbell & Kim, 2006). Σε μελέτες επίσης που έχουν διεξαχθεί σχετικά με την καρκινογένεση, υψηλές δόσεις συνδυασμένων αντιοξειδωτικών, συμπεριλαμβανομένου του καφεϊκού οξέος, έδειξαν σημαντική μείωση στην ανάπτυξη όγκων παχέος εντέρου σε αρουραίους (Hirose et al 1998). Οι διαφορές στη συγκέντρωση του καφεϊκού οξέος είναι στατιστικά σημαντικές μεταξύ του Μαυροτράγανου και των υπόλοιπων ποικιλιών.



Σχήμα 7.28: Το καφεϊκό οξύ των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο)

Η επόμενη φαινολική ένωση που εντοπίζεται είναι το συριγγικό οξύ. Αυτό όπως φαίνεται στο σχήμα 7.29 παρουσιάζει μεγαλύτερη συγκέντρωση στο Αγιωργίτικο με 17 ppm και ακολουθεί το Ξινόμαυρο με 13 ppm. Το Μοσχάτο, περιέχει τη μικρότερη ποσότητα συριγγικού οξέος (6 ppm), όπως ακριβώς συμβαίνει και με όλα τα υπόλοιπα φαινολικά. Το Μαυροτράγανο και το Φωκιανό περιέχουν συριγγικό σε συγκέντρωση 10 ppm και 9 ppm αντίστοιχα. Οι διαφορές στη συγκέντρωση του συριγγικού οξέος δεν είναι στατιστικά σημαντικές μεταξύ των ποικιλιών.

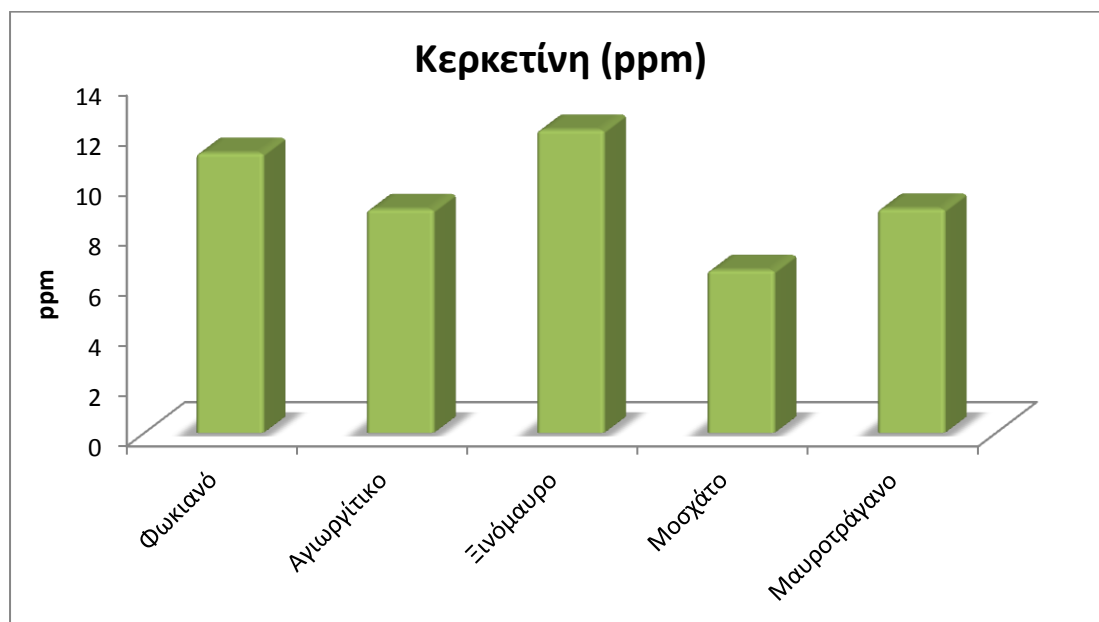


Σχήμα 7.29: Το συριγγικό οξύ των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο

Η κερκετίνη (σχήμα 7.30) εμφανίζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στο Ξινόμαυρο με 12 ppm αλλά ακολουθεί πολύ κοντά το Φωκιανό με 11 ppm. Το Αγιωργίτικο και το Μαυροτράγανο έχουν παρόμοιες συγκεντρώσεις (στα 9 ppm), ενώ το Μοσχάτο παρουσιάζει για άλλη μια φορά τη μικρότερη περιεκτικότητα με 6,5 ppm. Οι διαφορές στη συγκέντρωση της κερκετίνης είναι στατιστικά σημαντικές μεταξύ του Ξινόμαυρου και του Μοσχάτου.

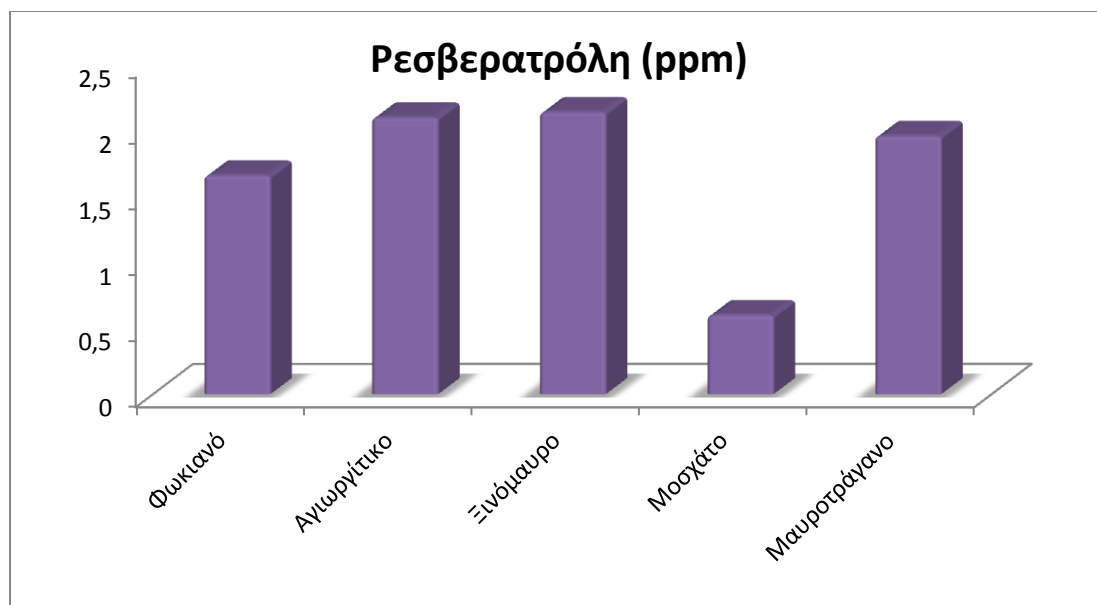
Πολλές έρευνες έχουν λάβει χώρα για το συγκεκριμένο φαινολικό. Σε μια από αυτές αποδείχθηκε ότι η κερκετίνη μπορεί να προκαλέσει την έκκριση ινσουλίνης από την ενεργοποίηση των διαύλων ασβεστίου τύπου L στα παγκρεατικά β-κύτταρα. Σε μια άλλη μελέτη, μια ομάδα ερευνητών από την Mayo Clinic (ΗΠΑ), κατόρθωσε να βρεί φάρμακα, από τα ήδη υπάρχοντα στη αγορά, που έχουν την δυνατότητα, χορηγούμενα σε συνδυασμό, για μικρό χρονικό διάστημα (5 μόλις ημέρες), σε ποντίκια, να σκοτώσουν τα γεροντικά κύτταρα τους και να επιτευχθεί σημαντικότερη υγιής επιμήκυνση της ζωής τους. Τα φάρμακα αυτά ονομάστηκαν γεροντολυτικά και είναι ένα αντικαρκινικό φάρμακο (Dasatinib) και η φυσική ουσία κερκετίνη που χορηγείται ως συμπλήρωμα διατροφής η οποία διαθέτει αντιισταμινικές και αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες. Οι ουσίες αυτές σε πειραματόζωα έχουν την δυνατότητα να βελτιώνουν την καρδιαγγειακή λειτουργία, να μειώνουν την οστεοπόρωση, τις εκφυλιστικές αλλοιώσεις στην σπονδυλική στήλη και την μυϊκή αδυναμία. Ήδη οι ερευνητές ξεκινούν κλινικές μελέτες σε ανθρώπους σε μια προσπάθεια να βρουν την

ιδανική δόση που θα έχει το ίδιο αποτέλεσμα, χωρίς να υπάρχουν ανεπιθύμητες αντιδράσεις (Zhu et al,2015)



Σχήμα 7.30: Η κερκετίνη των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο)

Όσον αφορά στη ρεσβερατρόλη (σχήμα 7.31) αυτό που είναι χαρακτηριστικό όλων των ποικιλιών είναι ότι βρίσκεται σε πολύ μικρές ποσότητες (<2,5 ppm). Σε απόλυτες τιμές οι διαφορές μεταξύ των ποικιλιών δεν είναι μεγάλες. Η συγκέντρωσή της κυμαίνεται από 2 ppm στο Ξινόμαυρο και το Αγιωργίτικο ως 0,6 ppm στο Μοσχάτο. Οι διαφορές στη συγκέντρωσή της μεταξύ των ποικιλιών δεν είναι στατιστικά σημαντικές. Γενικά η περιεκτικότητα των ερυθρών οίνων σε ρεσβερατρόλη κυμαίνεται από 0,2 and 5,8 mg/l και εξαρτάται από την ποικιλία, το χρόνο παραμονής των στεμφύλων με το μούστο κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης (Higdon et al 2016). Η ρεσβερατρόλη ανήκει στην οικογένεια των φυτοαλεξινών. Πρόκειται για ένα φυσικό αντιβιοτικό που παράγουν τα φυτά για την άμυνά τους. Ιδιαίτερα όταν τα φυτά προσβάλλονται από μύκητες, παράγουν αυξημένες ποσότητες ρεσβερατρόλης. Είναι προφανές λοιπόν ότι οι υγρές καιρικές συνθήκες καθώς και η πυκνορραγία του σταφυλίου ευνοούν την ανάπτυξη μυκήτων και την παραγωγή ρεσβερατρόλης.



Σχήμα 7.31: Η ρεσβερατρόλη των 5 ποικιλιών ερυθρών Ελληνικών οίνων (Φωκιανό, Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Μοσχάτο Τυρνάβου και Μαυροτράγανο)

7.3.3. ΓΕΝΙΚΗ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΣΤΟΥΣ ΟΙΝΟΥΣ

Από τα αποτελέσματα που ελήφθησαν μπορεί να εξαχθεί ένα γενικότερο συμπέρασμα σχετικά με το φαινολικό περιεχόμενο των οίνων. Είναι προφανές ότι το γαλλικό οξύ υπερέχει ξεκάθαρα σε όλες τις ποικιλίες και εντοπίζεται περισσότερο στο Ξινόμαυρο. Οι υπόλοιπες φαινολικές ενώσεις βρίσκονται σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις με μικρότερες διαφοροποιήσεις ανά ποικιλία. Σε μελέτη που είχε διεξαχθεί το 2012 (Porgal & Büyüktuncel) για την εκτίμηση του φαινολικού προφίλ σε Τούρκικες ποικιλίες ερυθρών οίνων το γαλλικό οξύ ήταν το κυρίαρχο φαινολικό οξύ σε όλα τα κρασιά και οι (+) - κατεχίνη, (-) - επικατεχίνη και ρ-κουμαρικό οξύ ακολουθούσαν σε συγκεντρώσεις. Επίσης σε πρόσφατη έρευνα (Belmiro et al 2017) που έγινε σε οίνους Cabernet Sauvignon και Syrah της Νότιας Αμερικής, το γαλλικό οξύ εντοπίστηκε σε υψηλές συγκεντρώσεις σε όλα τα δείγματα οίνων και μάλιστα παρουσίασε μεγαλύτερη ποσότητα σε οίνους που προέρχονταν από λιγότερο θερμά και υγρά κλίματα. Στην ίδια έρευνα η κερκετίνη και η ρεσβερατρόλη παρουσίασαν αυξημένες συγκεντρώσεις σε οίνους που προέρχονταν από αμπελώνες θερμών και υγρών κλιμάτων. Σύμφωνα με αυτή την έρευνα θα περιμέναμε υψηλότερες συγκεντρώσεις ρεσβερατρόλης και κερκετίνης σε αμπελώνες της Θεσσαλίας όπου το κλίμα είναι θερμό και υγρό. Παρόλα αυτά βλέπουμε ότι το Μοσχάτο που καλλιεργείται

σε αυτή την περιοχή παρουσιάζει τις χαμηλότερες ποσότητες τόσο στα ολικά όσο και στα επιμέρους φαινορικά γεγονός ίσως είναι χαρακτηριστικό της ποικιλίας.

Σε εργασία των Ivanova-Petropoulos και συνεργάτων (2015), στην οποία εκτιμήθηκε μεταξύ άλλων η συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων σε οίνους Cabernet Sauvignon και Merlot σε διάφορες περιοχές της Furoom, εξήχθει το συμπέρασμα ότι το φαινολικό περιεχόμενο εξαρτάται τόσο από την ποικιλία και τη εσοδεία (καιρικές συνθήκες της εκάστοτε χρονιάς), όσο και από τις οινοποιητικές τεχνικές και τις συνθήκες αποθήκευσης των οίνων. Σε αυτό το συμπέρασμα θα μπορούσαμε κανείς να οδηγηθεί και από τα δικά μας αποτελέσματα παρατηρώντας τις τυπικές αποκλίσεις της ίδιας φαινολικής ένωσης στα δείγματα της ίδιας ποικιλίας (πίνακας 7.12). Πράγματι η διασπορά των τιμών είναι υψηλή ,γεγονός που αιτιολογείται λόγω της φύσης και των ιδιοτήτων των φαινολικών ουσιών οι οποίες κατατάσσονται στους δευτερογενείς μεταβολίτες. Οι ενώσεις αυτές αναπτύσσονται στα φυτά ως μηχανισμοί άμυνας για την αντιμετώπιση αντίξων συνθηκών, οι οποίες προφανώς διαφοροποιούνται με τις κλιματικές συνθήκες της εκάστοτε χρονιάς κατά την ανάπτυξη του πρέμνου. Επιπλέον σύμφωνα με τον Jackson (1994) η εκχύλιση των φαινολικών συστατικών από το σταφύλι επηρεάζεται από το pH, το διοξείδιο του θείου, το ποσοστό αιθανόλης καθώς και τη θερμοκρασία και τη διάρκεια της ζύμωσης άρα επηρεάζεται γενικότερα από τις οινοποιητικές τεχνικές. Επίσης εκτός από το σταφύλι, οι φαινολικές ενώσεις μπορεί να παράγονται από το μεταβολισμό του ζυμομύκητα, ή να εξάγονται από το ξύλινο βαρέλι κατά την παλαίωση των οίνων (κυριώς στο Ξινόμαυρο).

Επομένως το συμπεράσματα που μπορεί να εξαχθεί σχετικά με το φαινολικό περιεχόμενο των εξεταζόμενων κρασιών είναι ότι αυτό εξαρτάται τόσο από την ποικιλία του σταφυλιού, όσο και από άλλες συνθήκες όπως η χρονιά εσοδείας, οι τεχνικές οινοποίησης και ο χρόνος και τρόπος παλαίωσης των οίνων.

7.4: Διαφοροποίηση των οίνων με χημειομετρία

Πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση κάθε παραμέτρου χωριστά (χρώμα, ολικά φαινορικά, επιλεγμένα φαινορικά, πτητικά συστατικά) καθώς και συνδυασμών αυτών. Τα ποσοστά διαφοροποίησης με τη μέθοδο της αντικατάστασης κυμάνθηκαν από 69% ως 100% ενώ με τη μέθοδο ενδοεπικύρωσης κυμάνθηκαν από 13,8% έως 79,3%. Αναλυτικά παρουσιάζονται παρακάτω παράμετροι και συνδυασμοί αυτών που έδωσαν τα μεγαλύτερα ποσοστά διαφοροποίησης.

7.4.1. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΤΟ ΚΡΑΣΙ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΧΡΩΜΑ

Στην αρχή της στατιστικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε Πολυδιάστατη Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA) προκειμένου να καθοριστούν τα στοιχεία του χρώματος εκείνα που είναι σημαντικά στην ύπαρξη διαφορών, για τα δείγματα του κρασιού, μεταξύ των διαφορετικών ποικιλιών. Ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το σύνολο των δεικτών χρώματος και ως ανεξάρτητη μεταβλητή η ποικιλία.

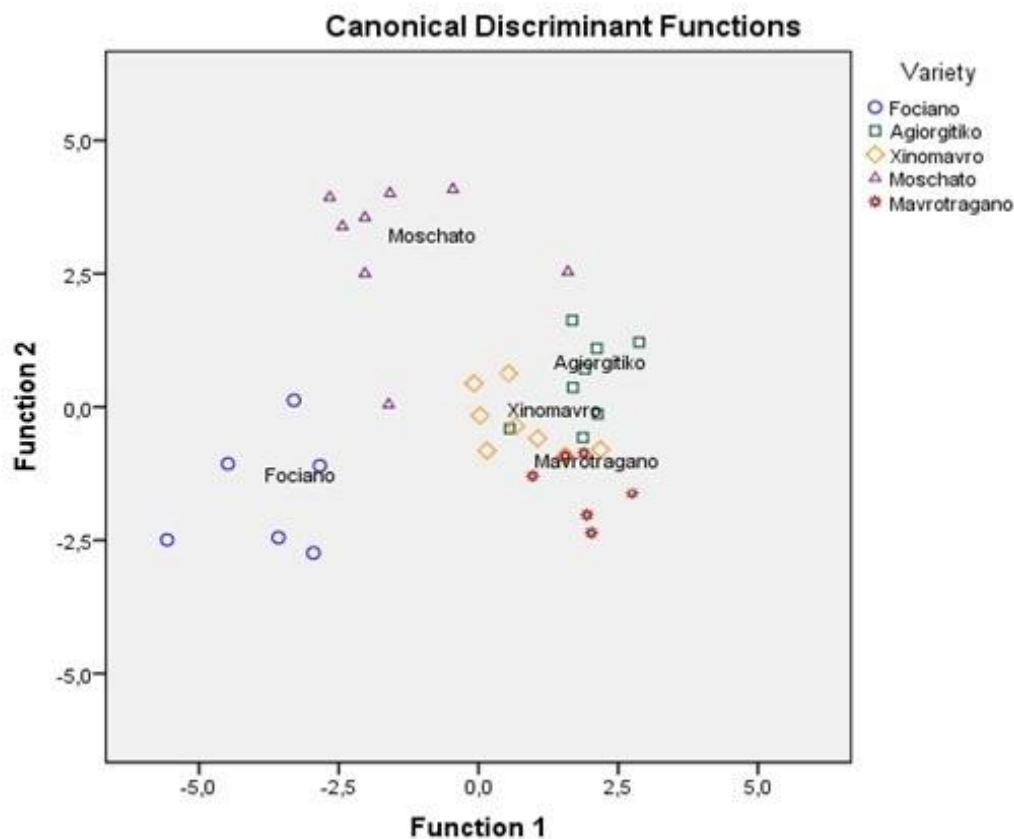
Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Pillai's Trace = 1,875 ($F=10,004$, $p\text{-value}=<0,001$) και Wilks' Lambda=0,030 ($F=13,519$, $p\text{-value}=<0,001$), γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυμεταβλητή επίδραση στην ποικιλία του κρασιού, των διαφόρων δεικτών χρώματος. Οι δείκτες χρώματος που βρέθηκαν σημαντικοί ($p\text{-value}<0,05$), στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ των ποικιλιών είναι οι L* a* και b*.

Διαχωριστική Ανάλυση για τις 5 διαφορετικές ποικιλίες κρασιού.

Στη συνέχεια της ανάλυσης, οι τρεις σημαντικοί δείκτες χρώματος, χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαχωρίσουν την προέλευση του κρασιού στις 5 διαφορετικές ποικιλίες. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA). Για τον υπολογισμό των συντελεστών-φορτίσεων στις διαχωριστικές συναρτήσεις χρησιμοποιήθηκαν οι συντελεστές Fisher, ενώ ο υπολογισμός των πιθανοτήτων **ορθής** κατάταξης έγινε με βάση το μέγεθος των ομάδων, εφόσον ο αριθμός των δειγμάτων από κάθε περιοχή δεν ήταν ο ίδιος. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι της αντικατάστασης και της ενδοεπικύρωσης, για τον υπολογισμό των ποσοστών ορθής κατάταξης. Η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης είναι περισσότερο «απαισιόδοξη» μέθοδος υπολογισμών ορθής κατάταξης (Field, 2009), εξαιτίας του γεγονότος ότι υπολογίζει τα ποσοστά αφήνοντας σε κάθε επανάληψη μία παρατήρηση εκτός. Δημιουργεί έτσι μία διαχωριστική συνάρτηση και στη συνέχεια με βάση τον διαχωρισμό κατατάσσει την παρατήρηση που αφέθηκε. Αυτό γίνεται για όλες τις παρατηρήσεις του δείγματος οδηγώντας έτσι σε πιο αξιόπιστο διαχωρισμό. Επιπλέον, για τον έλεγχο της ομοιογένειας των διακυμάνσεων χρησιμοποιήθηκε ο στατιστικός έλεγχος M του Box, (Box's M) βασική προϋπόθεση για να έχουμε αξιόπιστα αποτελέσματα κυρίως στην περίπτωση που τα δείγματα είναι άνισα (Field, 2009)

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται δύο στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις. (Wilks' Lambda=0,030, $\chi^2=84,319$, βε=12 με p-

value=0,000<0,05 για την πρώτη, Wilks' Lambda=0,069, $\chi^2=94,805$, βε=15 με p-value=0,001<0,05, και Wilks' Lambda=0,173, $\chi^2=42,052$, βε=6 με p-value=0,001<0,05, για τη δεύτερη, αντίστοιχα). Μία σημαντική τιμή του στατιστικού Wilks' Lambda φανερώνει ότι η διαχωριστική συνάρτηση είναι βασική στον διαχωρισμό των ζητούμενων ομάδων. Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο 5% επίπεδο σημαντικότητας (103,096, με $F=2,538$, p-τιμή=0,054), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε ποικιλία. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 58% της συνολικής διασποράς και η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση, ερμηνεύει το 37,1% της συνολικής διασποράς. Το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει δηλ το 95% της συνολικής διακύμανσης που είναι πάρα πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα 1 φαίνεται να διαχωρίζονται καθαρά οι ποικιλίες Φωκιανό και Μοσχάτο, με βάση το χρώμα. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει τις ποικιλίες, Φωκιανό και Μοσχάτο, από τις υπόλοιπες, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει τις δύο αυτές ποικιλίες μεταξύ τους.



Σχήμα 1: Διαχωρισμός των ποικιλιών κρασιού με βάση το χρώμα

Ο Πίνακας 2 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο την μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Το 97,3% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 75,9% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, που είναι ικανοποιητικό.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2: Ποσοστά ορθής κατάταξης των ποικιλιών κρασιού με βάση το χρώμα

Classification Results ^{a,c}								
		Predicted Group Membership						
		Variety	Fociano	Agiorgitiko	Xinomavro	Moschato	Mavrotragano	Total
Original	Count	Fociano	6	0	0	0	0	6
		Agiorgitiko	0	6	2	0	0	8
		Xinomavro	0	0	6	0	2	8
		Moschato	0	1	1	6	0	8
		Mavrotragano	0	0	2	0	4	6
	%	Fociano	100,0	,0	,0	,0	,0	100,0
		Agiorgitiko	,0	75,0	25,0	,0	,0	100,0
		Xinomavro	,0	,0	66,7	,0	33,3	100,0
		Moschato	,0	12,5	12,5	75,0	,0	100,0
		Mavrotragano	,0	,0	25,0	,0	75,0	100,0
Cross-validated ^b	Count	Fociano	6	0	0	0	0	6
		Agiorgitiko	0	6	2	0	0	8
		Xinomavro	0	0	6	0	2	8
		Moschato	2	1	1	4	0	8
		Mavrotragano	0	0	3	0	3	6
	%	Fociano	100,0	,0	,0	,0	,0	100,0
		Agiorgitiko	,0	75,0	25,0	,0	,0	100,0
		Xinomavro	,0	,0	75,0	,0	25,0	100,0
		Moschato	25,0	12,5	42,5	50,0	,0	100,0
		Mavrotragano	,0	,0	50,0	,0	50,0	100,0

a. 79,3% of original grouped cases correctly classified.

b. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.

c. 75,9% of cross-validated grouped cases correctly classified.

Παρατηρείται ότι τα δείγματα της ποικιλίας Φωκιανό κατατάχθηκαν σωστά στο σύνολό τους (100%), και ακολουθούν το Αγιωργίτικο και το Μαυροτράγανο και το Μοσχάτο (75%).

7.4.2. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΤΟ ΚΡΑΣΙ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΧΡΩΜΑ ΚΑΙ ΤΙΣ ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.

Στην αρχή της στατιστικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε Πολυδιάστατη Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA) προκειμένου να καθοριστούν οι φαινολικές ενώσεις και τα στοιχεία του χρώματος εκείνα που είναι σημαντικά στην ύπαρξη διαφορών, για τα δείγματα του κρασιού, μεταξύ των διαφορετικών ποικιλιών. Ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το σύνολο των φαινολικών ενώσεων και των δεικτών χρώματος και ως ανεξάρτητη μεταβλητή η ποικιλία.

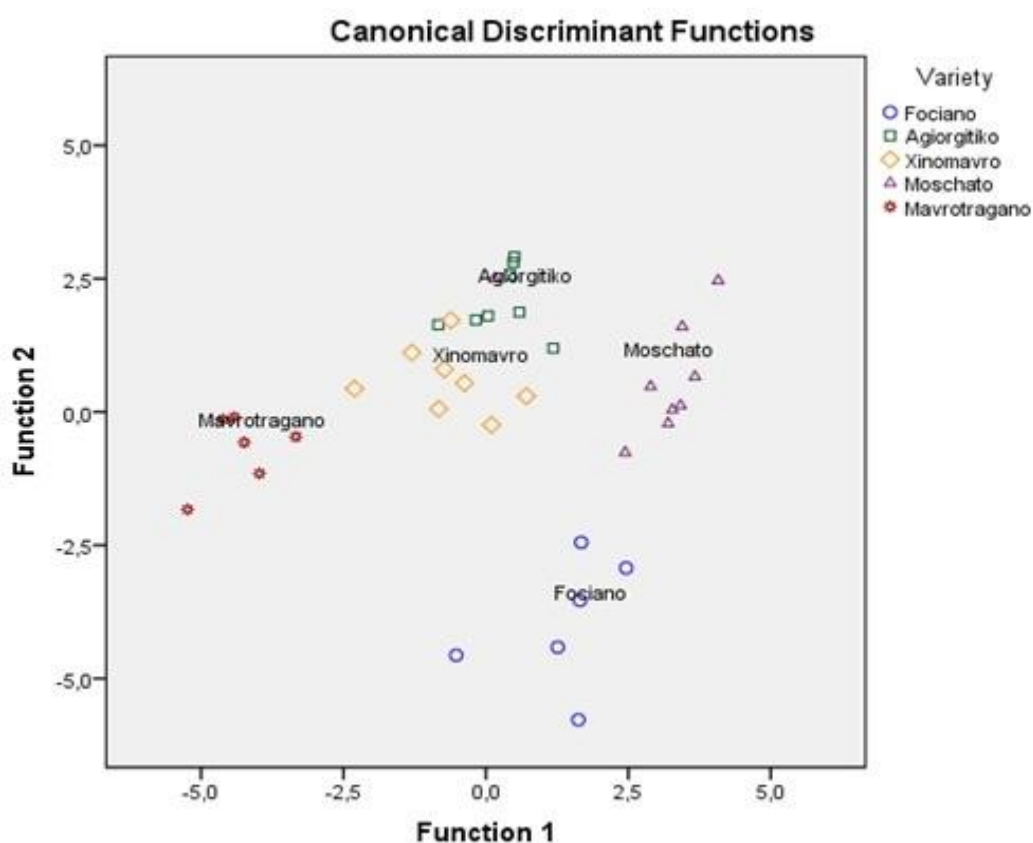
Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Pillai's Trace = 2,485 $F=4,100$, $p\text{-value}=<0,001$) και Wilks' Lambda=0,006 ($F=6,061$, $p\text{-value}=<0,001$), γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυμεταβλητή επίδραση στην ποικιλία του κρασιού, των διαφόρων δεικτών χρώματος και των φαινολικών ενώσεων. Οι τρεις φαινολικές ενώσεις και οι δείκτες χρώματος που βρέθηκαν σημαντικοί ($p\text{-value}<0,05$), στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ των ποικιλιών είναι οι εξής: το γαλλικό οξύ, το καφεϊκό οξύ, η κερκετίνη, το L^* a^* και b^* ,

Διαχωριστική Ανάλυση για τις 5 διαφορετικές ποικιλίες κρασιού.

Στη συνέχεια της ανάλυσης, οι τρεις σημαντικοί δείκτες χρώματος, καθώς και οι τρεις σημαντικές φαινολικές ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαχωρίσουν την προέλευση του κρασιού στις 5 διαφορετικές ποικιλίες. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA). Για τον υπολογισμό των συντελεστών-φορτίσεων στις διαχωριστικές συναρτήσεις χρησιμοποιήθηκαν οι συντελεστές Fisher, ενώ ο υπολογισμός των πιθανοτήτων σωστής κατάταξης έγινε με βάση το μέγεθος των ομάδων, εφόσον ο αριθμός των δειγμάτων από κάθε περιοχή δεν ήταν ο ίδιος. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι της αντικατάστασης και της ενδοεπικύρωσης, για τον υπολογισμό των ποσοστών ορθής κατάταξης. Η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης είναι περισσότερο «απαισιόδοξη» μέθοδος υπολογισμών ορθής κατάταξης (Field, 2009), εξαιτίας του γεγονότος ότι υπολογίζει τα ποσοστά αφήνοντας σε κάθε επανάληψη μία παρατήρηση εκτός. Δημιουργεί έτσι μία διαχωριστική συνάρτηση και στη συνέχεια με βάση τον διαχωρισμό κατατάσσει την παρατήρηση που αφέθηκε. Αυτό γίνεται για όλες τις παρατηρήσεις του δείγματος οδηγώντας έτσι σε πιο αξιόπιστο διαχωρισμό. Επιπλέον, για τον έλεγχο της ομοιογένειας των διακυμάνσεων χρησιμοποιήθηκε ο στατιστικός έλεγχος M του Box, (Box's M) βασική προϋπόθεση για να έχουμε αξιόπιστα αποτελέσματα κυρίως στην περίπτωση που τα δείγματα είναι άνισα (Field, 2009)

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται δύο στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις (Wilks' Lambda=0,008, $X^2=109,467$, $\beta=24$ με $p\text{-value}=0,000<0,05$ για την πρώτη, και Wilks' Lambda=0,057, $X^2=64,542$, $\beta=15$ με $p\text{-value}=0,001<0,05$, για τη δεύτερη, αντίστοιχα). Μία σημαντική τιμή του στατιστικού Wilks' Lambda φανερώνει ότι η διαχωριστική συνάρτηση είναι βασική στον διαχωρισμό των ζητούμενων ομάδων. Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο 5% επίπεδο σημαντικότητας (163,025, με $F=2,523$, $p\text{-τιμή}=0,055$), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει

ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε ποικιλία. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 49,2% της συνολικής διασποράς και η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση, ερμηνεύει το 36% της συνολικής διασποράς. Το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει δηλ το 85,2% της συνολικής διακύμανσης που είναι πάρα πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα 1 φαίνεται να διαχωρίζονται καθαρά οι ποικιλίες Φωκιανό, Μαυροτράγανο και Μοσχάτο, με βάση το χρώμα και τις φαινολικές ενώσεις. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει τις ποικιλίες, Μαυροτράγανο και Μοσχάτο, από τις υπόλοιπες, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει την ποικιλία Φωκιανό.



Σχήμα 1: Διαχωρισμός των ποικιλιών κρασιού με βάση το χρώμα και τις φαινολικές ενώσεις

Στον Πίνακα 2 δίνονται τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο την μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Το 89,7% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 79,3% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, που είναι πολύ ικανοποιητικό.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2: Ποσοστά ορθής κατάταξης των ποικιλιών κρασιού με βάση το χρώμα και τις φαινολικές ενώσεις

Classification Results^{a,c}

		Variety	Predicted Group Membership					Total
			Fociano	Agiorgitiko	Xinomavro	Moschato	Mavrotragano	
Original	Count	Fociano	6	0	0	0	0	6
		Agiorgitiko	0	6	2	0	0	8
		Xinomavro	0	3	5	0	0	8
		Moschato	0	3	0	5	0	8
		Mavrotragano	0	0	0	0	6	6
	%	Fociano	100,0	,0	,0	,0	,0	100,0
		Agiorgitiko	,0	75,0	25,0	,0	,0	100,0
		Xinomavro	,0	37,5	62,5	,0	,0	100,0
		Moschato	,0	37,5	,0	62,5	,0	100,0
		Mavrotragano	,0	,0	,0	,0	100,0	100,0
Cross-validated ^b	Count	Fociano	4	0	0	2	0	6
		Agiorgitiko	0	5	3	0	0	8
		Xinomavro	2	1	5	0	0	8
		Moschato	1	3	0	4	0	8
		Mavrotragano	0	0	0	0	6	6
	%	Fociano	66,6	,0	,0	33,3	,0	100,0
		Agiorgitiko	,0	62,5	37,5	,0	,0	100,0
		Xinomavro	25,0	12,5	62,5	,0	,0	100,0
		Moschato	12,5	37,5	,0	50,0	,0	100,0
		Mavrotragano	,0	,0	,0	,0	100,0	100,0

a. 89,7% of original grouped cases correctly classified.

b. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.

c. 79,3% of cross-validated grouped cases correctly classified.

Παρατηρείται ότι τα δείγματα της ποικιλίας Φωκιανό και Μαυροτράγανο κατατάχθηκαν σωστά στο σύνολό τους (100%), και ακολουθούν το Αγιωργίτικο (75%) και το Ξινόμαυρο με το Μοσχάτο (62,5%).

7.4.3 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΤΟ ΚΡΑΣΙ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΑ ΠΤΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

Στην αρχή της στατιστικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε Πολυδιάστατη Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA) προκειμένου να καθοριστούν τα πτητικά συστατικά εκείνα που είναι σημαντικά στην ύπαρξη διαφορών, για τα δείγματα του κρασιού, μεταξύ των διαφορετικών ποικιλιών. Ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το σύνολο των πτητικών συστατικών και ως ανεξάρτητη μεταβλητή η ποικιλία.

Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Pillai's Trace = 3,752 $F=2,521$, $p\text{-value}=<0,001$) και Wilks' Lambda=0,001 ($F=5,760$, $p\text{-value}=<0,001$), γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυμεταβλητή επίδραση στην ποικιλία του κρασιού, των διαφόρων πτητικών συστατικών. 45 πτητικά συστατικά

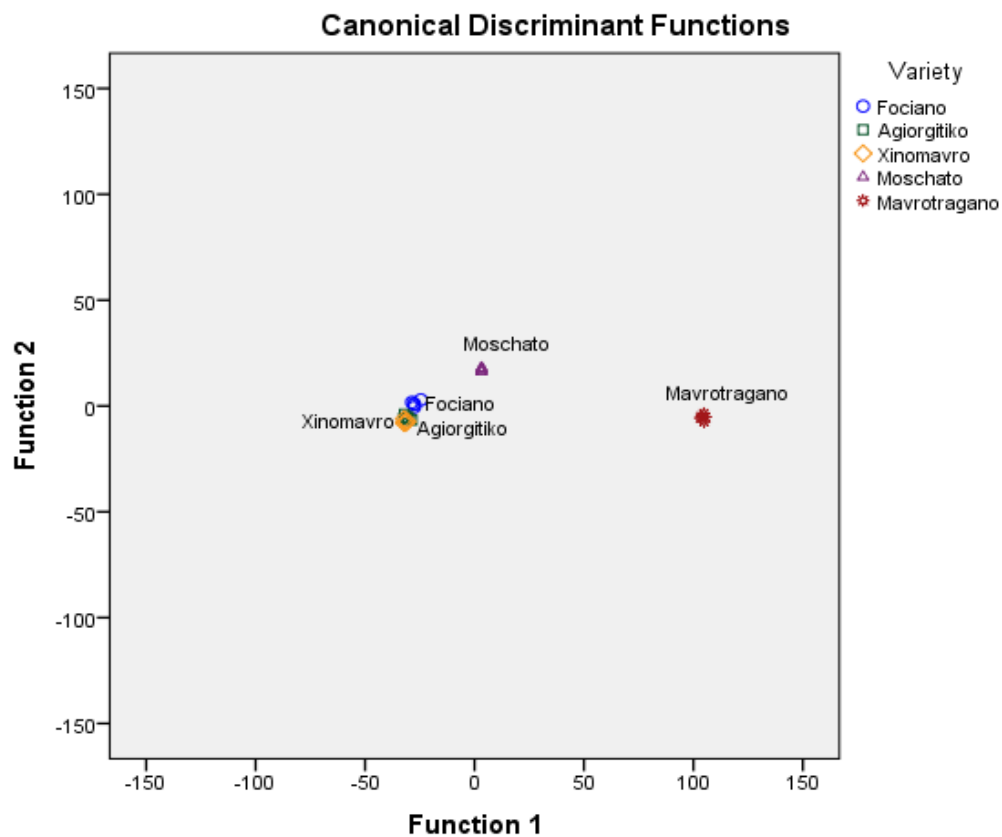
βρέθηκαν σημαντικά ($p\text{-value}<0,05$), στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ των ποικιλιών

Διαχωριστική Ανάλυση για τις 5 διαφορετικές ποικιλίες κρασιού.

Στη συνέχεια της ανάλυσης, τα 45 σημαντικά πτητικά συστατικά, χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαχωρίσουν την προέλευση του κρασιού στις 5 διαφορετικές ποικιλίες. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA). Για τον υπολογισμό των συντελεστών-φορτίσεων στις διαχωριστικές συναρτήσεις χρησιμοποιήθηκαν οι συντελεστές Fisher, ενώ ο υπολογισμός των πιθανοτήτων σωστής κατάταξης έγινε με βάση το μέγεθος των ομάδων, εφόσον ο αριθμός των δειγμάτων από κάθε περιοχή δεν ήταν ο ίδιος. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι της αντικατάστασης και της ενδοεπικύρωσης, για τον υπολογισμό των ποσοστών ορθής κατάταξης. Η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης είναι περισσότερο «απαισιόδοξη» μέθοδος υπολογισμών ορθής κατάταξης (Field, 2009), εξαιτίας του γεγονότος ότι υπολογίζει τα ποσοστά αφήνοντας σε κάθε επανάληψη μία παρατήρηση εκτός. Δημιουργεί έτσι μία διαχωριστική συνάρτηση και στη συνέχεια με βάση τον διαχωρισμό κατατάσσει την παρατήρηση που αφέθηκε. Αυτό γίνεται για όλες τις παρατηρήσεις του δείγματος οδηγώντας έτσι σε πιο αξιόπιστο διαχωρισμό. Επιπλέον, για τον έλεγχο της ομοιογένειας των διακυμάνσεων χρησιμοποιήθηκε ο στατιστικός έλεγχος M του Box, (Box's M) βασική προϋπόθεση για να έχουμε αξιόπιστα αποτελέσματα κυρίως στην περίπτωση που τα δείγματα είναι άνισα (Field, 2009)

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται δύο στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις. (Wilks' Lambda=0,001, $X^2=254,224$, $\beta=88$ με $p\text{-value}=0,000<0,05$ για την πρώτη και Wilks' Lambda=0,001, $X^2=138,357$, $\beta=63$ με $p\text{-value}=0,001<0,05$, για τη δεύτερη, αντίστοιχα). Μία σημαντική τιμή του στατιστικού Wilks' Lambda φανερώνει ότι η διαχωριστική συνάρτηση είναι βασική στον διαχωρισμό των ζητούμενων ομάδων. Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο 5% επίπεδο σημαντικότητας (235,152, με $F=2,938$, $p\text{-τιμή}=0,051$), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε ποικιλία. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 95,9% της συνολικής διασποράς και η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση, ερμηνεύει το 3,4% της συνολικής διασποράς. Το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει δηλ το 99,3% της συνολικής διακύμανσης που είναι πάρα πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα 1 φαίνεται να διαχωρίζονται καθαρά

οι ποικιλίες Μαυροτράγανο και Μοσχάτο, με βάση τα πτητικά συστατικά. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει τις ποικιλίες Μαυροτράγανο και Μοσχάτο, από τις υπόλοιπες, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει τις δύο αυτές ποικιλίες μεταξύ τους.



Σχήμα 1: Διαχωρισμός των ποικιλιών κρασιού με βάση τα πτητικά συστατικά

Ο Πίνακας 2 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο την μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Το 100% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 62,1% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, που είναι σχετικά ικανοποιητικό.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2: Ποσοστά ορθής κατάταξης των ποικιλιών κρασιού με βάση τα πτητικά συστατικά

Classification Results ^{a,c}								
		Predicted Group Membership						
		Variety	Fociano	Agiorgitiko	Xinomavro	Moschato	Mavrotragano	Total
Original	Count	Fociano	6	0	0	0	0	6
		Agiorgitiko	0	8	0	0	0	8
		Xinomavro	0	0	8	0	0	8
		Moschato	0	0	0	8	0	8
		Mavrotragano	0	0	0	0	6	6
	%	Fociano	100,0	,0	,0	,0	,0	100,0
		Agiorgitiko	,0	100,0	,0	,0	,0	100,0
		Xinomavro	,0	,0	100,0	,0	,0	100,0
		Moschato	,0	,0	,0	100,0	,0	100,0
		Mavrotragano	,0	,0	,0	,0	100,0	100,0
Cross-validated ^b	Count	Fociano	2	2	2	0	0	6
		Agiorgitiko	0	6	2	0	0	8
		Xinomavro	1	4	3	0	0	8
		Moschato	0	1	0	6	1	8
		Mavrotragano	0	0	0	0	6	6
	%	Fociano	33,3	33,3	33,3	,0	,0	100,0
		Agiorgitiko	,0	75,0	25,0	,0	,0	100,0
		Xinomavro	12,5	50,0	37,5	,0	,0	100,0
		Moschato	,0	12,5	,0	75,0	12,5	100,0
		Mavrotragano	,0	,0	,0	,0	100,0	100,0

a. 100,0% of original grouped cases correctly classified.

b. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.

c. 62,1% of cross-validated grouped cases correctly classified.

Παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα κατατάχθηκαν σωστά στο σύνολό τους (100%).

7.4.4. ΓΕΝΙΚΟΤΕΡΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Από τα παραπάνω αποτελέσματα είναι εμφανές ότι η ποικιλία Μοσχάτο διαχωρίζεται από τις υπόλοιπες και βάσει των πτητικών της συστατικών και βάσει του χρώματός της. Ο διαχωρισμός με βάση το χρώμα είναι ικανοποιητικός και για το Φωκιανό, ενώ όταν το χρώμα συνδυάζεται ως παράμετρος με τα φαινολικά συστατικά επιτυγχάνεται διαφοροποίηση και του Μαυροτράγανου. Η ποικιλία Μαυροτράγανο διαφοροποιείται και με βάση τα πτητικά της συστατικά.

Δεν σημειώθηκε διαφοροποίηση στις ποικιλίες Ξινόμαυρο και Αγιωργίτικο για καμία από τις εξεταζόμενες παραμέτρους ή συνδυασμούς αυτών

Τα αποτελέσματα της διαφοροποίησης των πέντε ποικιλιών ερυθρών οίνων δεν ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικά. Αυτό οφείλεται στον μικρό αριθμό των δειγμάτων ανά έτος παραγωγής. Επομένως συλλογή και ανάλυση περισσότερων δειγμάτων ανά έτος θα μπορούσε να βελτιώσει τα ποσοστά διαφοροποίησης των ανωτέρω οίνων.

7.5: Σύνδεση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία

Πολλές έρευνες έχουν διεξαχθεί στο παρελθόν σχετικά με τη διαφοροποίηση ποικιλιών οίνων βάση ορισμένων χαρακτηριστικών όπως τα πτητικά και τα φαινολικά τους συστατικά. Αντίστοιχες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί και για τη διαφοροποίηση ποικιλιών σταφυλιού. Ενδεικτικά θα αναφερθούν κάποιες προγενέστερες μελέτες.

Οι Falque et al, (2001) διαφοροποίησαν τέσσερις οίνους λευκών ποικιλιών της Γαλικίας (Albarino, Loureira, Treixadura and Dona Branca), σοδειάς 1992 έως 1995 βάσει του αρωματικού τους περιεχομένου με χρήση αέριας χρωματογραφίας. Οι τιμές μονάδας οσμής (OUV) από κάθε ποικιλία οίνου για κάθε έτος ήταν παρόμοιες. Ωστόσο, τα αρωματικά προφίλ των οίνων της Γαλικίας ήταν σαφώς διαφοροποιημένα.

Οι Oliveira et al, (2004) χαρακτήρισαν και διαφοροποίησαν 5 ποικιλίες σταφυλιών, τρεις λευκές (Alvarinho, Loureiro, Avesso) και δύο ερυθρές (Amaral και Vinhão), από την περιοχή *Vinhos Verdes* της Αργεντινής, βασισμένοι στο περιεχόμενο των μονοτερπενίων τους. Δεκαεπτά τερπενικές ενώσεις ταυτοποιήθηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν στην ελεύθερη μορφή τους και είκοσι μία σε δεσμευμένη με γλυκοζίτες μορφή. Η ποικιλία Loureiro χαρακτηρίστηκε από σημαντικά επίπεδα λιναλοόλης στο ελεύθερο κλάσμα, πάνω από το όριο αντίληψης οσμής. Αντίθετα, οι ποικιλίες Alvarinho και Avesso δεν περιείχαν λινολοόλη πάνω από το όριο αντίληψης. Στην ποικιλία Alvarinho κυριαρχούσε η γερανιόλη, ενώ στη Avesso ανιχνεύθηκε σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση, γερανιόλη, νερόλη και σιτρνεόλη. Οι κόκκινες ποικιλίες δεν περιείχαν τερπενικές ενώσεις.

Οι Camara et al, (2007) ανέλυσαν τριάντα-έξι δείγματα οίνων από λευκές ποικιλίες σταφυλιών της Μαδέρας (Boal, Malvazia, Sercial και Verdelho) προκειμένου να εκτιμηθεί το ελεύθερο κλάσμα των μονοτερπενολών και νορισοπρενοειδών C13 με τη χρήση μικρο-εκχύλισης στερεάς φάσης (SPME) σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας (GC-MS). Οι μέσες τιμές από σοδειές τριών ετών (1998-2000) έδειξαν ότι αυτοί οι οίνοι έχουν χαρακτηριστικό προφίλ τερπενοειδών. Τα κρασιά Malvazia παρουσίασαν τις υψηλότερες τιμές ελεύθερων μονοτερπενολών, σε αντίθεση με τους οίνους Verdelho που είχαν τα χαμηλότερα επίπεδα τερπενοειδών αλλά χαρακτηρίστηκαν από την υψηλότερη συγκέντρωση φαρνεσόλης. Παρατηρήθηκε καλή δυνατότητα διαχωρισμού και ταξινόμησης μεταξύ των τεσσάρων ομάδων, ως συνάρτηση της ποικιλιακής τους προέλευσης.

Οι Jaitz et al, (2010) χρησιμοποίησαν μια γρήγορη μέθοδο LC-MS / MS για τον ποσοτικό προσδιορισμό φαινολών και πολυφαινολών σε μονοποικιλιακά δείγματα οίνων με σκοπό τη διαφοροποίηση 97 δειγμάτων οίνου (αποθηκευμένα υπό τις ίδιες συνθήκες χωρίς περαιτέρω επεξεργασία ή τροποποίηση), από 11 γεωγραφικές περιοχές της Αυστρίας, από 6 ποικιλίες σταφυλιών και 5 διαφορετικές σοδειές. Η ανάλυση διάκρισης που χρησιμοποιήθηκε, στο σύνολο των δεδομένων, έδειξε την καταλληλότητα του πολυφαινολικού φάσματος για την διαφοροποίηση των δειγμάτων οίνου. Συγκεκριμένα επιτεύχθηκε η γεωγραφική διάκριση διαφόρων ποικιλιών σταφυλιών, καθώς και η διαφοροποίηση των πέντε σοδειών (2003-2007) βάσει του πολυφαινολικού τους περιεχομένου.

Οι Villagra et al, (2012) χρησιμοποίησαν μια μέθοδο απλής, άμεσης έγχυσης, ηλεκτροψεκασμού με φασματομετρία μάζας μετασχηματισμού Fourier (ESI FT-MS), σε συνδυασμό με στατιστικές πολλαπλών μεταβλητών προκειμένου να διαφοροποιήσουν 47 ερυθρούς οίνους των ποικιλιών Cabernet Sauvignon, Carmenère, Syrah και Pinot noir και 25 λευκούς οίνους των ποικιλιών Chardonnay και Sauvignon blanc. Τα αποτελέσματα της κύριας ανάλυσης συστατικών επέτρεψαν την καλή διαφοροποίηση των λευκών οίνων, αλλά όχι τόσο των ερυθρών.

Οι Stockham et al, (2013) διεξήγαγαν συγκριτικές μελέτες σχετικά με τις αντιοξειδωτικές ιδιότητες και το πολυφαινολικό περιεχόμενο Αυστραλιανών κρασιών από διάφορες περιοχές και διαφορετικής χρονιάς τρυγητού με *in vivo* και *in vitro* αναλύσεις της αντιοξειδωτικής τους δράσης. Ένα από τα αποτελέσματα της έρευνας ήταν η διαφοροποίηση των φαινολικών προφίλ των οίνων ανάλογα με την αμπελουργική περιοχή προέλευσης.

Οι Fabani et al, (2013) μελέτησαν το προφίλ των πτητικών οργανικών ενώσεων τριών ερυθρών οίνων της Αργεντινής (Malbec, Bonarda και Syrah) επί τέσσερα συναπτά έτη. Ο κύριος στόχος ήταν να εξακριβωθεί αν διαφορετικές ποικιλίες οίνων θα μπορούσαν να διαφοροποιηθούν βάση του πτητικού τους προφίλ, λαμβάνοντας υπόψη τις αλλαγές που προκλήθηκαν από την παλαίωση, το είδος της εμβολιασμένης ζύμης και τον τύπο της αλκοολικής ζύμωσης, επισημαίνοντας εκείνες τις ενώσεις που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως χημικοί δείκτες μιας συγκεκριμένης ποικιλίας. Η χρήση στατιστικού μοντέλου LDA (ανάλυση γραμμικής διάκρισης) για επιλεγμένα πτητικά οδήγησε στη 100% διαφοροποίηση των οίνων που μελετήθηκαν, δείχνοντας ότι τα υψηλά επίπεδα της 1-εξανόλης ήταν

χαρακτηριστικά για το Malbec, ενώ η χαμηλή συγκέντρωση εξανικού αιθυλεστέρα ήταν χαρακτηριστική για το Bonarda..

Το 2014 πραγματοποιήθηκε έρευνα για τη διάκριση μονοποικιλιακών Ελληνικών κρασιών των ποικιλιών Αγιωργίτικο, Μοσχοφίλερο και Chardonnay βάσει του αρώματός τους (Dourtoglou et al) με τη μέθοδο SPME- GC-MS. Δεν ελήφθησαν υπόψη μεταβλητές όπως το έτος τρυγητού και οι διαδικασίες ζύμωσης (ανάδευση, θερμοκρασία). Η διαφοροποίηση επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας μόνο επτά από τις εκχυλισμένες πτητικές ενώσεις. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν η 3-μεθυλο-1-βουτανόλη, η 2,3-βουτανοδιόλη, ο γαλακτικός αιθυλεστέρας, ο οξικός 3-μεθυλο-βουτυλεστέρας, η 2-φαινυλαιθανόλη, ο οξικός φαινυλαιθυλεστέρας και η ρ-υδροξυ φαινυλαιθανόλη. Καμία από τις παραπάνω ενώσεις δεν ήταν χαρακτηριστική μιας ποικιλίας.

Οι Ziolkowska et al, (2016) διαφοροποίησαν οίνους (38 λευκούς και 41 ερυθρούς) σύμφωνα με την ποικιλία των σταφυλιών και τη γεωγραφική τους προέλευση, βασιζόμενοι στο πτητικό τους προφίλ χρησιμοποιώντας τις μεθόδους SPME-MS και SPME-GC-MS. Και για τις δύο προσεγγίσεις χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος τύπος στατιστικής διαδικασίας για τη σύγκριση των δειγμάτων: ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA) ακολουθούμενη από ανάλυση γραμμικής διάκρισης (LDA).

Οι Villano et al, (2017) πραγματοποίησαν μελέτη αυθεντικότητας των οίνων βασισμένοι στο αρωματικό τους προφίλ, τα φαινολικά συστατικά τους και το DNA τους . Παράλληλα πραγματοποιήθηκε προσπάθεια διαφοροποίησης οίνων από τρεις διαφορετικούς βιότυπους της ποικιλίας Aglianico, με βάση το αρωματικό προφίλ τους και τα φαινολικά τους συστατικά.

Οι Fan et al, (2018) πραγματοποίησαν έρευνα για τη διάκριση ποικιλιών σταφυλιών κινεζικών κόκκινων και λευκών οίνων χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία ^1H NMR σε συνδυασμό με μια πολυμεταβλητή στατιστική διαδικασία που αποτελείται από δύο στάδια: ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA) και ανάλυση γραμμικής διάκρισης (LDA). Ο συνδυασμός PCA και LDA απέδωσε επαρκή διάκριση στις εξεταζόμενες ποικιλίες σταφυλιών. Η εγκυρότητα του μοντέλου PCA / LDA επιβεβαιώθηκε με ενδοεπικύρωση (LOOCV) καθώς και με εξωτερική επαναλαμβανόμενη διπλή τυχαία διασταυρούμενη επικύρωση (RDRCV). Το LOOCV και το RDRCV οδήγησαν σε μέσες τιμές ορθής ταξινόμησης 82% και 83% για τις ερυθρές ποικιλίες, και 94% και 90% αντίστοιχα για τις ποικιλίες λευκών οίνων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φασματοσκοπία ^1H NMR σε συνδυασμό με την

χημειομετρία είναι ένα αποτελεσματικό εργαλείο για την επαλήθευση της αυθεντικότητας των κινεζικών οίνων

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα που εξήχθησαν σχετικά με το χαρακτηρισμό και τη διαφοροποίηση των πέντε Ελληνικών ποικιλιών ερυθρών οίνων είναι τα εξής:

1. Χαρακτηρισμός ποικιλιών

➤ Ποικιλία Αγιωργίτικο :

Το Αγιωργίτικο είναι οίνος έντονου ερυθρού χρώματος, χαμηλής φωτεινότητας με ικανοποιητική περιεκτικότητα σε ολικά φαινολικά συστατικά. Παρουσίασε την υψηλότερη συγκέντρωση συριγγικού οξέος σε σχέση με τις υπόλοιπες ποικιλίες και σημαντική συγκέντρωση ρεσβερατρόλης.

Όσον αφορά στα πτητικά του συστατικά περιέχει μεγάλη ποσότητα αλκοολών και εστέρων που σχετίζονται με το δευτερογενές άρωμα ενώ είναι φτωχό σε τερπένια και υδρογονάνθρακες. Δεν ανιχνεύθηκε κάποια αρωματική ένωση που να το χαρακτηρίζει.

➤ Ποικιλία Μαυροτράγανο:

Το Μαυροτράγανο περιέχει υψηλό ποσοστό αλκοολών με την 2,3-βουτενοδιόλη να βρίσκεται στην μεγαλύτερη συγκέντρωση σε σχέση με τις υπόλοιπες ποικιλίες. Η αλκοόλη αυτή προκύπτει κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης. Περιέχει σχετικά χαμηλή συγκέντρωση εστέρων ενώ είναι φτωχό σε τερπένια. Η ποσότητα υδρογονανθράκων που συμπεριλαμβάνει είναι η υψηλότερη μετά το Ξινόμαυρο. Χαρακτηριστική αρωματική ένωση είναι η 2,6-διμέθυλο επτανόνη (ισοβαλερόνη) μια κετόνη με απαλό, γλυκό άρωμα μέντας.

Το χρώμα του είναι βαθύ κόκκινο με κυανή χροιά και τα ολικά φαινολικά συστατικά του βρίσκονται σε πολύ υψηλή συγκέντρωση. Από τα επιλεγμένα φαινολικά που εξετάστηκαν περιέχει τη μεγαλύτερη ποσότητα καφεϊκού οξέος καθώς και υψηλά ποσοστά γαλλικού οξέος και ρεσβερατρόλης.

➤ Ποικιλία Μοσχάτο Τυρνάβου

Το Μοσχάτο είναι ποικιλία με χαρακτηριστικό άρωμα. Δεν είναι ιδιαίτερα πλούσιο σε αλκοόλες περιέχει όμως τα υψηλότερα ποσοστά εστέρων. Η περιεκτικότητά του σε εξανικό αιθυλεστέρα, σορβικό αιθυλεστέρα, οκτανικό αιθυλεστέρα , δεκανικό αιθυλεστέρα και οξικό 3-μεθυλ-1-βουτυρεστέρα είναι η μεγαλύτερη από όλες τις υπόλοιπες ποικιλίες. Τρεις εστέρες (εξανικός ισοπεντυλεστέρας, δεκεν-9-ικός αιθυλεστέρας και οκτανικός 3-μεθυλ-βουτυρεστέρας) ανιχνεύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν μόνο σε αυτή την ποικιλία. Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό όμως του Μοσχάτου είναι η υψηλή περιεκτικότητά του σε τερπένια. Συγκεκριμένα περιέχει κατά αποκλειστικότητα τα εξής τερπένια: β-μυρσινένιο, cis-οκυμένιο, β-οκυμένιο, γ-τερπινένιο, Ηο-τριενόλη, οξειδίο της νερόλης, β-σιτρονεόλη, και αιθυλαιθέρας της

γερανιόλης. Το τερπένιο όμως που χαρακτηρίζει την ποικιλία είναι η λιναλοόλη που ανιχνεύθηκε σε συγκέντρωση 13 ppm και προσδίδει στον οίνο γλυκό λουλουδάτο άρωμα. Τα τερπένια είναι υπεύθυνα για το χαρακτηριστικό πρωτογενές (ποικιλιακό) άρωμα που παρουσιάζει το Μοσχάτο σε σχέση με όλες τις άλλες ποικιλίες, των οποίων το άρωμα προκύπτει κυρίως κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης (δευτερογενές) και της παλαίωσης (τριτογενές). Επιπλέον χαρακτηριστικές αρωματικές ενώσεις του Μοσχάτου είναι η φουρανόνη 5-ισοπροπενυλ-2-μεθυλ-2-βινιλτετραυδροφουράνιο που ίσως προκύπτει από την οξειδωση της λιναλοόλης και η κετόνη β-δαμασκινόνη η οποία συνεισφέρει επίσης στο ποικιλιακό άρωμα.

Εν αντιθέσει με το πλούσιο άρωμά του το Μοσχάτο είναι το φτωχότερο από τις υπόλοιπες ποικιλίες σε φαινολικό περιεχόμενο, τόσο όσον αφορά στα ολικά φαινολικά του συστατικά όσο και στα επιλεγμένα φαινολικά συστατικά που μελετήθηκαν. Το χρώμα του είναι φωτεινό κόκκινο με ρόδινη χροιά.

➤ Ποικιλία Ξινόμαυρο

Το Ξινόμαυρο είναι ποικιλία με αρκετά πλούσιο άρωμα. Είναι σχετικά φτωχό σε τερπένια ενώ περιέχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε πτητικές αλκοόλες. Συγκεκριμένα παρουσιάζει την υψηλότερη περιεκτικότητα, σε σχέση με τις υπόλοιπες ποικιλίες, στις εξής αλκοόλες: 3-μεθυλο-1-βουτανόλη, 2-μεθυλο-1-βουτανόλη και 2-φαινυλαιθανόλη, αλκοόλες που παράγονται κατά την αλκοολική ζύμωση. Είναι το δεύτερο μετά το Μοσχάτο σε περιεχόμενους εστέρες. Έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε γαλακτικό αιθυλεστέρα και ηλεκτρικό διαιθυλεστέρα οι οποίοι συνδέονται άμεσα με το τριτογενές άρωμα των οίνων. Επιπλέον εμφανίζει τα υψηλότερα ποσοστά υδρογονανθράκων με χαρακτηριστική ένωση το TDN που αναπτύσσεται κατά την παλαίωση των οίνων. Περιέχει την ακετάλη 1,1διδιαιθυλαιθάνιο η οποία συνεισφέρει στο τριτογενές άρωμα. Τέλος παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε βιτισπιράνιο, ετεροκυκλική ένωση που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το άρωμα του Ξινόμαυρου είναι κυρίως δευτερογενές και τριτογενές μιας και είναι χαρακτηριστική ποικιλία που προορίζεται για οίνους παλαίωσης.

Το χρώμα του είναι βαθύ κόκκινο και παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συγκεντρωσή σε ολικά φαινολικά συστατικά. Εμφανίζει τις υψηλότερες περιεκτικότητες σε γαλλικό οξύ και κερκετίνη, σε σχέση με τις άλλες ποικιλίες. Περιέχει ρεσβερατρόλη στα ίδια επίπεδα με το Μαυροτράγανο και το Αγιωργίτικο.

➤ Ποικιλία Φωκιανό

Ποικιλία που δεν χαρακτηρίζεται από πρωτογενές άρωμα καθώς περιέχει πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις τερπενίων. Τα πτητικά του συστατικά είναι κυρίως εστέρες και αλκοόλες χωρίς όμως να υπάρχει κάποια συγκεκριμένη ένωση που να απαντάται

αποκλειστικά και μόνο στην ποικιλία αυτή. Το πτητικό προφίλ του περιλαμβάνει και ένα μικρό ποσοστό υδρογονανθράκων. Το επτάνιο, το εννεάνιο και το 3-μεθυλοδεκάνιο ανιχνεύθηκαν μόνο στο Φωκιανό.

Σε ό,τι αφορά στο χρώμα του αυτό είναι λαμπερό κόκκινο με πορτοκαλί χροιά. Το συνολικό φαινολικό του περιεχόμενο δεν είναι ιδιαίτερα υψηλό. Παρουσιάζει ικανοποιητική συγκέντρωση κερκετίνης (τη δεύτερη μετά το Ξινόμαυρο) ενώ τα υπόλοιπα φαινολικά συστατικά που μελετήθηκαν βρίσκονται σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις.

2. Διαφοροποίηση ποικιλιών

Λαμβάνοντας υπόψη τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης για τον υπολογισμό των ποσοστών ορθής κατάταξης των μεταβλητών τα συμπεράσματα που εξήχθησαν τα παρακάτω:

✓ Διαφοροποίηση με βάση το χρώμα

Επιτεύχθηκε διαχωρισμός των ποικιλιών Φωκιανό και Μοσχάτο με βάση το χρώμα τόσο από τις υπόλοιπες ποικιλίες όσο και μεταξύ τους. Το ποσοστό κατάταξης είναι 75,9%, που είναι ικανοποιητικό.

✓ Διαφοροποίηση με βάση το χρώμα και τα επιλεγμένα φαινολικά συστατικά.

Επιτεύχθηκε διαχωρισμός των ποικιλιών Φωκιανό, Μαυροτράγανο και Μοσχάτο, με βάση το χρώμα και τις φαινολικές ενώσεις, τόσο από τις υπόλοιπες ποικιλίες όσο και μεταξύ τους. Το ποσοστό κατάταξης είναι 79,3%, που είναι πολύ ικανοποιητικό. Παρατηρείται ότι όταν στην στατιστική ανάλυση του χρώματος προστίθεται ως παράμετρος και τα φαινολικά συστατικά το ποσοστό διαφοροποίησης αυξάνεται.

✓ Διαφοροποίηση με βάση τα πτητικά συστατικά

Επιτεύχθηκε διαχωρισμός των ποικιλιών Μαυροτράγανο και Μοσχάτο, με βάση τα πτητικά συστατικά τόσο από τις υπόλοιπες ποικιλίες όσο και μεταξύ τους. Το ποσοστό κατάταξης είναι 62,1% που είναι ικανοποιητικό.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Αϊναλίδου Α. (2008). «Δευτερογενείς μεταβολίτες από φυτά της ελληνικής χλωρίδας με επίδραση στην ανάπτυξη φυτοπαθογόνων βακτηρίων.» Μεταπτυχιακή διατριβή. Εργαστήριο Γεωργικής Χημείας. Σχολή Γεωπονίας. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
2. Αντωνιάδης, Κ. Ελευθεριάδης, Ι. & Σταθάκης, Κ. (2002). Η Τέχνη και η Επικοινωνία στις γραφικές Τέχνες, Τόμος Γ, Χρώμα. Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα.
3. Γαρδέλη Χ., Γαρδίκας Α., Μαλλίδης Κ., Ταραντίλης Π. (2009). «Αρχές επεξεργασίας τροφίμων» ΟΕΔΒ, Αθήνα.
4. Κουράκου-Δραγώνα Σ. (1998). «Θέματα Οινολογίας». Τροχαλία, Αθήνα.
5. Μπαλατσούρας Γ., Αθανασόπουλος Π., Μασούρας Θ. και Τάσος Γ. (2009). «Μεταποίηση Φυτικών Προϊόντων». ΟΕΔΒ, Αθήνα.
6. Παναγιώτου Α. (2011). «Η αποκάλυψη του Μοσχάτου. Σταφύλι θησαυρός το Μοσχάτο Αμβούργου του Τυρνάβου». Εφ. Ελευθερία, Αθήνα.
7. Σπινθηροπούλου Χ. (2001). «Οινοποιήσιμες ποικιλίες του Ελληνικού αμπελώνα». Ιδιωτική Έκδοση, Αθήνα.
8. Σταυρακάκης Μ., Συμίνης Χ., Μπινιάρη Κ. και Σωτηρόπουλος Γ. (2003). «Αμπελουργία» ΟΕΔΒ, Αθήνα.
9. Σταυρακάκης Μ. (2004). «Ειδική αμπελουργία ΙΙΙ. Θέματα Αμπελογραφίας». Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
10. Σταυρακάκης Μ.Ν. (2010). «Αμπελογραφία». Εκδόσεις Τροπή, Καλλιθέα, Αθήνα.
11. Τσακίρης Α. (1998). «Οινολογία: Από το σταφύλι στο κρασί». Εκδόσεις Ψύχαλου, Αθήνα.

ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Allen M.S., and Lacey M.J. (1999). «Methoxypyrazines of grapes and wines». Chapter 3. *In* Chemistry of wine flavor. ACS Symposium Series 714. American Chemical society, Washington. pp. 31-38.
2. Beitz H.D., Grosch W. and Schieberle P. (2009). «Food chemistry». Springer-Verlag GmbH, Berlin.
3. Belmiro T.M.C., Pereira C.F. and Paim A.P.S. (2017). "Red wines from South America: Content of phenolic compounds and chemometric distinction by origin". *Microchemical Journal*, 133, 114-120.
4. Berger R.G. (2007). «Flavours and Fragrances Chemistry, Bioprocessing and Sustainability». Springer-Verlag GmbH, Berlin.
5. Berry D. R. and Watson D.C (1987). "Production of organoleptic compounds". *In* Yeast biotechnology, Berry D.R., Russell I. and Stewart G.G. (Eds). Allen & Unwin, London. pp 345-368.
6. Câmara J.S., Alves M.A. and Marques J.C. (2007). «Classification of Boal, Malvasia, Sercial and Verdelho wines based on terpenoid patterns». *Food Chemistry*, 101, 475–484
7. Campbell C.B. and Jong H.K. (2006). «Nuts' New Aflatoxin Fighter: Caffeic Acid». *AgResearch Magazine*, 54(10), 9.
8. Chatonnet P. (1999). «Volatile and odoriferous compounds in barrel-aged wines: Impact of cooperage techniques and aging conditions». Chapter 14. *In* Chemistry of wine flavor. ACS Symposium Series 714. American Chemical Society, Washington. pp 180-207.
9. Cheynier V., Fulcrand F., Brossaud F., Asselin C. and Moutounet M. (1999). «Phenolic composition as related to red wine flavor». Chapter 10. *In* Chemistry of wine flavor. ACS Symposium Series 714. American Chemical society. Washington. pp 124-139.
10. Clarke R.J., and Bakker J. (2004). «Wine flavour chemistry» Blackwell Publishing Ltd, Oxford.
11. Dourtoglou V., Antonopoulos A., Dourtoglou Th. and Lalas S. (2014). «Discrimination of varietal wines according to their volatiles». *Food Chemistry*, 159, 181-187.

12. Ebeler S.E. and Spaulding R.S. (1999). «Characterization and measurement of aldehydes in wine». Chapter 13. *In* Chemistry of wine flavor. ACS Symposium Series 714. American Chemical Society. Washington. pp. 166-179.
13. Fabani M. P., Ravera M.J.A. and Wunderlin D.A. (2013). «Markers of typical red wine varieties from the Valley of Tulum (San Juan-Argentina) based on VOCs profile and chemometrics». *Food Chemistry*, 141, 1055-1062.
14. Fahlbusch K.G., Hammerschmidt F.J., Panten J., Pickenhagen W., Schatkowski D., Bauer K., Garbe D. and Surburg H. (2002). «Flavors and Fragrances». *In* Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim.
15. Falqué E., Fernández E. and Dubourdieu D. (2001). «Differentiation of white wines by their aromatic index». *Talanta*, 54, 271–281.
16. Fenoll J., Manso A., Hellín P., Ruiz L. and Flores P. (2009). «Changes in the aromatic composition of the *Vitis vinifera* grape Muscat Hamburg during ripening». *Food Chemistry*, 114, 420–428.
17. Fan S., Zhong Q., Fauhl-Hassek C., Pfister M. K.-H., Horn B. and Huang Z. (2018). «Classification of Chinese wine varieties using ^1H NMR spectroscopy combined with multivariate statistical analysis». *Food Control*, 88, 113-122.
18. Ferreira, V., Fernández, P., Pepa, C., Escudero, A. and Cacho, J. (1995). «Investigation on the role played by fermentation esters in the aroma of young Spanish wines by multivariate analysis». *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 67, 381–392
19. Field A. (2009). «Discovering statistics using SPSS» 3rd ed. Sage Publications Ltd. London
20. Flint S.D., Jorda P.W. and Caldwell M.M. (1985). «Plant protective response to enhanced UV-B radiation under field conditions: Leaf optical properties of photosynthesis». *Photochemistry and Photobiology*, 41, 95-99.
21. Garaguso I. and Nardini M. (2015). «Polyphenols content, phenolics profile and antioxidant activity of organic red wines produced without sulfur dioxide/sulfites addition in comparison to conventional red wines». *Food Chemistry*, 179, 336-342.
22. Geckil H., Barak Z., Chipman M.D., Erenler O.S., Webster A.D. and Stark C.B. (2004). «Enhanced production of acetoin and butanediol in recombinant *Enterobacter aerogenes* carrying *Vitreoscilla* hemoglobin gene». *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 26, 325-330.

23. Glories, Y. (1984) «La couleur de vins rouge. 2e partie. Mesure, origine et interprétation». *Connaissance de la vigne et du vin*, 18, 253-271.
24. Griesbaum K., Behr A., Biedenkapp D., Voges H.-W., Garbe D., Paetz C., Collin G., Mayer D. and Höke H. (2002). «Hydrocarbons». *In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim.
25. Grainer K. (2009). «Wine Quality Tasting and Selection». *In Food Industry Briefing Series*. Blackwell Publishing Ltd. Oxford.
26. Hawthorne S.B. and Miller D.J., Pawliszyn J. and Arthur C.L. (1992). «Solventless determination of caffeine in beverages using solid-phase microextraction with fused-silica fibers». *Journal of Chromatography*, 603, 185-191.
27. Heras-Roger J., Díaz-Romero C. and Darias-Martín J. (2016). «A comprehensive study of red wine properties according to variety». *Food Chemistry*, 196, 1224-1231.
28. Higdon J., Drake V.J. and Steward W.P. (2016). «Resveratrol». *Micronutrient Information Center*. Linus Pauling Institute, Oregon State University, Corvallis, OR
- 29 Hirose M., Takesada Y., Tanaka H., Tamano S., Kato T. and Shirai T. (1998). «Carcinogenicity of antioxidants BHA, caffeic acid, sesamol, 4-methoxyphenol and catechol at low doses, either alone or in combination, and modulation of their effects in a rat medium-term multi-organ carcinogenesis model» *Carcinogenesis*, 19 (1), 207–212.
30. Hrazdina G., Borzell A.J. and Robinson W.B. (1970). «Studies on the stability of the anthocyanidin 3.5-diglucosides. *American Journal of Enology and Viticulture*, 21, 201-204.
31. Ibern-Gómez M., Andrés-Lacueva C., Lamuela-Raventós, R.M. and Waterhouse A.L. (2002). «Rapid HPLC Analysis of Phenolic Compounds in Red Wines». *American Journal of Enology and Viticulture*,
32. Ivanova-Petropulos V., Hermosín-Gutiérrez I., Boros B., Stefova M., Stafilov T., Vojnoski B., Dörnyei A., Kilár F. (2015). «Phenolic compounds and antioxidant activity of Macedonian red wines». *Journal of Food Composition and Analysis*, 41, 1-14.
33. Jackson R.S. (1994). «Wine science: Principles and Applications». Academic Press, London.

34. Jackson R.S. (2009). «Wine Tasting: A Professional Handbook» Academic Press, London.
35. Jaitz L., Siegl K., Eder R., Rak G., Abranko L., Koellensperger G. and Hann S. (2010). «LC–MS/MS analysis of phenols for classification of red wine according to geographic origin, grape variety and vintage». *Food Chemistry*, 122, 366-372.
36. Kennedy A.J., Matthews A.M. and Waterhouse L.A. (2000). « Changes in grape seed polyphenols during fruit ripening». *Phytochemistry*, 55, 77-85.
37. Krammer G.E., Guntert M., Lambrecht S., Sommer H., Werkhoff P., Kaulen J. and Rarr A. (1999) «Volatile compound affecting the aroma of vitis vinifera L.cv.Scheurebe». Chapter 5. *In Chemistry of wine flavor*. ACS Symposium Series 714. American Chemical Society. Washington. pp 53-65
38. Licker J.T., Acree T.E. and Henick-Kling T. (1999). «What is brett(Brettanomyces) flavor? A preliminary investigation». Chapter 8. *In Chemistry of wine flavor*. ACS Symposium Series 714. American Chemical Society. Washington. pp. 96-115.
39. Liu Y. Carver J.A., Calabrese A.N. and Pukala T.L. (2014). «Gallic acid interacts with α -synuclein to prevent the structural collapse necessary for its aggregation». *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics*, 1844, 1481–1485.
40. Magdic S., Pawliszyn B. J. (1996). «Analysis of organochlorine pesticides using solid-phase microextraction». *Journal of Chromatography A*, 723, 111-122.
41. McCloskey, L.P. and Yengoyan, L.S. (1981) « Analysis of anthocyanins in Vitis Vinifera wines and red color versus aging by HPLC and spectrophotometry. *American Journal of Enology and Viticulture*, 32, 257-261.
42. Metafa M. and Economou A. (2013). «Chemometrical development and comprehensive validation of a solid phase microextraction/gas chromatography–mass spectrometry methodology for the determination of important free and bound primary aromatics in Greek wines». *Journal of Chromatography A*, 1305, 244-258.
43. Mulero J., Martínez G., Oliva J., Cermeño S., Cayuela J.M., Zafrilla P., Martínez-Cachá A. and Barb A. (2015). «Phenolic compounds and antioxidant activity of red wine made from grapes treated with different fungicides». *Food Chemistry*, 180, 25-31.

44. Oliveira M.J., Araújo M.I., Pereira M.Ó., Maia J.S., Amaral A.J., M. Odete and Maia M.O. (2004). «Characterization and differentiation of five “*Vinhos Verdes*” grape varieties on the basis of monoterpenic compounds». *Analytica Chimica Acta*, 513, 269–275.
45. Oliveira M.J., Faria M., Sá F., Barros F. and Araújo M.I. (2006). «C₆-alcohols as varietal markers for assessment of wine origin». *Analytica Chimica Acta*, 563, 300–309.
46. Sánchez Palomo E., Díaz-Maroto M.C., González Viñas M.A., Soriano-Pérez A. and Pérez-Coello M.S. (2007). «Aroma profile of wines from Albillo and Muscat grape varieties at different stages of ripening», *Food Control*, 18, 398–403.
47. Porgal E. and Büyüktuncel E. (2012). «Determination of phenolic composition and antioxidant capacity of native red wines by high performance liquid chromatography and spectrophotometric methods». *Food Research International*, 45, 145–154.
48. Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. and Dubourdieu, D. (2000). *Handbook of Enology. Volume II. The Chemistry of Wine, Stabilization and Treatments*. John Wiley & Sons. West Sussex.
49. Robinson W.B., Weirs, L.D., Bertino, J.J. and Mattick L.R. (1966). «The relation of anthocyanin composition to color stability of New York State wines». *American Journal of Enology and Viticulture*, 17, 178-184.
50. Sea K., Butzke C. and Boulton R. (1999). «Seasonal variation in the production of hydrogen sulfide during wine fermentations». Chapter 7. *In Chemistry of wine flavor*. ACS Symposium Series 714. American Chemical Society. Washington. pp 81-95
51. Shahidi F. and Ho C.-T. (2005) «Phenolic Compounds in Foods and Natural Health Products». ACS Symposium Series 909. American Chemical Society. Washington. pp. 166-179.
52. Sims, C.A. and Morris, J.R. (1986) «Effects of acetaldehyde and tannins on the color and chemical age of red muscadine wine». *American Journal of Enology and Viticulture*, 38, 69-77.
- 53 Somers, T.C., (1982) «Pigment phenomena-From grapes to wine». *Grape wine continental Symposium Proceedings 1980* pp 254-257 University of California, Davis California.
54. Somers T.C. and Verette E. (1988). «Phenolic composition of natural wine types». *In “Wine analysis”* pp.219-257.

55. Stockham K., Sheard A., Paimin R., Buddhadasa S., Duong S., Orbell J.D. and Murdoch T. (2013). «Comparative studies on the antioxidant properties and polyphenolic content of wine from different growing regions and vintages, a pilot study to investigate chemical markers for climate change». *Food Chemistry*, 104, 500-506.
56. Thorngate J.H. (1999). «Yeast strain and wine flavor: Nature or nurture?». Chapter 6. *In Chemistry of wine flavor*. 1999. ACS Symposium Series 714, American Chemical Society. Washington. pp 66-80.
57. Villagra E., Santos S.L., Vaz Boniek G., Eberlin M.N., Laurie V. F. (2012). «Varietal discrimination of Chilean wines by direct injection mass spectrometry analysis combined with multivariate statistics». *Food Chemistry*, 131, 692-697.
58. Villano C., Lisanti M.T., Gambuti A., Vecchio R., Moio L., Frusciante L., Aversano R. and Carputo D. (2017). «Wine varietal authentication based on phenolics, volatiles and DNA markers: State of the art, perspectives and drawbacks». *Food Control*, 80, 1-10.
59. Voilley A. and Lubbers S. (1999). «Flavor-matrix interactions in wines». Chapter 16. *In Chemistry of wine flavor*. ACS Symposium Series 714. American Chemical Society. Washington. pp 217-229.
60. Wink M. (1988). Plant breeding: importance of plant secondary metabolites for protection against pathogens and herbivores. *Theoretical and Applied Genetics*, 75, 225-233.
61. Winterhalter P., Baderschneider B. and Bonlander B. (1999). «Analysis, Structure and Reactivity of Labile Terpenoid Aroma Precursors in Riesling Wine». Chapter 1. *In Chemistry of wine flavor*. ACS Symposium Series 714, American Chemical Society. Washington. pp 01-11
62. Ziółkowska A., Wąsowicz E. and Jeleń H.H. (2016). «Differentiation of wines according to grape variety and geographical origin based on volatiles profiling using SPME-MS and SPME-GC/MS methods». *Food Chemistry*, 213, 714-720

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. <http://www.newwinesofgreece.com/>
2. <https://www.ikariaki.gr>
3. <https://eclass.duth.gr>

4. <https://en.wikipedia.org/wiki/>
5. <http://www.ymdb.ca/compounds/YMDB01413>
6. <http://chimikoergastirio.blogspot.gr/2009/12/hplc.html>