



Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Τμήμα Χημείας

Εργαστήριο Χημείας Τροφίμων

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

Μεταπτυχιακή Εργασία

**Βιοδράσεις και πτητικές ενώσεις
οίνου Ντεμπίνα
και σύγκριση με οίνους Ρομπόλα κα Μαλαγουζιά**

Μπαλακτσή Σταυρούλα

Επιβλέπων Καθηγητής: Ιωάννης Ρούσσης

Ιωάννινα 2024

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Οι αυξανόμενες απαιτήσεις των καταναλωτών και η προθυμία τους να επενδύσουν περισσότερα χρήματα για τους οίνους που εκδηλώνουν τα τυπικά χαρακτηριστικά μιας συγκεκριμένης ποικιλίας ή περιοχής, δημιούργησε την ανάγκη για διάκριση μεταξύ των οίνων. Έτσι, η παρούσα έρευνα επικεντρώνεται στη μελέτη σύστασης και πτητικών ενώσεων των οίνων Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα, ΠΟΠ Ρομπόλα Κεφαλληνίας και Μαλαγουζιά με σκοπό την αποτίμηση των χαρακτηριστικών ποιότητας των οίνων Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα και την διαφοροποίηση τους από τους οίνους ΠΟΠ Ρομπόλα Κεφαλληνίας και Μαλαγουζιά.

Η μεταπτυχιακή αυτή εργασία εκπονήθηκε υπό την επίβλεψη του Ομότιμου Καθηγητή κ. Ιωάννη Ρούσση. Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου για την άψογη συνεργασία μας, την άμεση ανταπόκριση στους προβληματισμούς μου, την βοήθεια του και την καθοδήγησή του στη διάρκεια εκπόνησης και συγγραφής της διπλωματικής αυτής εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την υποστήριξη τους.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω στον Καθηγητή Απόστολο Μπατσίδη για την καθοδήγηση και τις εποικοδομητικές παρατηρήσεις του σχετικά με τη στατιστική ανάλυση.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα οινοποιεία Ζοίνος και Γκλίναβος από τη Ζίτσα για την παροχή δειγμάτων λευκών οίνων Ντεμπίνα, Ντεμπίνα και Μαλαγουζιά, αντίστοιχα, καθώς και το οινοποιείο Συνεταιρισμός παραγωγών Ρομπόλας Κεφαλονιάς για την παροχή δειγμάτων λευκών οίνων Ρομπόλα.

Η μεταπτυχιακή αυτή μελέτη χρηματοδοτήθηκε από το πρόγραμμα με τίτλο «Ανάπτυξη ερευνητικών υποδομών για τον σχεδιασμό, την παραγωγή και την ανάδειξη των χαρακτηριστικών ποιότητας και ασφάλειας αγροδιατροφικών και βιολειτουργικών προϊόντων» (ΕΥ-ΑΓΡΟΔΙΑΤΡΟΦΗ)» που συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης) και από Εθνικούς Πόρους, στο πλαίσιο του προγράμματος «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ)», «ΕΣΠΑ 2014 – 2020».

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έγινε προσδιορισμός της βασικής σύστασης και αποτίμηση των επιπέδων ομάδων φαινολικών ενώσεων, ολικών ελεύθερων σουλφυδρυλομάδων και της αντιοξειδωτικής δράσης (μέθοδοι Folin-Ciocalteu και FRAP) λευκών οίνων Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα και σύγκριση με οίνους ΠΟΠ Ρομπόλα Κεφαλληνίας και Μαλαγουζιά από τη Ζίτσα. Επίσης, αποτιμήθηκαν οι βιοδράσεις και συγκεκριμένα η εκκαθάριση ριζών υδροξυλίου και η αντιφλεγμονώδης δράση, με *in vitro* μεθόδους. Επιπλέον, έγινε ημι-ποσοτικός προσδιορισμός των επιπέδων των πτητικών ενώσεων με την τεχνική Μικροεκχύλισης Στερεάς Φάσης (SPME) με Δισδιάστατη Αέρια Χρωματογραφία Μάζας Χρόνου Πτήσης (GC x GC- TOF-MS).

Οίνοι Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα, εσοδειών 2021 και 2022 από δύο διαφορετικά οινοποιεία αναλύθηκαν μετά την εμφιάλωση. Επίσης αναλύθηκαν οίνοι ΠΟΠ Ρομπόλα Κεφαλληνίας και Μαλαγουζιά εσοδειών 2021 και 2022 μετά την εμφιάλωση.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι οίνοι Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα από διαφορετικά οινοποιεία και διαφορετικές εσοδείες παρουσιάζουν παρόμοια επίπεδα ομάδων φαινολικών ενώσεων, ολικών ελεύθερων σουλφυδρυλομάδων, αντιοξειδωτικής δράσης (μέθοδοι Folin-Ciocalteu και FRAP), δέσμευσης ριζών υδροξυλίου και αντιφλεγμονώδους δράσης. Επίσης, παρουσιάζουν παρόμοια επίπεδα συγκέντρωσης για την πλειονότητα των πτητικών ενώσεων με ελάχιστες εξαιρέσεις. Όλα αυτά δείχνουν ότι η ποικιλία Ντεμπίνα καθορίζει κατά βάση τα παραπάνω χαρακτηριστικά των οίνων ΠΟΠ Ζίτσα.

Οι οίνοι Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα παρουσιάζουν υψηλότερα επίπεδα φλαβονολών και χαμηλότερα επίπεδα δείκτη φαινολικών σε σύγκριση με τους οίνους ΠΟΠ Ρομπόλα Κεφαλληνίας. Οι οίνοι Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα και ΠΟΠ Ρομπόλα Κεφαλληνίας παρουσιάζουν παρόμοια αντιοξειδωτική δράση (μέθοδοι Folin-Ciocalteu και FRAP), ενώ οι οίνοι Μαλαγουζιά φαίνεται να έχουν χαμηλότερη. Επιπλέον, όλοι οι οίνοι παρουσιάζουν δέσμευση ριζών υδροξυλίου και αντιφλεγμονώδη δράση. Οι οίνοι Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα, παρουσιάζουν μεγαλύτερη ικανότητα εκκαθάρισης ριζών υδροξυλίου από τους οίνους Μαλαγουζιά και οι οίνοι ΠΟΠ Ρομπόλα Κεφαλληνίας παρουσιάζουν υψηλότερη αντιφλεγμονώδη δράση από τους οίνους Μαλαγουζιά.

Οι οίνοι Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα, οι οίνοι ΠΟΠ Ρομπόλα Κεφαλληνίας και οι οίνοι Μαλαγουζιά παρουσιάζουν πτητικές ενώσεις που βρίσκονται συνήθως σε λευκούς οίνους, όπως ισοαμυλική αλκοόλη, 2-φαινυλαιθανόλη, οξικός αιθυλεστέρας, καπροϊκός αιθυλεστέρας, καπρυλικός αιθυλεστέρας, εξανοϊκό οξύ, οκτανοϊκό οξύ.

Κάποιες ενώσεις που προσδιορίστηκαν και πιθανόν διαφοροποιούν τους οίνους Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα από άλλους λευκούς οίνους είναι το α -πινένιο, το β -πινένιο, το β -φελλανδρόνιο, το trans-οξείδιο του τριανταφύλλου, το λογγκιφολένιο, η ευγενόλη και η β -ιονόνη. Ακόμη, κάποιες ενώσεις που πιθανόν διαφοροποιούν τους οίνους

ΠΟΠ Ρομπόλα Κεφαλληνίας από άλλους λευκούς οίνους είναι ο γερανυλο αιθυλαιθέρας 1, το ο-ξυλένιο, το καρνοφυλλένιο και η ανηθόλη. Τέλος, οι οίνοι Μαλαγουζιά παρουσιάζουν κάποιες ενώσεις που πιθανόν τους διαφοροποιούν από άλλους λευκούς οίνους, όπως η β-κιτράλη, το (E)-β-οκιμένιο, η ευκαλυπτόλη, το ισομυκορένιο, το (Z)-β-οκιμένιο, το τετραϋδρο-4-μεθυλο-2-(2-μεθυλο-1-προπενυλο)-cis-οξείδιο τριανταφύλλου- 2H-πυράνιου, το cis-οξείδιο λιναλοόλης, η καμφορά, η 1,2-διυδρολιναλοόλη, το γ-μουρολένιο και η γερανιόλη.

ΛΕΞΕΙΣ-ΚΛΕΙΔΙΑ: Ντεμπίνα, Ρομπόλα, Μαλαγουζιά, Βιοδράσεις, Πτητικές Ενώσεις Μικροεκχύλιση Στερεάς Φάσης (SPME), Δισδιάστατη Αέρια Χρωματογραφία Μάζας Χρόνου Πτήσης (GC x GC- TOF-MS)

ABSTRACT

In this study, the levels of gross composition, group of phenolic compounds, total free sulfhydryl groups, antioxidant activity (Folin-Ciocalteu and FRAP methods) of white wines, Debina (PDO Zitsa) wines, Robola (PDO Kefallinia) wines, and Malagouzia wines from Zitsa were determined. Bioactivities, such as scavenging of hydroxyl radicals and anti-inflammatory activity, were also evaluated, using in vitro methods. Additionally, the semi-quantitative assessment of the aroma compounds of wines was evaluated using Solid Phase Micro-extraction (SPME) and two-Dimensional Gas Chromatography Time-of-Flight Mass Spectrometry (GC x GC-TOF-MS).

Debina PDO Zitsa wines from two different wineries in two different vintages, 2021 and 2022 were examined. PDO Robola of Kefallinia wines and Malagouzia of Zitsa wines all after bottling, in vintages 2021 and 2022 were also examined.

The results showed Debina PDO Zitsa wines from different wineries and vintages exhibit similar values of groups of phenolic compounds, total free sulfhydryl groups, antioxidant, scavenging and anti-inflammatory activity. They also show similar values in the majority of volatile compounds with few exceptions. All these results indicated that the Debina variety basically determines the above characteristics of PDO Zitsa wines.

Debina PDO Zitsa wines show higher levels of flavanols and lower levels of phenolic index compared to PDO Robola Kefallinia wines. Debina PDO Zitsa and Robola PDO Kefallinia wines show similar antioxidant activity, while Malagouzia wines appear to have lower antioxidant activity. In addition, all wines exhibit significant scavenging and anti-inflammatory activity. In these two bioactives, Malagouzia wines appear to have lower levels.

Debina PDO Zitsa wines, PDO Robola of Kefallinia wines and Malagouzia wines exhibit volatile compounds commonly found in white wines, such as isoamyl alcohol, 2-phenylethyl alcohol, ethyl acetate, ethyl caproate, ethyl caprylate, hexanoic acid, octanoic acid.

Some compounds that may differentiate Debina PDO Zitsa wines from those of other white wines are α -pinene, β -pinene, β -phellandrene, trans-Rose oxide, longifolene, eugenol and β -ionone. Furthermore, some compounds that may differentiate PDO Robola wines from those of other white wines are geranyl ethyl ether 1, o-xylene, caryophyllene and anethole. Finally, Malagouzia wines present some compounds that may differentiate them from those of other white wines, such as β -citral, (E)- β -ocimene, eucalyptol, isomycorene, (Z)- β -ocimene, tetrahydro-4-methyl-2-(2-methyl-1-propenyl)-2H-Pyran cis-Rose oxide, cis-linaloloxide, camphor, 1,2-dihydrolinalool, γ -muurolene and geraniol.

KEY-WORDS: Debina, Robola, Malagouzia, Bio-activities, Volatiles, Solid Phase Micro-extraction (SPME), two-Dimensional Gas Chromatography Time-of-Flight Mass Spectrometry (GC x GC-TOF-MS).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΙΝΑΚΕΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ	11
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΟΙΝΟΙ ΠΟΙΚΙΛΙΩΝ ΝΤΕΜΠΙΝΑ, ΡΟΜΠΟΛΑ ΚΑΙ ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑ.....	16
2.1 ΟΙΝΟΣ ΝΤΕΜΠΙΝΑ ΠΟΠ ΖΙΤΣΑ	16
2.2 ΟΙΝΟΣ ΠΟΠ ΡΟΜΠΟΛΑ ΚΕΦΑΛΛΗΝΙΑΣ.....	16
2.3 ΟΙΝΟΣ ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑ	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΣΤΑΣΗ ΟΙΝΟΥ	18
3.1 ΒΑΣΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΟΙΝΟΥ	18
3.2 ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΟΙΝΟΥ	20
3.2.1 ΘΕΙΩΔΗΣ ΑΝΥΔΡΙΤΗΣ	21
3.2.2 ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	22
3.2.3 ΟΛΙΚΕΣ ΕΛΕΥΘΕΡΕΣ ΣΟΥΛΦΥΔΡΥΛΟΜΑΔΕΣ.....	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΚΑΙ ΒΙΟΔΡΑΣΕΙΣ ΟΙΝΟΥ	26
4.1 ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ	26
4.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ ΚΑΙ ΒΙΟΔΡΑΣΕΩΝ.....	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΟΙΝΟΥ	31
5.1 ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ, ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗ ΚΑΙ ΤΡΙΤΟΓΕΝΗ ΑΡΩΜΑΤΑ.....	31
5.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	33
5.2.1 ΑΛΚΟΟΛΕΣ.....	33
5.2.2 ΕΣΤΕΡΕΣ.....	34
5.2.3 ΑΛΔΕΪΔΕΣ ΚΑΙ ΚΕΤΟΝΕΣ.....	36
5.2.4 ΠΤΗΤΙΚΑ ΟΞΕΑ	36
5.2.5 ΤΕΡΠΕΝΟΕΙΔΗ	37
5.2.6 ΘΕΙΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	38
5.2.7 ΑΛΛΕΣ ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	40
5.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	41
5.3.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	42
5.3.2 ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ (GC).....	43
5.3.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ (MASS SPECTROMETRY).....	44

5.3.4	ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ - ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ (GASS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY)	45
	ΣΚΟΠΟΣ.....	53
	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	54
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	54
6.1	ΥΛΙΚΑ	54
6.2	ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΟΙΝΟΥ	56
6.3	ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΟΙΝΟΥ	57
6.3.1	ΣΥΣΤΑΣΗ ΟΙΝΟΥ	57
6.3.1.1	ΒΑΣΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ.....	57
6.3.1.2	ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΟΙΝΟΥ	59
6.3.2	ΗΜΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΟΙΝΟΥ 67	
6.4	ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ.....	68
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	70
7.1	ΟΙΝΟΣ ΝΤΕΜΠΙΝΑ.....	70
7.1.1	ΒΑΣΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΟΙΝΟΥ ΝΤΕΜΠΙΝΑ.....	70
7.1.2	ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΟΙΝΟΥ ΝΤΕΜΠΙΝΑ	71
7.1.3	ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΚΑΙ ΒΙΟΔΡΑΣΕΙΣ ΟΙΝΟΥ ΝΤΕΜΠΙΝΑ	72
7.1.4	ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΟΙΝΟΥ ΝΤΕΜΠΙΝΑ	74
7.1.4	ΣΥΖΗΤΗΣΗ	89
7.2	ΟΙΝΟΙ ΝΤΕΜΠΙΝΑ, ΡΟΜΠΟΛΑ ΚΑΙ ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑ	98
7.2.1	ΒΑΣΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΟΙΝΩΝ ΝΤΕΜΠΙΝΑ, ΡΟΜΠΟΛΑ ΚΑΙ ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑ.....	98
7.2.2	ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΟΙΝΩΝ ΝΤΕΜΠΙΝΑ, ΡΟΜΠΟΛΑ ΚΑΙ ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑ.....	99
7.2.3	ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΚΑΙ ΒΙΟΔΡΑΣΕΙΣ ΟΙΝΩΝ ΝΤΕΜΠΙΝΑ, ΡΟΜΠΟΛΑ ΚΑΙ ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑ	103
7.2.4	ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΟΙΝΩΝ ΝΤΕΜΠΙΝΑ, ΡΟΜΠΟΛΑ ΚΑΙ ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑ.....	105
7.2.5	ΣΥΖΗΤΗΣΗ	125
	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	142
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	143

ΠΙΝΑΚΕΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ

A. ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

E.E	Ευρωπαϊκή Ένωση
Ο.Π.Α.Π.	Ονομασία Προέλευσης Ανωτέρας Ποιότητας
κ.ά	Και άλλα
Π.Ο.Π.	Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης

B. ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΕΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

Absorption ή A	Απορρόφηση
2,20-Azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid ή ABTS	2,20-Αζινοδισ-(3-αιθυλοβενζοθειαζολίνης-6-σουλφονικού οξέος
Carboxen ή CAR	Καρβοξένιο
Contour plots	Είδος γραφικής τεχνικής αναπαράστασης τρισδιάστατης επιφάνειας
Control sample	Δείγμα ελέγχου
Crown ethers	Κυκλικές χημικές ενώσεις που περιέχουν δακτύλιο από ομάδες αιθέρα
Cupric Reducing Antioxidant Power ή CUPRAC	Αναγωγική ισχύς του χαλκού
Deoxyribonucleic Acid ή DNA	Δεσοξυριβονουκλεϊνικό οξύ
Dimethylaminocinnamaldehyde ή DMACA	p-Διμεθυλαμινοκινναμαλδεϋδη
Dinitrogen tetroxide ή N ₂ O ₄	Τετροξείδιο του αζώτου
Divinylbenzene ή DVB	Διβινυλοβενζολίου
1 Dimension ή 1D	Πρώτη διάσταση
2 Dimension ή 2D	Δεύτερη διάσταση
2,2-Di(4-tert-octylphenyl)-1-picrylhydrazyl ή DPPH	2,2-Διφαινυλο-1-πικρυλδραζίδιο
5,5'-Dithiobis-(2-nitrobenzoic acid) ή DTNB ή αντιδραστήριο Ellman	5,5'-Διθειοδισ-(2-νιτροβενζοϊκό οξύ)
Ethanol ή EtOH	Αιθανόλη
Ferric Reducing Antioxidant Power ή FRAP	Αναγωγική ισχύς σιδήρου
Formaldehyde ή HCHO	Φορμαλδεϋδη
Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance ή FT-ICR	Μετατροπείας ιόντων Fourier
Gas Chromatography ή GC	Αέρια χρωματογραφία

Gas Chromatography × Gas Chromatography ή GC × GC	Δισδιάστατης αέριας χρωματογραφίας
Headspace	Ο χώρος που βρίσκεται πάνω από το υλικό
High-Density Lipoprotein ή HDL	Λιποπρωτεΐνες υψηλής πυκνότητας
Hydrochloric acid ή HCl	Υδροχλωρικό οξύ
Hydrogen peroxide ή H ₂ O ₂	Υπεροξειδίο του υδρογόνου
Hydrogen Radical ή H [•]	Ρίζα υδρογόνου
Hydrogen sulfite ή HSO ₃ ⁻	Όξινοθειώδες ανιόν
Hydroxyl Radical Antioxidant Capacity ή HORAC	Αντιοξειδωτική ικανότητα ριζών υδροξυλίου
Iodine ή I ₂	Ιώδιο
Ion trap	Παγίδα ιόντων
International Organisation of Vine and Wine ή OIV	Διεθνής Οργανισμός Αμπέλου και Οίνου
3-Isobutyl-2-methoxypyrazine ή IBMP	3-ισοβουτυλο-2-μεθοξυπυραζίνη
3-Isopropyl-2-methoxypyrazine ή IPMP	3-ισοπροπυλο-2-μεθοξυπυραζίνη
Kruskal Wallis και pairwise συγκρίσεις test	Μη παραμετρικός έλεγχος για τη σύγκριση των διαμέσων τριών ή περισσότερων ανεξάρτητων δειγμάτων
LIN	Λινελαϊκό οξύ
Liquid-Liquid Extraction ή LLE	Εκχύλιση υγρού-υγρού
LOX	Λιποξυγενάση
Low-Density Lipoprotein ή LDL	Λιποπρωτεΐνες χαμηλής πυκνότητας
Magnetic sector	Μαγνητικού τομέα
Mann Whitney U test	Μη παραμετρικός έλεγχος για τη σύγκριση των διαμέσων δυο ανεξάρτητων δειγμάτων
Mass Spectrometry - MS	Φασματοσκοπία μάζας
4-Methyl-4-mercaptopentan-2-one ή 4MMP	4-Μερκαπτο-4-Μεθυλ-πενταν-2-όνη
3-Mercaptohexyl acetate ή 3MHA	Οξικός 3-μερκαπτοεξυλεστέρας
3-Methyl-3-mercaptoputan-1-ol ή 3MH	3-Μερκαπτο-3-μέθυλοβουταν-1-όλη (3MH)
Modulator	Διαμορφωτής
m/z	Λόγος μάζας προς φορτίο
Nitrous acid ή HNO ₂	Νιτρώδες οξύ
Orbitrap	Τροχιακή παγίδα ιόντων
Oxygen Radical Absorption Capacity ή ORAC	Ικανότητα απορρόφησης ριζών οξυγόνου

1,10 Phenanthroline ή phen	1,10-Φαινανθρολίνη
Polyamide ή PA	Πολυακρυλικό
Poly(dimethylsiloxane) ή PDMS	Πολυδιμέθυλοσιλοξάνιο
Potassium Carbonate ή K_2CO_3	Ανθρακικό κάλιο
Phosphate buffer potassium hydrogen phosphate/potassium dihydrogen phosphate ή (K_2HPO_4/KH_2PO_4)	Ρυθμιστικό φωσφορικών όξινο φωσφορικό κάλιο/ δισόξινο φωσφορικό κάλιο
Quadrupole ή Q	Τετράπολο
Reactive Nitrogen Species ή RNS	Δραστικές Μορφές Αζώτου
Reactive oxygen species ή ROS	Δραστικές Μορφές Οξυγόνου
Reactive Metabolites ή Intermediates	Δραστικοί Μεταβολίτες ή Ενδιάμεσα
Retention Time ή RT	Χρόνος έκλουσης ή κατακράτησης
2-Second-Butyl-3-Methoxypyrazine ή SBMP	2-Δευτ-βουτυλο-3-μεθοξυπυραζίνη
Scavenging of Hydroxyl Radicals ή SHR	Εκκαθάριση ριζών υδροξυλίου
(-SH)	Σουλφυδρυλομάδα
Signal/Noise ή S/N	Αναλογία σήματος θορύβου
Similarity	Ομοιότητα
Singlet molecular oxygen ή ($^1 O_2$)	Οξυγόνο απλής κατάστασης
Siloxane	Σιλοξάνιο
Sodium Carbonate ή Na_2CO_3	Ανθρακικό νάτριο
Sodium Hydroxide ή NaOH	Καυστικό νάτριο
Soybean Lipxygenase Inhibition Assay	Μέθοδος αναστολής της λιποξυγενάσης σόγιας
Solid-Phase Extraction ή SPE	Εκχύλιση στερεάς φάσης
Solid-Phase Microextraction ή SPME	Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης
Sulfuric acid ή H_2SO_4	Θειικό οξύ
Sulfurous Acid ή H_2SO_3	Θειώδες οξύ
Sulfur dioxide ή SO_2	Διοξείδιο του θείου
Sulfur trioxide ή SO_3^{2-}	Θειώδες ανιόν
Templated Resin ή TPR	Μορφοποιημένη ρητίνη
Terroir	Ορίστηκε ως ένα διαδραστικό οικοσύστημα που περιλαμβάνει το κλίμα, το έδαφος και το αμπέλι (υπόθεμα και ποικιλία) (Gutierrez-Escobar et al., 2021).
Total Free Sulphydryls ή TFS	Ολικές ελεύθερες σουλφυδρυλομάδες

Time-of-Flight ή TOF	Αναλυτής χρόνου πτήσης
Time-of-Flight Mass Spectrometry ή TOF-MS	Φασματοσκοπία μάζας χρόνου πτήσης
Total Oxyradical Scavenging Capacity ή TOSC	Συνολική οξυριζική ικανότητα σάρωσης
Total Peroxyl Radical Trapping Antioxidant Parameter ή TRAP	Αντιοξειδωτική παράμετρος παγίδευσης ριζών ολικού υπεροξυλίου
Total Phenolic Index ή TPI	Δείκτης φαινολικών
(E)-1-(2,3,6-trimethylphenyl)buta-1,3-diene ή TPB	(E)-1-(2,3,6-τριμέθυλοφαινυλ) βουτα-1,3-διένιο
Transfer Line	Γραμμή μεταφοράς
1,1,6-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene ή TDN	1,1,6-τριμέθυλο-1,2-διυδροναφθαλίνιο
Trimethylsilyl group (TMS)	Ομάδα που αποτελείται από τρεις ομάδες μεθυλίου και ένα άτομο πυριτίου συνδεδεμένο με το υπόλοιπο μόριο
2,4,6-Tri(2-pyridyl)-s-triazine ή TPTZ	2,4,6-τρι(2-πυριδυλο)-1,3,5-τριαζίνη
Vin de Qualité Produit dans une Région Déterminée: V.Q.P.R.D.	Κρασιά υψηλής ποιότητας που παράγονται σε συγκεκριμένη γεωγραφική περιοχή
Viola odorata	Λουλούδια της βιόλας
v/v	Όγκο/Όγκο
w/v	Βάρος/Όγκο

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο οίνος αποτελεί ένα προϊόν με μεγάλο κοινωνικό-πολιτισμικό ενδιαφέρον, έχει μεγάλη ιστορία και απολαμβάνεται ακόμα και σήμερα από ανθρώπους σε όλο τον κόσμο. Παρά τον αυξανόμενο ανταγωνισμό από άλλα αλκοολούχα ποτά, η κατανάλωση οίνου παραμένει σταθερή παγκοσμίως τις τελευταίες δύο δεκαετίες. Η δημοφιλία του οφείλεται στην πλούσια ποικιλία αρωμάτων του, την εμφάνισή του και τη γεύσή του, οι οποίες σχετίζονται με την ποικιλία των σταφυλιών, τη δυνατότητά του να ωριμάζει, και το «terroir» από όπου προέρχεται ο οίνος (Belda et al., 2017; Chen & Darriet, 2021).

Πέρα από την απόλαυση που προσφέρει στη γεύση, ο οίνος διακρίνεται για την υψηλή του περιεκτικότητα σε βιοδραστικές ουσίες, όπως αντιοξειδωτικά. Αυτό το γεγονός προκαλεί ενδιαφέρον όσον αφορά το διατροφικό του προφίλ και την κατανάλωσή του. Έχει διεξαχθεί μεγάλος αριθμός ερευνών και συνοπτικών ανασκοπήσεων που εξετάζουν τις βιοδραστικές ενώσεις που ενδέχεται να συμβάλουν στα δυνητικά οφέλη για την υγεία που προκύπτουν από τη μέτρια κατανάλωση οίνου. Έχει διαπιστωθεί ότι συμβάλλει στην πρόληψη πολλών ασθενειών, όπως καρδιαγγειακές παθήσεις, καρκίνος, Αλτσχάιμερ και άλλες ασθένειες, καθώς επίσης έχει αντιοξειδωτική και αντιγηραντική δράση λόγω της περιεκτικότητας του σε αντιοξειδωτικές ουσίες (Xanthopoulou et al., 2014; Abu-Amero et al., 2016).

Οι λευκοί οίνοι παρουσιάζουν σημαντική αντιοξειδωτική δράση και βιοδράσεις, αν και χαμηλότερες από τους ερυθρούς (Roussis et al., 2008). Οι ενώσεις που συνδέονται κυρίως με τις βιολογικές δράσεις του οίνου είναι οι φαινολικές ομάδες, οι οποίες λειτουργούν ως φυσικά συντηρητικά του. Η μοριακή δομή των φαινολών έχει βρεθεί ότι είναι η βάση για τις ιδιότητες του οίνου προστατεύοντας από τις ελεύθερες ρίζες, οδηγώντας στην αντιφλεγμονώδη δράση του (Roussis et al., 2005a; Xanthopoulou et al., 2010).

Ακόμη, οι πολυφαινόλες μπορούν επίσης να δεσμεύσουν δραστικές μορφές οξυγόνου (Reactive oxygen species ή ROS), εμποδίζοντας την επιβλαβή δράση των ελεύθερων ριζών και προστατεύοντας από τα ROS (Roussis et al., 2005b). Η αντιοξειδωτική δράση του οίνου ενισχύεται περαιτέρω από ομάδες που περιέχουν ελεύθερες σουλφυδρυλομάδες (-SH), όπως αμινοξέα, πεπτίδια καιθειόλες που δρουν ως αναγωγικά σε αρκετές αντιδράσεις οξείδωσης (Kontogeorgos & Roussis, 2014; Romanet et al., 2020).

Τα τελευταία δέκα χρόνια, το ελληνικό κρασί που παράγεται από αυτόχθονες ποικιλίες σταφυλιών έχει αποκτήσει αναγνώριση και απολαμβάνει εκτίμηση στην παγκόσμια αγορά κρασιού. Ορισμένες από αυτές τις ποικιλίες καταφέρνουν να κερδίσουν διαρκώς έδαφος ανάμεσα σε παγκόσμια και διάσημες ποικιλίες σταφυλιών (Nanou et al., 2020). Αυτές οι ποικιλίες σταφυλιών είναι γνωστές για την αρωματική τους πολυπλοκότητα. Το άρωμα είναι ένα σημαντικό ποιοτικό χαρακτηριστικό του

οίνου, που καθορίζεται από διαφορετικές κατηγορίες πτητικών ενώσεων (Marinaki et al., 2023).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΟΙΝΟΙ ΠΟΙΚΙΛΙΩΝ ΝΤΕΜΠΙΝΑ, ΡΟΜΠΟΛΑ ΚΑΙ ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑ

2.1 ΟΙΝΟΣ ΝΤΕΜΠΙΝΑ ΠΟΠ ΖΙΤΣΑ

Η Ντεμπίνα είναι μια όψιμη, ευοξειδωτή λευκή ποικιλία σταφυλιών που καλλιεργείται στην Ήπειρο (Vaimakis & Roussis, 1992; Vaimakis & Roussis, 1993; Vaimakis & Roussis, 1997; Vaimakis et al., 1997; Labropoulos & Roussis, 2007b; Papadopoulou & Roussis, 2008; Sergianitis & Roussis, 2008). Η κύρια παραγωγή της είναι στη Ζίτσα, περιοχή Ιωαννίνων δίνοντας ξηρούς και αφρώδεις οίνους με ονομασία Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης (ΠΟΠ Ζίτσα) (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, nd).

Η τυπικότητα της ποικιλίας Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα είναι προκαθορισμένη από το έδαφος και το κλίμα της περιοχής. Συγκεκριμένα, τα εδάφη της έχουν υψηλή ποσότητα καλίου, δίνοντας της αντοχή στις ασθένειες της ποικιλίας και το κλίμα της περιοχής ευθύνεται για τον δροσερό και φρέσκο χαρακτήρα της (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, nd). Η οινοποίηση σε χαμηλές θερμοκρασίες αναδεικνύει την ανώτερη ποιότητα αυτού του λευκού οίνου (Papathanasiou et al., 2006).

Οι οίνοι Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα χαρακτηρίζονται από χαμηλό αλκοολικό βαθμό χαμηλά σάκχαρα και μέτρια ή υψηλή οξύτητα. Το χρώμα τους είναι λαμπερό χρυσαφένιο και έχουν ισορροπημένη γεύση (Vaimakis et al., 1997; Roussis et al., 2000; Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, nd).

Οι οίνοι Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα χαρακτηρίζονται από φρέσκο και φρουτώδες flavor (Vaimakis & Roussis, 1993; Vaimakis & Roussis, 1996; Labropoulos & Roussis, 2007b), αρώματα εσπεριδοειδών, μήλου, αχλαδιού και νότες λευκών λουλουδιών. Η βράβευση των οίνων ΠΟΠ Ζίτσα σε διεθνείς διαγωνισμούς αποτελεί απόδειξη για την υψηλή τους ποιότητα (Roussis et al., 2000; Labropoulos & Roussis, 2007b; Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, nd).

2.2 ΟΙΝΟΣ ΠΟΠ ΡΟΜΠΟΛΑ ΚΕΦΑΛΛΗΝΙΑΣ

Τα νησιά του Ιονίου χαρακτηρίζονται από πλούσια ποικιλία τοπικών σταφυλιών με περισσότερες από σαράντα διαφορετικές ποικιλίες. Η Κεφαλονιά και η Ιθάκη καθώς και άλλα μικρότερα νησιά ανήκουν στα νησιά του Ιονίου Πελάγους στη δυτική περιοχή της Ελλάδας. Το έδαφος των νησιών είναι πλούσιο σε ασβέστιο σε ορισμένες περιοχές και σε άλλες αποτελείται κυρίως από άργιλο (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, nd).

Οι κλιματολογικές και πολιτιστικές συνθήκες επηρεάζουν την ανάπτυξη του σταφυλιού και του γευστικού προφίλ, παράγοντας αρωματικά χαρακτηριστικά. Το ορεινό ανάγλυφο και η ποικιλία μικροκλίματος που ελέγχονται κυρίως από τη θάλασσα ευθύνονται για τη δημιουργία των ιδανικών συνθηκών για την αμπελοκαλλιέργεια. Πράγματι, η περιοχή φημίζεται από τα αρχαία χρόνια για την παραγωγή οίνου (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, nd).

Η ποικιλία Ρομπόλα είναι ευοξειδωτή και ιδιαίτερα ευαίσθητη στην ξηρασία και σε ασθένειες. Το νησί της Κεφαλονιάς είναι η βασική περιοχή καλλιέργειάς της και χρησιμοποιείται για την παραγωγή λευκού ξηρού οίνου με ονομασία ΠΟΠ Κεφαλληνίας. Οι οίνοι ΠΟΠ Ρομπόλα Κεφαλληνίας παράγονται με λευκή οινοποίηση και χαρακτηρίζονται από αλκοολικό βαθμό 11,0-13,6 % vol. Έχουν υψηλή οξύτητα και μέτριο σώμα. Ανάλογα με την τεχνική οινοποίησης και την περίοδο εμφιάλωσης, έχουν λευκοπράσινο χρώμα με χρυσαφένιες ανταύγειες (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, nd).

Οι οίνοι αυτοί έχουν αρώματα που θυμίζουν άνθη εσπεριδοειδών και φρούτα όπως ροδάκινο, μήλο, και κίτρο, με μέτρια ένταση αρώματος. Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό τους είναι η παρουσία μεταλλικής νότας στο άρωμα που αντιπροσωπεύει τον τύπο του εδάφους (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, nd).

2.3 ΟΙΝΟΣ ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑ

Η Μαλαγουζιά είναι μια πρώιμη λευκή ποικιλία σταφυλιού και η κύρια παραγωγή της είναι στη Βόρεια Ελλάδα. Τα τελευταία χρόνια καλλιεργείται επίσης σε άλλες περιοχές, όπως Στερεά Ελλάδα, Θεσσαλία και Ήπειρος αλλά και σε νησιά, όπως Ρόδος, όπου συμμετέχει στην παραγωγή οίνων ΠΟΠ Ρόδου (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, nd).

Η Μαλαγουζιά είναι ευαίσθητη σε υψηλά επίπεδα υγρασίας. Αποφεύγεται η άμεση έκθεση με τον ήλιο καθώς μπορεί να μειώσει την ένταση των τερπενικών αρωμάτων που δίνουν χαρακτηριστικά μοσχάτου. Επηρεάζεται σημαντικά από την τοποθεσία, την σύσταση του αμπελοτοπίου, το ανάγλυφο του εδάφους και την έκθεση στον ήλιο (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, nd).

Οι οίνοι Μαλαγουζιά χαρακτηρίζονται από αυξημένο αλκοολικό βαθμό και μέτρια οξύτητα. Πρόκειται για οίνους με πλούσιο χαρακτήρα και τα ιδιαίτερα αρώματα τους περιλαμβάνουν νότες φρούτων και εσπεριδοειδών όπως κίτρου και λεμονιού, αρώματα γιασεμιού, βοτάνων και νότες πιπεριού (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, nd).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΣΤΑΣΗ ΟΙΝΟΥ

3.1 ΒΑΣΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΟΙΝΟΥ

Ο οίνος είναι ένα αλκοολούχο ποτό και αποτελείται από διάφορες ενώσεις όπως νερό, αλκοόλη, οργανικά οξέα, φαινολικές ενώσεις, πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες και πολυάριθμες πτητικές ενώσεις και άλλα ανόργανα συστατικά. Τα φαινολικά και οι πτητικές ενώσεις είναι οι κυρίαρχοι δείκτες ποιότητας που είναι άμεσα υπεύθυνοι για το χρώμα, την αίσθηση στο στόμα και το άρωμα του οίνου. Ωστόσο, η ποιότητα του οίνου δεν καθορίζεται αποκλειστικά από αυτές τις ενώσεις και επηρεάζεται από αλληλεπιδράσεις με άλλες ενώσεις στη μήτρα του (Jackson, 2000; Zhai et al., 2023).

Για την εξέταση της βασικής σύστασης του οίνου, μελετήθηκαν η αλκοόλη, τα ανάγοντα σάκχαρα, η οξύτητα (ολική και πτητική), το στερεό υπόλειμμα, η τέφρα και η αλκαλικότητα της τέφρας.

Η αιθανόλη είναι ένας πρωταρχικός μεταβολίτης που παράγεται κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης των σακχάρων των σταφυλιών που υπάρχουν στο γλεύκος (Cretin et al., 2018). Ο αλκοολικός τίτλος κατ'όγκο, % vol, ορίζεται ως ο αριθμός των λίτρων αιθανόλης που περιέχονται σε 100 λίτρα κρασιού σε θερμοκρασία 20° C (ΟΙΥ, 2021a). Η περιεκτικότητά του κυμαίνεται γενικά μεταξύ 12 και 14 % vol. στους περισσότερους ξηρούς οίνους. Η παρουσία αιθανόλης στον οίνο συμβάλλει σημαντικά στις φυσικοχημικές ιδιότητες και στη μικροβιολογική σταθερότητα του (Cretin et al., 2018).

Επιπλέον, η αιθανόλη είναι η πιο άφθονη πτητική ένωση στον οίνο και ανάλογα με τη συγκέντρωσή της, μπορεί να τροποποιήσει την αρωματική αντίληψη. Πολλοί συγγραφείς έχουν περιγράψει τη γλυκιά γεύση που προσδίδει η αιθανόλη σε υδατικό διάλυμα που περιέχει χαμηλά επίπεδα αλκοολικού βαθμού (0-4% vol) καθώς και η πικρή γεύση που σχετίζεται με υψηλότερα επίπεδα βαθμού (10-22% vol) (Cretin et al., 2018).

Η περιεκτικότητα σε σάκχαρα στο σταφύλι και τα χαρακτηριστικά της σύνθεσης του εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες. Συγκεκριμένα, οι παράγοντες αυτοί είναι το είδος και η ποικιλία των σταφυλιών, τα κλιματικά χαρακτηριστικά της περιοχής και το έτος συγκομιδής, το στάδιο ωριμότητας κατά τη στιγμή της συγκομιδής (Gnilomedova et al., 2018).

Τα κυρίαρχα σάκχαρα που υπάρχουν στα σταφύλια είναι η γλυκόζη και η φρουκτόζη αλλά υπάρχουν κι άλλα σάκχαρα στον οίνο όπως αραβινόζη, ξυλόζη κ.ά (Fernandez-Navales et al., 2009; Jordao et al., 2015). Ανάγοντα σάκχαρα είναι το σύνολο των σακχάρων που έχουν ελεύθερες κετονικές και αλδεϋδικές ομάδες. Τα επίπεδα των αναγόντων σακχάρων χρησιμοποιούνται για την εμπορική ταξινόμηση των οίνων σε ξηρούς, ημίξηρους, ημίγλυκους και γλυκούς οίνους. Ο προσδιορισμός τους γίνεται κάνοντας χρήση της αναγωγικής ιδιότητας των ομάδων αυτών να ανάγουν το αλκαλικό διάλυμα άλατος χαλκού με ιωδομετρική μέθοδο. Απαιτείται διαύγηση του

οίνου για την απομάκρυνση ενώσεων με αναγωγική δράση, όμως στον ξηρό οίνο δεν γίνεται διαύγαση (OIV, 2021b).

Δείγματα	Σάκχαρα, g/L
Γλεύκος	>125
Γλυκός οίνος	25-125
Ημίγλυκος οίνος	5-25
Ξηρός οίνος	<5

Εικόνα 1. Περιεκτικότητα των δειγμάτων σε σάκχαρα (g/L) (OIV, 2021b).

Ακόμη, σημαντικό ρόλο στον οίνο παίζει η οξύτητα. Τα κύρια οξέα που καθορίζουν την ολική οξύτητα στον οίνο είναι το τρυγικό, μηλικό, γαλακτικό και κιτρικό οξύ. Από αισθητηριακής άποψης το τρυγικό και το κιτρικό οξύ επηρεάζουν τις αισθήσεις φρεσκάδας ενώ τη επίδραση του μηλικού οξέος εξαρτάται από τη συγκέντρωση του (Vicente et al., 2022).

Το τρυγικό οξύ είναι χημικά ασταθές καθώς μπορεί να καταβυθιστεί όταν συνδυάζεται με κατιόντα καλίου, δημιουργώντας σημαντικές μειώσεις στην ολική οξύτητα και αυξήσεις του pH. Το μηλικό και το κιτρικό οξύ είναι ασταθή από μικροβιολογικής άποψης και μπορεί να προκαλέσουν ανεπιθύμητα προβλήματα επαναζύμωσης, θολερότητας και πτητικής οξύτητας. Το κιτρικό οξύ είναι επίσης ασταθές καθώς τα γαλακτικά βακτήρια μπορεί να το μεταβολίσουν σε οξικό οξύ και διακετύλιο. Το γαλακτικό οξύ έχει το πλεονέκτημα ότι είναι σταθερό, ενώ τα άλλα κύρια οξέα, τρυγικό, μηλικό και κιτρικό, παρουσιάζουν χημικές ή μικροβιακές αστάθειες που μπορεί να μειώσουν την ποιότητα του οίνου (Vicente et al., 2022).

Η ολική οξύτητα του οίνου εκφράζεται σε τρυγικό οξύ και το διοξείδιο του άνθρακα δεν περιλαμβάνεται στην ολική οξύτητα (OIV, 2021c). Τα όρια της στον ξηρό οίνο είναι 3,5-7,4 g/L ως τρυγικό οξύ (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, nd).

Η πτητική οξύτητα του οίνου εκφράζεται σε οξικό οξύ και είναι το σύνολο των οξέων της σειράς του οξικού οξέος που υπάρχουν στον οίνο σε ελεύθερη κατάσταση και συνδυάζονται ως άλατα (OIV, 2021c). Τα όρια της πτητικής οξύτητας στον οίνο είναι μέγιστο 1,08 g/L ως οξικό οξύ (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, nd).

Τα σάκχαρα, τα οργανικά άλατα, οι φαινολικές ενώσεις, τα μη πτητικά οξέα και άλλες ενώσεις συμπεριλαμβάνονται στο στερεό υπόλειμμα του οίνου. Το ολικό ξηρό εκχύλισμα ή στερεό υπόλειμμα περιλαμβάνει όλη την ύλη που είναι μη πτητική υπό καθορισμένες φυσικές συνθήκες (OIV, 2021d). Σε ξηρούς οίνους είναι σε συγκεντρώσεις 15-30 g/L.

Ακόμη, στη βασική σύσταση συμπεριλαμβάνονται η τέφρα και η αλκαλικότητά της. Η τέφρα του οίνου είναι η ανόργανη ύλη που παραμένει μετά την καταστροφή της οργανικής ύλης με την ανάφλεξη του ξηρού υπολείμματος στους 500-550°C. Αποτελείται από ανθρακικά, χλωριούχα, θειικά, οξείδια, φωσφορικά άλατα κ.ά., από κάλιο, νάτριο, μαγνήσιο, ασβέστιο, σίδηρο κ.ά (Valaer, 1955; OIV, 2021e). Στη βιβλιογραφία η τέφρα εντοπίζεται σε οίνους σε συγκεντρώσεις περίπου 2-3 g/L (Valaer, 1955).

Η συνολική αλκαλικότητα της τέφρας περιλαμβάνει όλα τα υδατοδιαλυτά και αδιάλυτα στο νερό ανθρακικά άλατα ασβεστίου και μαγνησίου, οξείδια και άλλες αλκαλικές ουσίες. Κατά την ανάφλεξη και την αποτέφρωση των στερεών του οίνου, τα ελεύθερα οργανικά οξέα μετατρέπονται σε ανθρακικά. Η αλκαλικότητα της τέφρας είναι ένα μέτρο της ποσότητας των αλάτων οργανικών οξέων που υπάρχουν στο αρχικό γλεύκος ή οίνο. Έχει σημαντικό ενδιαφέρον για την εξισορρόπηση των συνολικών ανόργανων κατιόντων στον οίνο έναντι των οργανικών ανιόντων. Το ανθρακικό νάτριο και άλλες υδατοδιαλυτές αλκαλικές ουσίες που υπάρχουν στον οίνο εκχυλίζονται στους 100° C και το εκχύλισμα τιτλοδοτείται με διάλυμα θειικού οξέος (Valaer, 1955; OIV, 2021e). Η αλκαλικότητα της τέφρας προσδιορίζεται κυρίως ως ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3) και συνήθως δεν είναι μικρότερη από 2 g/L σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Valaer, 1955).

Τέλος, το χρώμα και η εμφάνιση του οίνου, παρέχουν την πρώτη ένδειξη της ποιότητά του. Οι αλλαγές της απόχρωσης ή της έντασης κορεσμού του χρώματος των οίνων δημιουργεί στον δοκιμαστή προσδοκίες για την πιθανή γεύση και οσμή του (Jackson, 2008; Spence, 2015).

Τα «χρωματικά χαρακτηριστικά» του οίνου είναι η φωτεινότητα, η ένταση και η απόχρωσή του. Η φωτεινότητα εξαρτάται από τη διαπερατότητα και ποικίλλει αντιστρόφως με την ένταση του χρώματος του οίνου. Η ένταση και η απόχρωση εξαρτάται από το κυρίαρχο μήκος κύματος (διάκριση της απόχρωσης) και την καθαρότητα. Τα χρωματικά χαρακτηριστικά των λευκών οίνων περιγράφονται από την ένταση του χρώματος και των ερυθρών και ροζέ οίνων περιγράφονται από την ένταση του χρώματος και της απόχρωσης (OIV, 2021g).

Ο προσδιορισμός του χρώματος γίνεται φασματοφωτομετρικά. Η ένταση του χρώματος δίνεται από το άθροισμα των απορροφήσεων στα 420, 520 και 620 nm. Η απόχρωση εκφράζεται ως η αναλογία απορρόφησης στα 420 nm προς την απορρόφηση στα 520 nm. Η εκτίμηση του χρώματος των λευκών οίνων αποτιμήθηκε με μέτρηση της απορρόφησης στα 420 nm (OIV, 2021g).

3.2 ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΟΙΝΟΥ

Ως αντιοξειδωτικό ορίζεται οποιαδήποτε ουσία που όταν υπάρχει σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε σύγκριση με εκείνες ενός οξειδώσιμου υποστρώματος, καθυστερεί σημαντικά ή αποτρέπει την οξείδωση αυτού του υποστρώματος (Halliwell, 1995).

Στα τρόφιμα, τα αντιοξειδωτικά ορίζονται ως ουσίες που σε μικρές ποσότητες είναι σε θέση να επιβραδύνουν ή να αποτρέψουν την οξείδωση οξειδώσιμων υλικών όπως τα λίπη (Mishra & Bisht, 2011).

Διακρίνονται διάφορα είδη αντιοξειδωτικών και ειδικότερα τα αντιοξειδωτικά ένζυμα (υπεροξειδάση της δισμουτάσης, καταλάση), φυσικά αντιοξειδωτικά (βιταμίνη C, βιταμίνη E, καροτενοειδή), αμινοξέα (γλουταθειόνη), φυσικά αντιοξειδωτικά (φλαβονοειδή, πολυφαινόλες) και άλλα αντιοξειδωτικά (ουρικό οξύ, ταυρίνη) (Sardesai, 1995; Mishra & Bisht, 2011).

Λευκός και ερυθρός οίνος αποτελούν σημαντική πηγή αντιοξειδωτικών ενώσεων. Η προστατευτική τους δράση κατά των καρδιαγγειακών νοσημάτων αποδίδεται όχι μόνο στην αιθανόλη, αλλά και σε άλλες ενώσεις (Xanthopoulou et al., 2010). Οι αντιοξειδωτικές ενώσεις του οίνου διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην προστασία του από την οξείδωση, διατηρώντας την ποιότητα του, το χρώμα, τη γεύση και τον αρωματικό του χαρακτήρα. Ακόμη, η παρουσία αντιοξειδωτικών ενώσεων στον οίνο συνδέεται με ορισμένα οφέλη για την ανθρώπινη υγεία (Lachman et al., 2009; Gutierrez et al., 2021). Έρευνες έχουν αποδείξει ότι το κόκκινο κρασί μειώνει τον κίνδυνο στεφανιαίας νόσου και έχει σημαντικά οφέλη στην καρδιά (German & Walzem, 2000).

3.2.1 ΘΕΙΩΔΗΣ ΑΝΥΔΡΙΤΗΣ

Γνωστό πρόσθετο στον οίνο για τις ιδιότητές του ως αντιοξειδωτικός παράγοντας είναι ο θειώδης ανυδρίτης. Ο θειώδης ανυδρίτης βοηθά στην προστασία του οίνου από ανεπιθύμητες αλλοιώσεις που θα μπορούσαν να επηρεάσουν αρνητικά την ποιότητά του. Συναντάται στον οίνο σε διάφορες μορφές ως ελεύθερος και δεσμευμένος θειώδης ανυδρίτης. Ως ελεύθερος θειώδης ανυδρίτης καλείται αυτός που βρίσκεται με τη μορφή διοξειδίου του θείου, ανόργανων θειωδών ενώσεων όπως θειώδες οξύ (H_2SO_3), όξινο θειώδες ανιόν (HSO_3^-), θειώδες ανιόν (SO_3^{2-}). Συναντάται επίσης ως δεσμευμένος με άλλα συστατικά του οίνου, όπως τα σάκχαρα, η ακεταλδεΐδη, οι χρωστικές, κ.ά. Το σύνολο του θειώδη ανυδρίτη που συναντάται στον οίνο και ως ελεύθερος και ως δεσμευμένος αποτελεί τον ολικό θειώδη ανυδρίτη (Gimenez-Gomez et al., 2017; Arapitsas et al., 2018; Giacosa et al., 2019).

Ο θειώδης ανυδρίτης έχει βασικό ρόλο στην οينوποίηση εξαιτίας των ιδιοτήτων του ως αντιμικροβιακό και αντιοξειδωτικό. Ωστόσο, οι υπερβολικές δόσεις θειώδη ανυδρίτη σχετίζονται με σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία, όπως άσθμα, κνίδωση κ.ά, κατατάσσοντας τον στα αλλεργιογόνα τρόφιμα. Τα νομοθετικά όρια, σύμφωνα με τον ΟΙV, προβλέπουν μέγιστες περιεκτικότητες SO_2 στους οίνους, με τιμές που κυμαίνονται από 150 έως 200 mg/L για ξηρούς οίνους και, σε εξαιρετικές περιπτώσεις, μπορεί να φτάσουν τα 400 mg/L για ορισμένες γλυκούς οίνους. Στην Ευρώπη, τα νομοθετικά όρια προβλέπουν μέγιστες περιεκτικότητες SO_2 : 150 mg/L για ερυθρούς οίνους, και 200 mg/L για λευκούς οίνους (Arapitsas et al., 2018; Giacosa et al., 2019).

3.2.2 ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Οι φαινολικές ενώσεις είναι φυσικές ουσίες που αποτελούνται από μία ή περισσότερες ομάδες υδροξυλίου που συνδέονται με έναν ή περισσότερους αρωματικούς ή βενζολικούς δακτυλίους (Anastasiadi et al., 2010). Απελευθερώνονται από τα στερεά μέρη της ράγας του γλεύκους κατά τη διαδικασία της οينوποίησης και η παρουσία ή η απουσία των στερεών μερών κατά τη διαδικασία οينوποίησης καθορίζει την περιεκτικότητα και τη σύνθεση σε φαινολικά συστατικά (Aleixandre-Tudo & Toit, 2019).

Στη λευκή οينوποίηση, ο χυμός των σταφυλιών δεν έρχεται σε επαφή με το φλοιό ~~θήρμα~~ των σταφυλιών στη ζύμωση, σε αντίθεση με τους ερυθρούς οίνους όπου η ζύμωση πραγματοποιείται με την παρουσία των φλοιών και των γιγάρτων. Συνεπώς, τα επίπεδα των φαινολικών ενώσεων στους λευκούς οίνους είναι χαμηλότερα σε σχέση με τους ερυθρούς οίνους. Ο δείκτης φαινολικών αποτελεί ο μέτρο του φαινολικού περιεχομένου στον οίνο λόγω της ικανότητας των φαινολικών ουσιών και πιο συγκεκριμένα του φαινολικού δακτυλίου, να απορροφούν το υπεριώδες φως (Aleixandre-Tudo & Toit, 2019).

Οι πολυφαινόλες είναι μια υποκατηγορία των φαινολικών ενώσεων και χαρακτηρίζονται από την παρουσία πολλαπλών φαινολικών ομάδων στη μοριακή τους δομή (Anastasiadi et al., 2010). Οι πολυφαινόλες προέρχονται από τα σταφύλια και αποτελούν τα κύρια αντιοξειδωτικά που βρίσκονται στον οίνο. Αυτές οι ενώσεις ανήκουν στην κατηγορία των δευτερογενών μεταβολιτών και παρουσιάζουν διάφορες χημικές δομές και λειτουργίες (Anastasiadi et al., 2010; Gutierrez et al., 2021).

Οι πολυφαινόλες στον οίνο καθορίζουν πολλές από τις αισθητηριακές του ιδιότητες όπως η εμφάνιση, το χρώμα, η στυπτικότητα, η πικρία και η γεύση καθώς και τη σταθερότητά του μέσω οξειδωτικών διεργασιών. Το περιεχόμενο των πολυφαινολών επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του σταφυλιού που χρησιμοποιείται, τις τεχνολογικές πρακτικές στις οποίες εκτίθενται τα σταφύλια, το είδος του ζυμομύκητα που χρησιμοποιείται στην αλκοολική ζύμωση και την επαφή με στερεά μέρη του σταφυλιού κατά τη διαβροχή (Gutierrez et al., 2021).

Οι ο-διφαινόλες είναι πολυφαινόλες, μπορούν να οξειδωθούν εύκολα και μπορούν να συσχετισθούν με διαδικασίες του λευκού οίνου. Η μείωση του περιεχομένου των ο-διφαινολών αντιστοιχεί στη διαδικασία καστώνωσης του οίνου (Rustioli & Failla, 2016).

Οι φαινολικές ενώσεις κατατάσσονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τις ii) φλαβονοειδείς και τις i) μη φλαβονοειδείς ενώσεις (Vaimakis & Roussis, 1996).

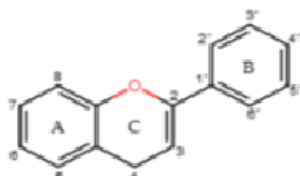
Φλαβονοειδείς ενώσεις

Οι φλαβονοειδείς ενώσεις αποτελούνται από 15 άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε δυο αρωματικούς δακτυλίους που συνδέονται με γέφυρα τριών ατόμων άνθρακα. Η δομή αυτή μπορεί να περιγραφεί ως (C6–C3–C6). Τα φλαβονοειδή περιλαμβάνουν τις φλαβονόλες, τις φλαβανόνες, τις 3-φλαβανόλες (κατεχίνες), τις 3,4-φλαβανοδιόλες, τις ανθοκυάνες, καθώς και τις ταννίνες, οι οποίες είναι πολυμερικά παράγωγά τους (Oliveira et al., 2011; Aleixandre-Tudo & Toit, 2019; Gutierrez et al., 2021)

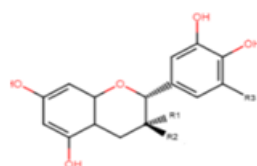
Οι φλαβανόλες συνδέονται με οφέλη για την υγεία, έχουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες και μπορούν να συμβάλλουν στην προστασία των κυττάρων από την οξείδωση. Οι λευκοί οίνοι δεν αποτελούν σημαντική πηγή φλαβανολών και ανθοκυανών. Οι ανθοκυάνες βρίσκονται κυρίως στο περίβλημα των σταφυλιών και είναι υπεύθυνες κυρίως για το χρώμα των κόκκινων οίνων (Monagas et al., 2005; Roussis et al., 2008).

Οι ταννίνες έχουν πικρή γεύση και δίνουν στυφότητα στους οίνους. Οι ερυθροί οίνοι έχουν περισσότερα επίπεδα ταννινών σε σχέση με τους λευκούς οίνους, καθώς κατά τη ζύμωση, η παρουσία των φλοιών και των γιγάρτων συνεισφέρουν στην εκχύλιση περισσότερων φαινολικών ενώσεων (Aleixandre-Tudo & Toit, 2019). Κατά την παλαίωση, οι ταννίνες που υπάρχουν στον οίνο έχουν την τάση να πολυμερίζονται και να μετατρέπονται σε μοριακές δομές μεγαλύτερης διάστασης, με αποτέλεσμα να γίνονται πιο μαλακές, μειώνοντας την αίσθηση της πικράδας και στυφότητας (Aleixandre-Tudo & Toit, 2019). Τα επίπεδα ταννινών κυμαίνονται υψηλότερα στους σε ερυθρό οίνο (1-4 g/L) (Ribereau-Gayon et al., 2000) σε σχέση με τον λευκό οίνο (0,1-0,4 g/L) (Butnariu & Butu, 2019).

Βασική δομή φλαβονοειδών

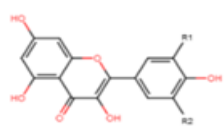


Φλαβανόλες (Φλαβαν-3-ολές)



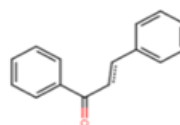
	R1	R2	R3
(+)-Κατεχίνη	H	H	OH
(-)-Επικατεχίνη	H	OH	H
Γαλλοκατεχική	H	OH	OH
Επιγαλλοκατεχίνη	OH	H	OH
3-Ο-Γαλλική επικατεχίνη	OH	H	γαλλικό οξύ

Φλαβονόλες

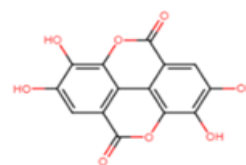


	R1	R2
Καμπερόλη	H	H
Μυρικετίνη	OH	OH
Κερκετίνη	OH	H
Ισοραμνετίνη	H	OCH ₃
Δασικατρίνη	OH	OCH ₃
Συρινγκετίνη	OCH ₃	OCH ₃

Χαλκόνες



Υδρολύμενες ταννίνες



Φλαβανόνες

	R1	R2
Ναρτγκενίνη	H	OH
Εσπερετίνη	OH	OCH ₃

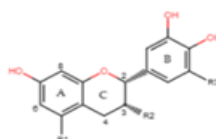
Φλαβόνες

	R1
Απιγενίνη	H
Λουτεολίνη	OH

Ανθοκυάνες

	R1	R2
Κυανιδίνη	OH	H
Δελφινιδίνη	OH	OH
Μαλβιδίνη	OCH ₃	OCH ₃
Πεονιδίνη	OCH ₃	OCH ₃
Πετουνιδίνη	OH	OCH ₃

Συμπυκνωμένες ταννίνες



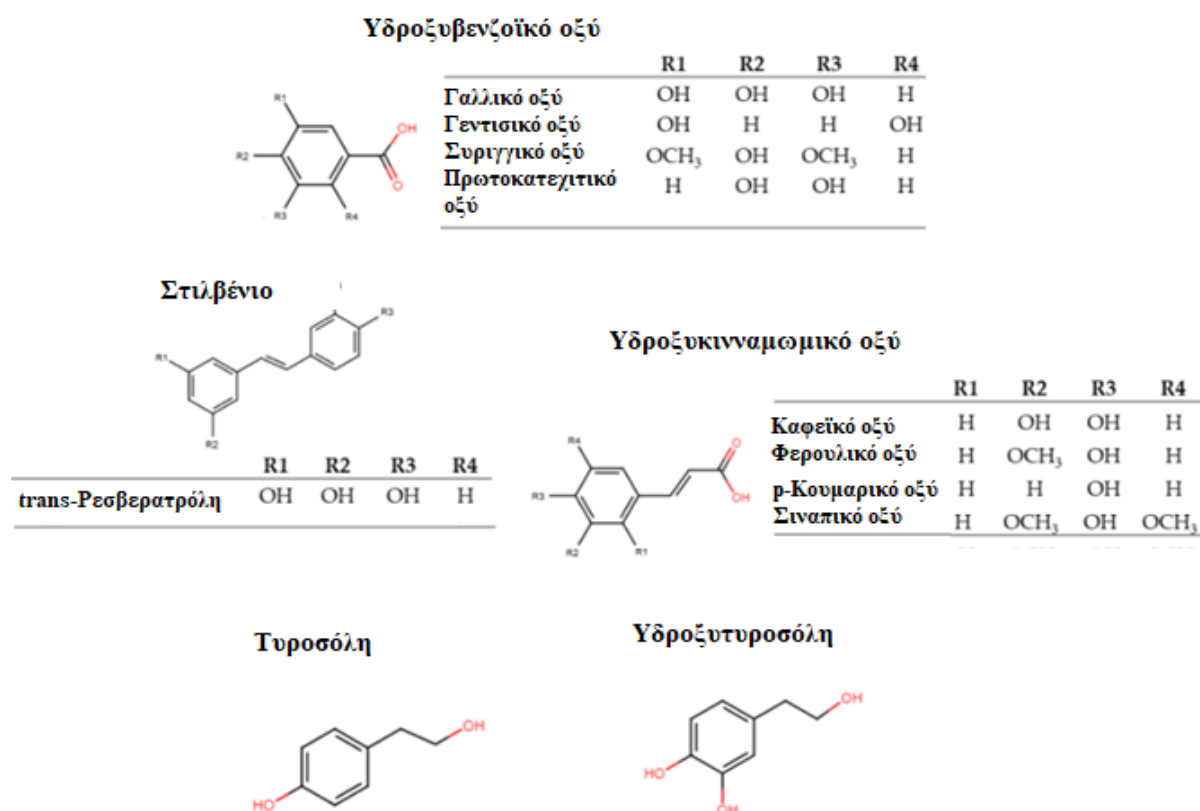
Εικόνα 2. Φλαβονοειδείς ενώσεις.

Μη φλαβονοειδείς ενώσεις

Οι μη φλαβονοειδείς ενώσεις αποτελούνται κυρίως από φαινολικά οξέα (υδροξυβενζοϊκά οξέα και υδροξυκινναμωμικά οξέα) και στιλβένια. Τα πιο άφθονα υδροξυβενζοϊκά οξέα είναι το π-υδροξυβενζοϊκό, το γαλλικό, το βανιλικό, το γεντισικό, το συριγγικό, το σαλικυλικό και το πρωτοκατεχικό οξύ (Gutierrez-Escobar et al., 2021). Το γαλλικό οξύ είναι το μοναδικό υδροξυβενζοϊκό οξύ που έχει επίσημα εντοπιστεί στη φυσική κατάσταση στα σταφύλια και βρίσκεται στα στερεά μέρη του καρπού, είτε σε ελεύθερη μορφή είτε σε μορφή εστέρα φλαβανόλης (Monagas et al., 2005).

Τα υδροξυκινναμωμικά οξέα είναι άφθονα και προέρχονται από το κινναμωμικό οξύ. Σε αυτά ανήκουν: καφεϊκά, κουμαρικά, σιναπικά και φερουλικά οξέα, που είναι συζευγμένα με εστέρες ή δι-εστέρες τρυγικού οξέος. Τα υδροξυκινναμωμικά οξέα είναι η τρίτη πιο άφθονη ομάδα πολυφαινόλων στα σταφύλια και η κυρίαρχη ομάδα στο γλεύκος και τον λευκό οίνο. Είναι εύκολα οξειδώσιμα και συνδέονται με τις διαδικασίες αμαύρωσης του οίνου (Gutierrez-Escobar et al., 2021).

Τα στιλβένια είναι βιοδραστικές ενώσεις που αποτελούνται από δύο αρωματικούς δακτυλίους που συνδέονται με θέσεις αιθυλίου. Οι κύριες πηγές στιλβενίων στην ανθρώπινη διατροφή είναι τα σταφύλια και τα παράγωγά τους: το γλεύκος και ο οίνος. Το κύριο στιλβένιο που υπάρχει στον οίνο είναι η trans-ρεσβερατρόλη. Ακόμη, σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη, ενώσεις που έχουν αντιοξειδωτική δράση και εντοπίζονται στον οίνο αλλά βρίσκονται κυρίως στο ελαιόλαδο (Gutierrez-Escobar et al., 2021).



Εικόνα 3. Μη φλαβανοειδείς ενώσεις.

3.2.3 ΟΛΙΚΕΣ ΕΛΕΥΘΕΡΕΣ ΣΟΥΛΦΥΔΡΥΛΟΜΑΔΕΣ

Τα κύρια αντιοξειδωτικά συστατικά των οίνων είναι οι φαινολικές ενώσεις, αλλά υπάρχουν επίσης αμινοξέα και πεπτίδια που περιλαμβάνουν σουλφυδρυλομάδα (–SH) που έχουν αντιοξειδωτική δράση. Τα αμινοξέα αποτελούν σημαντικές πηγές αζώτου.

Παρόλο που κάποια από τα αμινοξέα μπορεί να έχουν πικρή, γλυκιά ή ξινή γεύση, η επίδρασή τους στη γεύση του τελικού οίνου είναι πιθανό να είναι ασήμαντη λόγω της χαμηλής τους συγκέντρωσης (Kontogeorgos & Roussis, 2014; Ribereau-Gayon et al., 2000).

Οι οίνοι περιέχουν σημαντικές ποσότητες τριπεπτιδίου γλουταθειόνης, καθώς και μικρές ποσότητες άλλων θειολών, όπως η κυστεΐνη και η Ν-ακετυλο-κυστεΐνη. Έχει αποδειχθεί ότι οι αντιοξειδωτικές και προστατευτικές ιδιότητες ορισμένων θειολών στα τρόφιμα οφείλονται στην παρουσία ελεύθερης σουλφυδρυλομάδας σε αυτά. Η γλουταθειόνη, λειτουργώντας ως αντιοξειδωτικό, συμβάλλει στην προστασία των κυττάρων από ενεργές μορφές οξυγόνου, όπως οι ελεύθερες ρίζες και τα υπεροξείδια, καθώς και στη μείωση των αρνητικών επιπτώσεων του οξειδωτικού στρες. Η γλουταθειόνη παίζει σημαντικό ρόλο στην οξείδωση του γλεύκους και στην προστασία του αρώματος του οίνου και υπάρχει σε υψηλότερες συγκεντρώσεις από τα άλλα πεπτίδια (Kontogeorgos & Roussis, 2014).

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των ολικών ελεύθερων σουλφυδρυλομάδων αφορά τον υπολογισμό των συνολικών ελεύθερων σουλφυδρυλομάδων που περιλαμβάνουν αμινοξέα και μικρά πεπτίδια, καθώς και τα πολυπεπτίδια και τις πρωτεΐνες. Όταν παρατηρούνται υψηλότερες τιμές στους λευκούς οίνους σε σχέση με τους ερυθρούς, μπορεί να ερμηνευθεί ότι αυτές οι τιμές οφείλονται στην απομάκρυνση των πολυπεπτιδίων και των πρωτεϊνών από τους ερυθρούς οίνους. Αυτή η απομάκρυνση συμβαίνει μετά από την αντίδρασή τους με τις ταννίνες, δίνοντας ως αποτέλεσμα υψηλότερες τιμές ελεύθερων σουλφυδρυλομάδων στους λευκούς οίνους. Ο προσδιορισμός των ολικών ελεύθερων σουλφυδρυλομάδων πραγματοποιείται με τη χρήση του αντιδραστηρίου Ellman (διαλύματος 5,5'-διθειοδις-(2-νιτροβενζοϊκού οξυ) ή DTNB) (Kontogeorgos & Roussis, 2014).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΚΑΙ ΒΙΟΔΡΑΣΕΙΣ ΟΙΝΟΥ

4.1 ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ

Οι ελεύθερες ρίζες είναι μόρια που προκύπτουν από το φυσιολογικό μεταβολισμό των κυττάρων. Μια ελεύθερη ρίζα είναι ένα άτομο ή μόριο που έχει ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια που δεν είναι ζευγαρωμένα σε ένα εξωτερικό κέλυφος. Πρόκειται για ασταθές μόριο, προσωρινό και αντιδραστικό. Η υψηλή αντιδραστικότητα των ελεύθερων ριζών τους επιτρέπει να αποσπούν ηλεκτρόνια από άλλα μόρια ζωτικής σημασίας για το κύτταρο για να επιτύχουν σταθερότητα. Αυτή η διαδικασία μπορεί να προκαλέσει μια αλυσιδωτή αντίδραση, καθώς το μόριο που χάνει ένα ηλεκτρόνιο γίνεται και αυτό μια ελεύθερη ρίζα, ξεκινώντας μια σειρά αντιδράσεων που μπορεί, τελικά, να προκαλέσει βλάβη στο ζωντανό κύτταρο. Τα είδη των ελεύθερων ριζών είναι οι δραστικές μορφές οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS), οι δραστικές μορφές αζώτου (Reactive Nitrogen Species, RNS) και οι δραστικοί μεταβολίτες ή ενδιάμεσα (Reactive Metabolites or Intermediates) (Phaniendra et al., 2015).

Στον όρο ROS συμπεριλαμβάνονται οι ελεύθερες ρίζες που περιέχουν ένα κέντρο οξυγόνου, καθώς και τα παράγωγα του που δεν είναι ελεύθερες ρίζες αλλά επιδρούν στην οξειδωση βιομορίων και στη παραγωγή ελευθέρων ριζών. Οι δραστικές μορφές οξυγόνου είναι εξαιρετικά δραστικές και σε αυτές ανήκουν: το ανιόν σουπεροξειδίου, το υπεροξείδιο του υδρογόνου, η ρίζα υδροξυλίου (αποτελεί το πιο δραστικό είδος ελευθέρων ριζών) και το μονήρες οξυγόνο ή οξυγόνο απλής κατάστασης ($^1\text{O}_2$) (Halliwell και Aruoma 1997; Phaniendra et al., 2015). Η πιο εκτεταμένη παραγωγή των ROS φαίνεται να είναι ανεξέλεγκτη και αυτό συμβαίνει κυρίως όταν τα βιομόρια, όπως το DNA, οι υδατάνθρακες και οι πρωτεΐνες, υφίστανται οξείδωση είτε από το οξυγόνο είτε λόγω ανεπαρκούς λειτουργίας του αμυντικού μηχανισμού των κυττάρων (Halliwell και Aruoma 1997).

Οι ελεύθερες ρίζες λόγω της αντιδραστικής τους φύσης μπορούν να προκαλέσουν βλάβες στα κύτταρα και τα ιστούς του οργανισμού και συνδέονται με διάφορες ασθένειες ανθρώπινες ασθένειες, όπως σακχαρώδης διαβήτης, ρευματοειδής αρθρίτιδα, καταρράκτης, καρδιαγγειακές παθήσεις, αναπνευστικές παθήσεις κ.ά. και την γήρανση, καθώς προκαλούν οξειδωτικό στρες. Το οξειδωτικό στρες συμβαίνει όταν οι ελεύθερες ρίζες υπερβαίνουν τη δυνατότητα του οργανισμού να τις αντιμετωπίσει με αντιοξειδωτικούς μηχανισμούς (Phaniendra et al., 2015). Ο οργανισμός έχει ενσωματωμένα συστήματα άμυνας που προστατεύουν ενάντια σε αυτές. Σε αυτά ανήκουν αντιοξειδωτικά ένζυμα, αντιοξειδωτικές ουσίες και άλλοι αμυντικοί μηχανισμοί.

Τα αντιοξειδωτικά εξουδετερώνουν αποτελεσματικά τις ελεύθερες ρίζες που μπορεί να βλάψουν τα κύτταρα και να προκαλέσουν ασθένειες, προσφέροντας προστασία από πολλούς τύπους ασθενειών (Sardesai, 1995). Ο κύριος ρόλος των αντιοξειδωτικών είναι να εξουδετερώνουν την ανεξέλεγκτη παραγωγή ROS, η οποία συνδέεται με την παθογένεση της καρδιαγγειακής νόσου, της κακοήθους νόσου, του διαβήτη τύπου 2, του μηχανισμού της λοίμωξης, της ινογένεσης και ορισμένων νευρολογικών διαταραχών (Ginter et al., 2014).

Πρόσφατα, έχουν αποκαλυφθεί διάφορες βιοδράσεις όπως κυτταροτοξικές και αντικαρκινικές, αντιφλεγμονώδεις, αντιμυκητιακές δράσεις, ενίσχυση της δράσης της ακετυλοτρανσφεράσης χολίνης και αναστολή της λιπιδικής υπεροξειδάσης λόγω των ξανθονών (Bandaranayake, 2002). Μεταξύ του εύρους των βιολογικών μεθόδων είναι εκείνες που αξιολογούν την ικανότητα δέσμευσης των ROS που παράγονται στον ίδιο τον οργανισμό λόγω αερόβιου μεταβολισμού. Ένα παράδειγμα αυτής της μεθόδου περιλαμβάνει αξιολόγηση της ικανότητας δέσμευσης ριζών υδροξυλίου και υπεροξειδίου (Rivero-Perez et al., 2007).

Η μελέτη των βιοδεικτών του οξειδωτικού στρες είναι επίσης μια βιολογικά σχετική μέθοδος, επειδή ότι το οξειδωτικό στρες στα βιολογικά συστήματα προκύπτει από μια ανισορροπία μεταξύ των ειδών οξυγόνου και των αντιοξειδωτικών. Η μέτρηση της αναστολής υπεροξειδωσης των λιπιδίων και η μελέτη της βλάβης του DNA επιτρέπουν την αξιολόγηση της προστατευτικής επίδρασης των τροφίμων στο

οξειδωτικό στρες και είναι δύο από τις πιο εφαρμοσμένες μεθόδους (Rivero-Perez et al., 2007).

Λόγω της πολυπλοκότητας των χημικών αλληλεπιδράσεων, δεν είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί μια μοναδική δοκιμή ή μέθοδο για να γίνουν αντιληπτοί όλοι οι αντιοξειδωτικοί παράγοντες σε ένα πολύπλοκο σύστημα (Prior et al., 2005). Κατά τη διερεύνηση της αντιοξειδωτικής δράσης και βιοδράσεων σε πολύπλοκα χημικά συστήματα, είναι σημαντικό να χρησιμοποιηθούν διάφορες μεθόδους που επιτρέπουν την εκτίμηση διαφορετικών πτυχών τους. Κάθε μέθοδος μπορεί να παρέχει διαφορετική πληροφορία ή να αποκαλύψει διάφορες πτυχές της αντιοξειδωτικής δράσης ή των βιοδράσεων.

4.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ ΚΑΙ ΒΙΟΔΡΑΣΕΩΝ

Ο λευκός και, ιδιαίτερα, ο ερυθρός οίνος θεωρούνται πλούσιες πηγές αντιοξειδωτικών πολυφαινολικών ενώσεων που έχουν ταυτόχρονα αντιοξειδωτικές και αντιφλεγμονώδεις δράσεις, όπως (α) αναστολή της συσώρευσης αιμοπεταλίων, (β) αναστολή της οξείδωσης της χοληστερίνης LDL (Low-Density Lipoprotein) (αντιοξειδωτικές ιδιότητες), (γ) αύξηση της χοληστερίνης HDL (High-Density Lipoprotein), (δ) χαλάρωση αγγείων και (ε) διαμόρφωση της ενδοθηλιακής δράσης. Παρότι η αντιοξειδωτική δράση του οίνου έχει μελετηθεί επανειλημμένα με διάφορες μεθόδους, υπάρχουν περιορισμένα δεδομένα σχετικά με την ικανότητά του να αναστέλλει τη δράση της λιποξυγενάσης (LOX) (Xanthopoulou et al., 2010).

Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μέθοδοι για την εκτίμηση της αντιοξειδωτικής δράσης διαφέρουν ως προς τους μηχανισμούς αντίδρασης (Rivero-Perez et al., 2007). Σε αυτές τις μεθόδους περιλαμβάνονται μέθοδοι που βασίζονται στη μεταφορά ενός ατόμου υδρογόνου: η μέθοδος ικανότητας απορρόφησης ριζών οξυγόνου (Oxygen Radical Absorption Capacity ή ORAC), η μέθοδος αντιοξειδωτικής ικανότητας ριζών υδροξυλίου Hydroxyl Radical Antioxidant Capacity ή HORAC), η μέθοδος αντιοξειδωτικής παραμέτρου παγίδευσης ριζών ολικού υπεροξυλίου (Total Peroxyl Radical Trapping Antioxidant Parameter ή TRAP) και η μέθοδος συνολικής οξυριζικής ικανότητας σάρωσης (Total Oxyradical Scavenging Capacity ή TOSC). Οι μέθοδοι που βασίζονται στη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου περιλαμβάνουν: τη μέθοδο προσδιορισμού αναγωγικής ικανότητας του χαλκού (Cupric Reducing Antioxidant Power ή CUPRAC), τη μέθοδο προσδιορισμού αναγωγικής ικανότητας του σιδήρου (Ferric Reducing Antioxidant Power ή FRAP) και τη μέθοδο Folin–Ciocalteu (Munteanu & Apetrei, 2021).

Συνδυασμένες μεθόδους που περιλαμβάνουν τη μεταφορά τόσο ενός ατόμου υδρογόνου όσο και ενός ηλεκτρονίου, περιλαμβάνουν τις μεθόδους 2,20-Αζινοδισ-(3-αιθυλοβενζοθειαζολίνης-6-σουλφονικού οξέος (2,20-Azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid ή ABTS) και (2,2-διφαινυλο-1-πικρυλhydrazyl ή DPPH) (Munteanu & Apetrei, 2021). Η

μέθοδος ABTS αποτελείται από ένα ενζυματικό σύστημα που περιέχει ένα ένζυμο υπεροξειδάση, το υπόστρωμα οξειδωσής του (υπεροξειδίο του υδρογόνου) και το χρωμοφόρο (ABTS). Μια ρίζα παράγεται από το ABTS και έχει ένα χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης με μέγιστο στα 414 nm (Fernandez-Pachon et al., 2004).

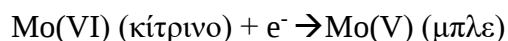
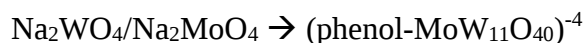
Στη μέθοδο DPPH (2,2-διφαινυλο-1-πικρυλυδραζίδιο), μετριέται η ικανότητα του αντιοξειδωτικού να αντιδρά με τις ελεύθερες ρίζες του αντιδραστήριου DPPH. Αυτή η ανάλυση στηρίζεται στην αναστολή της δράσης της ελεύθερης ρίζας DPPH• με την προσθήκη ενός ηλεκτρονίου ή της ρίζας H• από ένα αντιοξειδωτικό. Η ρίζα DPPH απορροφά φως στα 515 nm, και με τη μείωση της απορρόφησης λόγω του σχηματισμού του ανηγμένου προϊόντος, υπολογίζεται η αντιοξειδωτική δράση του δείγματος (Prior et al., 2005; Roginsky et al., 2005; Roussis et al., 2008).

Όλες αυτές οι μέθοδοι βασίζονται σε χημικές αντιδράσεις και η αξιολόγηση των κινητικών ή της επίτευξης της κατάστασης ισορροπίας εξαρτάται από τη φασματοφωτομετρία, υποθέτοντας την εμφάνιση χαρακτηριστικών χρωμάτων ή τον αποχρωματισμό των διαλυμάτων που πρόκειται να αναλυθούν. Οι μέθοδοι αυτοί εφαρμόστηκαν με επιτυχία στην αντιοξειδωτική ανάλυση ή στον προσδιορισμό της αντιοξειδωτικής ικανότητας σύνθετων δειγμάτων (Munteanu & Apetrei, 2021).

Στην παρούσα μελέτη, μελετήθηκε η αντιοξειδωτική δράση με τις μεθόδους Folin-Ciocalteu και FRAP. Ακόμη, οι βιοδράσεις που μελετήθηκαν ήταν η εκκαθάριση ριζών υδροξυλίου και η αντιφλεγμονώδης δράση.

Μέθοδος Folin-Ciocalteu

Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στη μέτρηση της ολικής συγκέντρωσης των φαινολικών υδροξυλομάδων που βρίσκονται στο δείγμα. Υφίσταται οξείδωση του φαινολικού ιόντος σε αλκαλικό περιβάλλον και ταυτόχρονα αναγωγή του φωσφορομολυβδαινικού- φωσφοροβολφραμικού συμπλόκου του αντιδραστήριου Folin-Ciocalteu. Το προϊόν που σχηματίζεται είναι μπλε και η ένταση του μπλε χρώματος μετράται στα 750 nm και είναι ανάλογη των φαινολικών συστατικών. Το αποτέλεσμα εκφράζεται ως συγκέντρωση γαλλικού οξέος (Prior et al., 2005; Danilewicz., 2015).



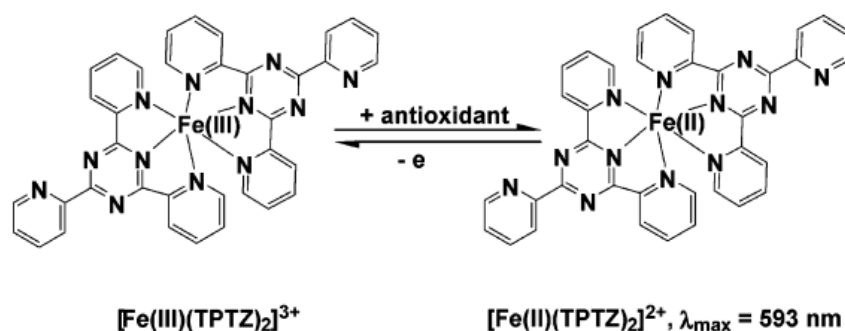
(Prior et al., 2005).

Η μέθοδος Folin-Ciocalteu είναι εύκολη στην εκτέλεση και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό φαινολικών ενώσεων σε φυσικά προϊόντα. Ωστόσο, παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα, όπως ότι επηρεάζεται από διάφορες ουσίες που πρέπει να διορθώνονται, όπως σάκχαρα, αρωματικές αμίνες, κ.ά., δεν παρέχει πληροφορίες για άλλα είδη αντιοξειδωτικών εκτός από τα φαινολικά και δεν παρέχει λεπτομερείς πληροφορίες για τον τύπο των φαινολικών ενώσεων που ανιχνεύει.

Ακόμη, χρειάζεται να ακολουθούνται συγκεκριμένα βήματα και συνθήκες για αξιόπιστα αποτελέσματα και απαιτεί διορθώσεις λόγω παρεμβολών από άλλες ουσίες (Prior et al., 2005).

Μέθοδος FRAP

Η μέθοδος FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power) μετρά την αναγωγική ικανότητα των αντιοξειδωτικών ουσιών. Κατά τη διαδικασία αυτή, θεωρείται ότι η αντιοξειδωτική και αναγωγική ικανότητα είναι ισοδύναμες (Benzie et al., 1996). Η μέθοδος βασίζεται στην ικανότητα μιας αντιοξειδωτικής ουσίας, όπως ένα φαινολικό συστατικό, να αναγάγει σε όξινο pH τον τρισθενή σίδηρο (Fe^{3+}) σε δισθενή σίδηρο (Fe^{2+}) παρουσία αντιδραστηρίου TPTZ [(2,4,6-τρι(2-πυριδυλο)-1,3,5-τριαζίνη)]. Κατά την αναγωγή, δημιουργείται ένα έγχρωμο (μπλε) σύμπλοκο (Fe^{2+} -TPTZ), το οποίο μπορεί να μετρηθεί φασματοσκοπικά στα 593 nm. Η υψηλή αναγωγική ικανότητα του δείγματος, και κατ' επέκταση, η υψηλή αντιοξειδωτική του δράση, υποδεικνύεται από τη μεγαλύτερη απορρόφηση σε αυτό το μήκος κύματος. Η απορρόφηση μετράται στα 10 λεπτά (Pulido et al., 2000; Huang et al., 2005; Danilewicz., 2015).



Εικόνα 4. Τρόπος λειτουργίας αντιοξειδωτικού στη μέθοδο FRAP. Πηγή: (Huang et al., 2005).

Η FRAP στην πραγματικότητα μετρά μόνο την αναγωγική ικανότητα με βάση το ιόν σιδήρου, δηλαδή την ικανότητα να μειώνεται το Fe^{3+} σε Fe^{2+} και δεν παρέχει πληροφορίες σχετικά με το πώς λειτουργούν αντιοξειδωτικά μηχανιστικά και φυσιολογικά στον οργανισμό. Σε αντίθεση με άλλες μεθόδους συνολικής αντιοξειδωτικής ισχύος, η μέθοδος FRAP είναι απλή, γρήγορη, οικονομική, ανθεκτική, δεν απαιτεί εξειδικευμένο εξοπλισμό (Prior et al., 2005).

Εκκαθάριση ριζών υδροξυλίου

Ο προσδιορισμός εκκαθάρισης ριζών υδροξυλίου (Scavenging of Hydroxyl Radicals) πραγματοποιείται με τη μέθοδο της φαινανθρολίνης. Η 1,10 φαινανθρολίνη (phen)

αντιδρά με ιόντα δισθενούς σιδήρου και σχηματίζεται το πορτοκαλί σύμπλοκο με σχηματισμό του συμπλόκου $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$. Όταν προστεθεί υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), ο δισθενής σίδηρος οξειδώνεται σε τρισθενή (αντίδραση Fenton) και δημιουργούνται ρίζες υδροξυλίου, με αποτέλεσμα τον αποχρωματισμό (καταστροφή) του συμπλόκου. Η παρουσία αντιοξειδωτικών ενώσεων αναστέλλει τη δράση του H_2O_2 . Η ποσοστιαία αναστολή υπολογίζεται από τη μεταβολή στην ένταση της απορρόφησης του συμπλόκου στα 536 nm, και η σχέση αυτή χρησιμοποιείται για να υπολογιστεί το ποσοστό αναστολής, το οποίο μπορεί να δώσει μια ένδειξη για την αντιοξειδωτική δράση των εξεταζόμενων ουσιών (Zhang et al., 2013).

Ο προσδιορισμός της εκκαθάρισης ριζών υδροξυλίου αποτελεί κατάλληλη μέθοδος για την αποτίμηση της αντιοξειδωτικής δράσης, καθώς χρησιμοποιείται για την ανίχνευση της ικανότητας των δειγμάτων να αντιδρούν με την ρίζα υδροξυλίου. Ωστόσο, μπορούν να προκληθούν παραπλανητικά αποτελέσματα, λόγω της χηλικοποίησης ορισμένων αντιοξειδωτικών επηρεάζοντας τη δράση του σιδήρου και οδηγώντας σε ανεπιθύμητα αποτελέσματα (Huang et al., 2005).

Αντιφλεγμονώδης δράση

Η αντιφλεγμονώδης δράση του οίνου αποτιμάται με τη μέθοδο αναστολής της λιποξυγενάσης (Soybean Lipoxygenase Inhibition Assay). Ο σχηματισμός λιπιδικών υδροϋπεροξειδίων αποτελεί σημαντικός μηχανισμός παρεμβολής των ελεύθερων ριζών στις λειτουργίες του κυττάρου. Τα λιπιδικά υδροϋπεροξείδια μπορούν να παραχθούν : α) είτε μέσω μη ενζυματικών τρόπων, μέσω της δράσης των ROS σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, β) είτε ως συγκεκριμένα προϊόντα της λιποξυγενάσης (LOX) και των δράσεων της κυκλοξυγενάσης. Τα ένζυμα αυτά διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη φλεγμονή, καθώς εμπλέκονται στη βιοσύνθεση φλεγμονωδών λιπιδικών μεσολαβητών. Η αναστολή τους θεωρείται ως ένας από τους στόχους για την πρόληψη ασθενειών, των οποίων η ανάπτυξη συνδέεται με οξειδωτικές στρες και φλεγμονές (Xanthopoulou et al., 2010).

Τα αντιοξειδωτικά μπορούν να εμποδίσουν τη δράση της λιποξυγενάσης και να δράσουν προστατευτικά έναντι στη φλεγμονή. Το λινελαϊκό οξύ (LIN) είναι ένα πολυακόρεστο ω-6 λιπαρό οξύ και η μετατροπή του κατά την αντίδραση παρουσία ενζύμου λιποξυγενάσης σε 13-υδροϋπεροξυλινελαϊκό οξύ καταγράφεται στα 234 nm και συγκρίθηκε με τυφλό δείγμα που είχε δείγμα αντιοξειδωτικού αλλά δεν είχε λινελαϊκό οξύ (Xanthopoulou et al., 2010).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΟΙΝΟΥ

5.1 ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ, ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗ ΚΑΙ ΤΡΙΤΟΓΕΝΗ ΑΡΩΜΑΤΑ

Το άρωμα είναι ένα σημαντικό ποιοτικό χαρακτηριστικό του οίνου, που καθορίζεται από διαφορετικές κατηγορίες πτητικών ενώσεων, που προέρχονται από τρεις κύριες πηγές, τα σταφύλια (πρωτογενές άρωμα), την αλκοολική ζύμωση (δευτερογενές άρωμα) και την παλαίωση (τριτογενές άρωμα). Το κλίμα, η περιοχή, το έδαφος, η ποικιλία σταφυλιών, οι πρακτικές διαχείρισης του αμπελώνα, οι τεχνικές οινοποίησης και οι ζύμες είναι μερικοί επιπλέον παράγοντες που συμβάλλουν στο τελικό άρωμα του οίνου και στην ποιότητά του (Marinaki et al., 2023).

Πρωτογενή αρώματα

Τα αρώματα του οίνου προέρχονται από τα σταφύλια, κατά κύριο λόγο από την ποικιλία τους. Τα σταφύλια, παρά τη γενική τάση να είναι μη αρωματικά, μπορούν να δημιουργήσουν αρωματικούς οίνους λόγω της παρουσίας ποικιλιακών πρόδρομων ενώσεων. Αυτές οι ενώσεις είναι αρχικά άοσμες και μετατρέπονται σε οσμηρές κατά τη διάρκεια της οινοποίησης. Μπορούν να είναι είτε ελεύθερες είτε δεσμευμένες με άλλα μη πτητικά στοιχεία. Η διάσπαση αυτών των δεσμών κατά τη διάρκεια της ζύμωσης οδηγεί στην απελευθέρωση ποικιλιακών αρωμάτων (Roland et al, 2011; Marinaki et al., 2023).

Δευτερογενή αρώματα

Στα δευτερογενή αρώματα ανήκουν τα αρώματα που εμφανίζονται πριν και κατά τη διάρκεια της ζύμωσης. Στα αρώματα πριν τη ζύμωση ανήκουν αυτά που δημιουργούνται κατά τη έκθλιψη των σταφυλιών μέσω αντιδράσεων ενζύμων και εκδηλώνονται μεταξύ της συγκομιδής και της αλκοολικής ζύμωσης. Στα αρώματα που εκδηλώνονται κατά τη ζύμωση ανήκουν οι ανώτερες αλκοόλες και οι αιθυλεστέρες, που προκύπτουν κατά τον μεταβολισμό των ζυμομυκήτων ή των γαλακτικών βακτηρίων ως δευτερεύοντα προϊόντα. Αυτές οι ενώσεις δίνουν φρουτώδη χαρακτήρα στον οίνο (Roland et al, 2011; Marinaki et al., 2023).

Τριτογενή αρώματα

Στα τριτογενή αρώματα ανήκουν τα αρώματα που αναπτύσσονται μετά τη ζύμωση, κατά την ωρίμανση και την παλαίωση του οίνου. Το μπουκέτο των οίνων περιλαμβάνει διάφορες κατηγορίες αρωμάτων, όπως ανθικά, φρουτώδη, πράσινα/φυτικά, μπαχαρικά, χημικά κ.ά. Ενδεικτικά αρώματα που ανιχνεύονται στους οίνους περιλαμβάνουν τερπένια, λιπαρά οξέα, καρβονυλικές ενώσεις, εστέρες, ανώτερες αλκοόλες, πτητικές φαινόλες, θειούχες ενώσεις, πτητικές αζωτούχες ενώσεις και άλλες. Αυτές οι ενώσεις συμβάλλουν στο πλούσιο εύρος αρωμάτων που αναδεικνύουν το χαρακτήρα και την ποιοτική πολυπλοκότητα του κάθε οίνου (Roland et al, 2011; Marinaki et al., 2023).

5.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Οι πτητικές ενώσεις που συνθέτουν το άρωμα ενός οίνου ανήκουν σε διάφορες πολύ διαφορετικές χημικές ομάδες και η συγκέντρωσή τους ποικίλλει από ppt (10^{-6} mg/L) έως ppm (mg/L) (Marinaki et al., 2023).

Στον οίνο ανιχνεύονται εκατοντάδες πτητικές ενώσεις και γίνεται κατηγοριοποίηση σε αλκοόλες, εστέρες, αλδεΐδες, κετόνες, οξέα, τερπένια, θειούχες και άλλες ενώσεις (Gonzalez-Barreiro et al., 2015).

5.2.1 ΑΛΚΟΟΛΕΣ

Οι πιο κοινές αλκοόλες που συναντώνται στον οίνο, είναι η αιθανόλη, η γλυκερόλη και οι ανώτερες αλκοόλες. Η κύρια αλκοόλη που συναντάται στον οίνο είναι η αιθανόλη και έχει μια χαρακτηριστική έντονη οσμή (Carpene et al., 2021). Η γλυκερόλη είναι το πιο κοινό προϊόν ζύμωσης μετά την αιθανόλη, και αυτή η ένωση θεωρείται ιστορικά ότι συνεισφέρει σημαντικά στη συνολική αίσθηση στο στόμα που προσφέρει ο οίνος. Υψηλές συγκεντρώσεις γλυκερόλης θεωρούνταν ότι ενισχύουν την επιθυμητή πολυπλοκότητα του οίνου. Ωστόσο, έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον ο τρόπος αλληλεπίδρασης της γλυκερόλης με διάφορες πτητικές οσμηρές ενώσεις, καθώς μελέτες έδειξαν ότι η γλυκερόλη δεν συμμετέχει στη δημιουργία του αρωματικού μπουκέτου του οίνου (Lubbers et al., 2001; Stiger et al., 2011).

Οι ανώτερες αλκοόλες είναι πτητικές αλκοόλες που περιέχουν περισσότερα από δύο άτομα άνθρακα στη μοριακή τους δομή. Προκύπτουν από τον καταβολισμό των αμινοξέων μέσω μιας διαδικασίας που είναι γνωστή ως αντίδραση Ehrlich και επηρεάζουν τη σύνθεση των αρωματικών ενώσεων. Επιπλέον, οι ανώτερες αλκοόλες λειτουργούν ως πρόδρομες ενώσεις των εστέρων, που αποτελούν σημαντικό μέρος του αρώματος του οίνου συμβάλλοντας στη δημιουργία του μπουκέτου σε παλαιωμένους οίνους (Carpene et al., 2021).

Οι κύριες ανώτερες αλκοόλες είναι η 1-προπανόλη, η ισοβουτανόλη και η ισοαμυλική αλκοόλη και είναι δευτερεύοντα προϊόντα της αλκοολικής ζύμωσης. Ακόμη, σημαντική ανώτερη αλκοόλη είναι η 1-εξανόλη, η οποία προέρχεται από το σταφύλι και όχι από την αλκοολική ζύμωση και δίνει οσμή χόρτου σε μερικούς οίνους (Carpene et al., 2021).

Σε μέτριες συγκεντρώσεις συναντώνται ορισμένες αρωματικές αλκοόλες που θεωρούνται ότι έχουν έντονο άρωμα, όπως η 3-μεθυλο-1-βουτανόλη, η 2-φαινυλαιθανόλη ή η ισοαμυλική αλκοόλη, μπορούν να έχουν θετικό αντίκτυπο στον οίνο προσδίδοντας νότες λουλουδιών, μελιού και φρούτων. Ακόμη, σημαντική είναι η τυροσόλη, ένα δευτερεύον προϊόν της αλκοολικής ζύμωσης και έχει άρωμα μελιού (Carpene et al., 2021).

Θετικές αρωματικές νότες μπορούν να δώσουν στον οίνο κάποιες πτητικές φαινόλες όπως γουαϊακόλη, 4-μεθυλο-γουαϊακόλη, 4-αιθυλ-γουαϊακόλη, φαινόλη, ο-κρεσόλη ή

βανιλίνη. Τα γαλακτικά βακτήρια μπορεί να αλλάξουν τη δομή των μη πτητικών φαινολών, τα οποία συνήθως προκαλούν δυσάρεστες οσμές (όπως φάρμακα, καπνός, δάσος, δέρμα ή πιπέρι), μετατρέποντάς τα σε πτητικές ευχάριστες (Carpena et al., 2021).

Πίνακας 1. Αλκοόλες που μπορούν να βρεθούν στον οίνο και η περιγραφή των αρωμάτων που δίνουν στον οίνο σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.

Ενώσεις	Περιγραφή αρώματος από τη βιβλιογραφία
2-Μεθυλο-1-προπανόλη	Φρουτώδη αρώματα, θερμή αίσθηση (αλκοόλης), και ένα είδος διαλυτικού χαρακτήρα (Styger et al., 2011).
2-Μεθυλο-1-βουτανόλη	Νότες λουλουδιών, μελιού και φρούτων (<300 mg/L). Πικάντικα αρώματα (>400 mg/L) (Carpena et al., 2020).
Αμυλική αλκοόλη (ενεργή)	Άρωμα από αμύγδαλο (Styger et al., 2011).
Ισοαμυλική αλκοόλη	Πικάντικη, φρουτώδης οσμή μυρωδιά μπανάνας (Furdikova et al., 2017)
1-Εξανόλη	Λουλούδια, τριαντάφυλλα, μέλι και φρουτώδες (Lan et al., 2019).
3-Εξεν-1-ολη	Φρέσκο άρωμα (Furdikova et al., 2017)
2,3-Βουτανοδιόλη	Φρουτώδης, κρεμώδης, βουτυρώδης οσμή (Furdikova et al., 2017).
2-Φαινυλαιθανόλη	Άρωμα τριαντάφυλλου (Zhang et al., 2023).
Τρυπτοφόλη	Νότες λουλουδιών, μελιού και φρούτων (<300 mg/L). Πικάντικα αρώματα (>400 mg/L) (Carpena et al., 2020).
π-Υδροξυφαινυλαιθυλαλκοόλη ή τυροσόλη	Νότες λουλουδιών, μελιού και φρούτων (<300 mg/L). Πικάντικα αρώματα (>400 mg/L) (Carpena et al., 2020)

5.2.2 ΕΣΤΕΡΕΣ

Οι εστέρες αποτελούν σημαντική κατηγορία ενώσεων αρώματος στον οίνο και ευθύνονται για τον φρουτώδη χαρακτήρα του (Lilly et al., 2000). Προέρχονται σε μικρό ποσοστό από τα σταφύλια και σχηματίζονται κατά την αλκοολική ζύμωση, αλλά και κατά την ωρίμανση των οίνων. Οι εστέρες που εντοπίζονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στους οίνους είναι οι αιθυλεστέρες λιπαρών οξέων μικρής και μεσαίας αλυσίδας και οξικοί εστέρες ανώτερων αλκοολών (Ebeler & Thorngate, 2009).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, σε μικρές ποσότητες, λιγότερες από 50 mg/L, ο οξικός αιθυλεστέρας προσθέτει ευχάριστες νότες και βοηθά στο θετικό άρωμα του οίνου. Αν όμως βρίσκεται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, πάνω από 150 mg/L, προκαλεί μια ξινή και ελαττωματική οσμή, έντονο άρωμα από βερνίκι νυχιών (Ebeler & Thorngate, 2009). Σημαντικοί είναι ο οξικός ισοαμυλεστέρας που προσδίδει άρωμα που θυμίζει μπανάνα (Ebeler & Thorngate, 2009) και ο οξικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας (2PA) δίνοντας οσμές μελιού, φρούτων και ανθών στον οίνο (Carpena et al., 2021). Ακόμη, καπροϊκός και καπρυλικός αιθυλεστέρας προσδίδουν αρώματα που θυμίζουν μήλο (Lilly et al., 2000).

Άλλοι εστέρες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία σε οίνους είναι δεκανοϊκός αιθυλεστέρας, οξικός ισοβουτυλεστέρας, οξικός αμυλεστέρας και οξικός εξυλεστέρας. Στο λευκό κρασί, στους κύριους αιθυλεστέρες λιπαρών οξέων συμπεριλαμβάνονται ο βουτανοϊκός αιθυλεστέρας, καπροϊκός, καπρυλικός, καπρικός και λαυρικός αιθυλεστέρας (Carpena et al., 2021).

Επιπρόσθετα, οι κυκλικοί εστέρες που σχηματίζονται από εσωτερική εστεροποίηση μεταξύ της καρβοξυλομάδας και του υδροξυλίου ενός αλειφατικού υδροξυ-οξέως είναι οι γ- και δ-λακτόνες. Οι περισσότερες λακτόνες στον οίνο ανήκουν στην κατηγορία των γ-λακτονών και έχουν σημαντικό ρόλο στη δημιουργία του αρώματος σε οίνους «sherry», ενώ σε άλλα κρασιά, δεν έχουν τόσο σημαντική παρουσία. Μια από τις βασικές λακτόνες που συναντώνται στον οίνο είναι η 3-μεθυλο-γ-οκταλακτόνη, η οποία δίνει χαρακτηριστική μυρωδιά καρύδας και ξύλου βελανιδιάς (Ribéreau- Gayon, 2006).

Πίνακας 2. Εστέρες που μπορούν να βρεθούν στον οίνο και η περιγραφή των αρωμάτων που δίνουν στον οίνο σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.

Ενώσεις	Περιγραφή αρώματος από τη βιβλιογραφία
Οξικός αιθυλεστέρας	Μικρές συγκεντρώσεις δίνει ευχάριστες νότες και σε μεγάλες συγκεντρώσεις δίνει έντονο άρωμα από βερνίκι νυχιών (Ebeler & Thorngate, 2009).
Βουτανοϊκός αιθυλεστέρας	Γλυκό, φρουτώδες άρωμα (Furdikova et al., 2017).
Οξικός 3-μεθυλο-βουτυλεστέρας ή Οξικός εστέρας της ισοαμυλικής αλκοόλης	Άρωμα μπανάνας (Papadopoulou & Roussis, 2008; Ebeler & Thorngate, 2009).
Οκτανοϊκός αιθυλεστέρας ή Καπρυλικός αιθυλεστέρας	Άρωμα μήλου (Lilly et al., 2000).
Δεκανοϊκός αιθυλεστέρας	Φρουτώδες, γλυκό άρωμα (Carpena et al., 2020).
Εξανοϊκός αιθυλεστέρας ή καπροϊκός αιθυλεστέρας	Φρουτώδες άρωμα, βοτανικό (Carpena et al., 2020) και άρωμα μήλου (Lilly et al., 2000)
Οξικός φαιναιθυλεστέρας	Έλαιο τριαντάφυλλου (Gonzalez-Barreiro et al., 2015).

Πίνακας 3. Λακτόνες που μπορούν να βρεθούν στον οίνο και η περιγραφή των αρωμάτων που δίνουν στον οίνο σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.

Ενώσεις	Περιγραφή αρώματος από τη βιβλιογραφία
3-Μέθυλο-γ-οκταλακτόνη	Μυρωδιά καρύδας και ξύλου βελανιδιάς (Ribéreau- Gayon, 2006).
γ-Εννεαλακτόνη	Γλυκιά και λιπαρή οσμή, άρωμα καρύδας (Furdikova et al., 2017).
γ-Δεκαλακτόνη	Γλυκιά οσμή, φρουτώδες άρωμα και άρωμα ροδάκινου (Furdikova et al., 2017).
γ-Βουτυρολακτόνη	Οσμές κρεμώδεις και λιπαρές (Furdikova et al., 2017).

5.2.3 ΑΛΔΕΥΔΕΣ ΚΑΙ ΚΕΤΟΝΕΣ

Οι καρβονυλικές ενώσεις αποτελούν σημαντική κατηγορία πτητικών ενώσεων. Η ακεταλδεΰδη αποτελεί την βασικότερη καρβονυλική ένωση. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, προσδίδει μια ευχάριστη φρουτώδη αρωματική νότα στον οίνο και άλλα ποτά, αλλά σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορεί να αποκτήσει ένα επίμονο εκνευριστικό άρωμα που θυμίζει πράσινο χόρτο ή μήλο (Styger at al., 2011).

Μια σημαντική αρωματική ένωση που προκύπτει από την ακεταλδεΰδη είναι το διακετύλιο το οποίο παράγεται είτε από βακτήρια του γαλακτικού οξέος κατά τη διαδικασία της μηλογαλακτικής ζύμωσης είτε από μύκητες κατά την αλκοολική ζύμωση. Ωστόσο, το διακετύλιο μεταβάλλεται κυρίως σε ακετοΐνη και 2,3-βουτανεδιόλη. Το διακετύλιο σε χαμηλές συγκεντρώσεις προσθέτει αρώματα μαγιάς, καρυδιού και ψημένου ψωμιού στον οίνο, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις, έχει ένα χαρακτηριστικό βούτυρο άρωμα που σχετίζεται με μια γαλακτική χαρακτηριστική νότα. Η ακετοΐνη και το 2,3-βουτανεδιόλη ανιχνεύονται αλλά δεν έχουν έντονο άρωμα (Styger at al., 2011).

Πίνακας 4. Αλδεΰδες και κετόνες που μπορούν να βρεθούν στον οίνο και η περιγραφή των αρωμάτων που δίνουν στον οίνο σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.

Ενώσεις	Περιγραφή αρώματος από τη βιβλιογραφία
Ακεταλδεΰδη	Σε μικρές συγκεντρώσεις: ευχάριστη φρουτώδη αρωματική νότα, άρωμα που θυμίζει πράσινο χόρτο, σε συγκεντρώσεις: αρώματα μήλου (Styger at al., 2011).
Ισοβαλεραλδεΰδη	Φρουτώδες, σαν καρύδι (Styger at al., 2011).
Ισοβουτυραλδεΰδη	Ελαφρύ άρωμα σαν άρωμα μήλου (Styger at al., 2011).
2-Μέθυλοβουτυραλδεΰδη	Βοτανικά αρώματα, αρώματα που θυμίζουν βύνη ή κόκκο (Styger at al., 2011).
Ακετοΐνη	Γλυκιά, λιπαρή οσμή (Furdikova et al., 2017).
Διακετύλιο	Αρώματα μαγιάς, καρυδιού και ψημένου ψωμιού σε χαμηλές συγκεντρώσεις, χαρακτηριστικό βουτυρώδες άρωμα σε υψηλές συγκεντρώσεις (Styger at al., 2011).
Βενζαλδεΰδη	Οσμή αμυγδάλου (Furdikova et al., 2017).
2(5H)-Φουρανόνη	Βουτυρώδη αρώματα (Furdikova et al., 2017).

5.2.4 ΠΤΗΤΙΚΑ ΟΞΕΑ

Τα σημαντικότερα οξέα στον οίνο είναι αυτά που αποτελούνται από 1 έως 6 άτομα άνθρακα, τα οποία έχουν θετική επίδραση στα αισθητηριακά χαρακτηριστικά του οίνου. Αυτά προκύπτουν κατά την αλκοολική ζύμωση ή λόγω μικροβιακών προσβολών. Μερικά από αυτά είναι το μυρμηκικό οξύ, το οξικό, το προπανικό, το ισοβουτυρικό, το βουτυρικό, το βαλερικό και το ισοβαλερικό οξύ. Το οξικό οξύ είναι ιδιαίτερα σημαντικό και επιθυμητό γιατί συμβάλλει στην παραγωγή οξικών εστέρων, που προσδίδουν ένα φρουτώδες χαρακτήρα στον οίνο. Σε μικρές ποσότητες (<300

mg/L) μπορεί να προσθέσει στην πολυπλοκότητα της γεύσης και του αρώματος του οίνου, ενώ σε μεγάλες ποσότητες έχει αναγνωρίσιμη οσμή ξυδιού, η οποία συνήθως συνδέεται με προβλήματα στον οίνο που προκαλούνται από οξικά ή γαλακτικά βακτήρια (Ribéreau-Gayon, 2006).

Τα λιπαρά οξέα και τα παράγωγά τους είναι ουσιώδη για τα σταφύλια και τον οίνο. Στην κατηγορία των αλειφατικών λιπαρών οξέων, εκτός από το οξικό οξύ, συναντώνται κι' άλλα οξέα όπως είναι το εξανοϊκό, το οκτανοϊκό ή το δεκανοϊκό οξύ. Επιπλέον, αξίζει να αναφερθεί το 9-δεκενοϊκό οξύ, το οποίο διαθέτει χαρακτηριστικά συντηρητικού και είναι σημαντικό από πλευράς αρώματος όταν μετατραπεί σε αιθυλεστέρα (Carpena et al., 2021). Υψηλές συγκεντρώσεις λιπαρών οξέων προσδίδουν στον οίνο μια οσμή παρόμοια με τυρί (Carpena et al., 2021). Τέλος, σημαντικά είναι τα οξέα ελαϊκό και λινελαϊκό οξύ τα οποία προέρχονται από τον φλοιό του σταφυλίου (Ribéreau-Gayon, 2006).

Πίνακας 5. Πτητικά οξέα που μπορούν να βρεθούν στον οίνο και η περιγραφή των αρωμάτων που δίνουν στον οίνο σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.

Ενώσεις	Περιγραφή αρώματος από τη βιβλιογραφία
Οξικό οξύ	Οσμή ξυδιού (Furdikova et al., 2017)
Βουτανοϊκό οξύ	Διαπεραστική, τυρώδης, βουτυρώδης μυρωδιά (Chin et al., 2011; Furdikova et al., 2017).
3-Υδροξυ-προπανικό οξύ ή Ισοβαλερικό οξύ	Σε μεγάλες συγκεντρώσεις: ξινές, λιπαρές νότες και νότες που θυμίζουν τυρί/ τυρί, σάπια φρούτα (Styger et al., 2011; Carpena et al., 2020).
Μεθυλο-προπανικό οξύ ή Ισοβουτυρικό οξύ	Γλυκό, παρόμοιο με μήλο (Styger et al., 2011).
2-Μέθυλοβουτανοϊκό οξύ	Φρουτώδες, κερώδες, ιδρωμένο λιπαρό οξύ (Styger et al., 2011).
Πεντανοϊκό οξύ	Έντονη μυρωδιά σαν τυρί (Furdikova et al., 2017; Carpena et al., 2020).
Εξανοϊκό οξύ	Ξινή, λιπαρή, ιδρώτα, οσμή τυριού (Furdikova et al., 2017; Carpena et al., 2020).
Οκτανοϊκό οξύ	Λιπαρή, κηρώδης, φυτική, τυρώδης μυρωδιά (Furdikova et al., 2017).
Δεκανοϊκό οξύ	Μεγάλες συγκεντρώσεις: ξινές, λιπαρές νότες και νότες που θυμίζουν τυρί (Carpena et al., 2020).
9-Δεκενοϊκό οξύ	Μεγάλες συγκεντρώσεις: ξινές, λιπαρές νότες και νότες που θυμίζουν τυρί (Carpena et al., 2020).

5.2.5 ΤΕΡΠΕΝΟΕΙΔΗ

Η πηγή των τερπενικών ενώσεων είναι τα σταφύλια και πρόκειται για πτητικές ενώσεις οι οποίες προσδίδουν στον οίνο το χαρακτηριστικό άρωμά του (Styger et al., 2011). Εμφανίζονται ως υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες ή εστέρες,

και η επίδραση τους στο άρωμα είναι συνεργιστική, συμβάλλοντας στη δημιουργία αρωμάτων που θυμίζουν εσπεριδοειδή και λουλούδια (Gonzalez-Barreiro et al., 2015).

Σημαντικό μέρος των τερπενικών ενώσεων υπάρχει στο σταφύλι υπό μορφή μη πτητικών γλυκοζιτών που δεν συμμετέχουν στο άρωμα του οίνου. Κατά τη ζύμωση, αυτές υδρολύονται και απελευθερώνουν ενώσεις που τελικά συνεισφέρουν στο άρωμα του οίνου (Styger et al., 2011).

Μερικές από τις ενώσεις που έχουν ευχάριστη οσμή είναι: η λιναλοόλη (έχει άρωμα λουλουδιών, κίτρου), η α-τερπινεόλη (έχει άρωμα λουλουδιών, πασχαλιά), η νερόλη (έχει άρωμα λεμονιού), η γερανιόλη (έχει άρωμα λουλουδιών), η κιτρονελόλη (έχει άρωμα τριαντάφυλλου). Οι αρωματικές ενώσεις όπως η λιναλοόλη, η γερανιόλη και η κιτρονελόλη μειώνονται σημαντικά όσο περνάει ο χρόνος ωρίμανσης του οίνου (Styger et al., 2011; Gonzalez-Barreiro et al., 2015; Zhang et al., 2023).

Κάποιες άλλες ενώσεις που ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία έχουν αρώματα που μοιάζουν με ρητίνη, όπως το α-τερπινένιο, το π-κιμένιο, το μυρκενίο και η φαρνεζόλη (Gonzalez-Barreiro et al., 2015).

Πίνακας 6. Τερπένια που μπορούν να βρεθούν στον οίνο και η περιγραφή των αρωμάτων που δίνουν στον οίνο σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.

Ενώσεις	Περιγραφή αρώματος από τη βιβλιογραφία
Λιναλοόλη	Αρώματα που θυμίζουν διάφορα λουλούδια, λεβάντα (Styger et al., 2011).
α-Τερπινεόλη	Άρωμα λουλουδιών, πασχαλιά (Gonzalez-Barreiro et al., 2015; Zhang et al., 2023).
Γερανιόλη	Αρώματα που θυμίζουν τριαντάφυλλο, γεράνι (Styger et al., 2011)
Κιτρονελόλη	Οσμή πράσινου λεμονιού (Ruiz et al., 2019).
L-α-Τερπινόλη	Αρώματα λουλουδιών, φρούτων και εσπεριδοειδών (Zhang et al., 2023).
Νερόλη	Γλυκιά οσμή, αρώματα που θυμίζουν διάφορα λουλούδια και φρέσκα και ζουμερά κίτρα, όπως λεμόνι ή πορτοκάλι (Styger et al., 2011).
Ευκαλυπτόλη	Γλυκιά οσμή, οσμή δυόσμου (Kostrz & Satora, 2018).
Τετραϋδρο-4-μεθυλ-2-(2-μεθυλ-1-προπενυλ)-2,5-cis-2H-πυράνιο (οξείδιο cis-τριανταφύλλου)	Άρωμα που μοιάζει με το έλαιο από φύλλα γερανιού (Styger et al., 2011).

5.2.6 ΘΕΙΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Οι ενώσεις που περιέχουν θείο μπορούν να έχουν είτε θετική είτε αρνητική επίδραση στο άρωμα και τη γεύση του οίνου. Θειούχες ενώσεις, όπως απλά σουλφίδια

(διμεθυλοσουλφίδιο), δισουλφίδια (όπως διμεθυλο-δισουλφίδιο) και θειόλες (όπως υδρόθειο, βενζυλική μερκαπτάνη) ευθύνονται για τη δημιουργία ανεπιθύμητων αρωμάτων προσδίδοντας στον οίνο αρώματα που θυμίζουν σκόρδο και λάστιχο (Ebeler & Thorngate, 2009). Το υδρόθειο προσδίδει άρωμα σάπιου αυγού και η δημιουργία του εξαρτάται κυρίως από το ζυμομύκητα και λιγότερο από τη σύνθεση του γλεύκους στα σταφύλια (Styger et al., 2011).

Ωστόσο, δεν έχουν όλες οι θειούχες ενώσεις αρνητικό αντίκτυπο στην ποιότητα του οίνου. Έχουν εντοπιστεί ορισμένες οργανικές θειούχες ενώσεις που συμβάλλουν θετικά στο άρωμά του. Η 4-μερκαπτο-4-μέθυλοπεντα-2-όνη (4MMP), η 3-μερκαπτοεξαν-1-όλη (3MH) και ο οξικός 3-μερκαπτοεξυλεστέρας (3MHA) είναι οι πιο σημαντικές θειόλες, που απελευθερώνονται κατά την αλκοολική ζύμωση και δίνουν χαρακτηριστικά ποικιλιακά αρώματα με φρουτώδεις νότες που θυμίζουν φραγκοστάφυλο, γκρέιπφρουτ, φρούτα του πάθους (Ribéreau-Gayon et al, 2006).

Σε λευκές ποικιλίες όπως Sauvignon Blanc έχουν εντοπιστεί οι ενώσεις οξικός 3-μερκαπτο-εξυλεστέρας και 3-μερκαπτο-εξαν-1-όλη και σε ερυθρές ποικιλίες όπως Merlot και Cabernet Sauvignon υπάρχουν οι ενώσεις 3-μερκαπτο-2-μεθυλπροπανόλη, 3-μερκαπτο-εξαν-1-όλη και οξικός 3-μερκαπτο-εξυλεστέρας (Ebeler & Thorngate, 2009).

Πίνακας 7. Θειούχες ενώσεις που μπορούν να βρεθούν στον οίνο και η περιγραφή των αρωμάτων που δίνουν στον οίνο σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.

Ενώσεις	Περιγραφή αρώματος από τη βιβλιογραφία
4-Μερκαπτο-4-μεθυλοπενταν-2-όνη (4MMP)	Αρώματα που θυμίζουν μαύρα σταφύλια, συχνά με γλυκές και φρουτώδεις νότες (γκρέιπφρουτ, φραγκοστάφυλο) (Ribéreau-Gayon et al, 2006; Styger et al., 2011)
Οξικός 3-μερκαπτοεξυλεστέρας (3MHA)	Φρουτώδης οσμή (γκρέιπφρουτ, φραγκοστάφυλο) (Ribereau-Gayon et al.,2006)
3-Μερκαπτο-3-μέθυλοβουταν-1-όλη (3MH)	Φρουτώδης οσμή (γκρέιπφρουτ, φραγκοστάφυλο) (Ribereau-Gayon et al.,2006)
4-Μερκαπτο-4-μέθυλοπενταν-2-όλη	Αρώματα εσπεριδοειδών (Ribereau-Gayon et al.,2006)
3-Μερκαπτο-1-εξανόλη (R ισομερές)	Αρώματα που μοιάζουν με γκρέιπφρουτ ή τη φλούδα κίτρου, με φρέσκες και εσπεριδοειδείς νότες (Styger et al., 2011)
3-Μερκαπτο-1-εξανόλη (S ισομερές)	Αρώματα με έντονες τροπικές και φρουτώδεις νότες (Styger et al., 2011)
3-Μερκαπτοεξανόλη	Φρουτώδη αρώματα (Styger et al., 2011)
Υδρόθειο	Άρωμα σάπιου αυγού (Styger et al., 2011)
3-Μέθυλο-θειο-1-προπανόλη	Ανεπιθύμητα αρώματα πατάτας, κουνουπιδιού και βραστό λαχανικού (Lan et al., 2019).
Βενζυλική μερκαπτάνη	Αρώματα που θυμίζουν σκόρδο και λάστιχο (Ebeler & Thorngate, 2009).

5.2.7 ΑΛΛΕΣ ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν άλλες ενώσεις που ενισχύουν το αρωματικό προφίλ, όπως C-13 νορισοπρενοειδή, μεθοξυ-πυραζίνες και άλλες ενώσεις όπως αρωματικοί υδρογονάνθρακες.

Τα C-13 νορισοπρενοειδή είναι μια κατηγορία αρωματικών ενώσεων που προέρχονται από καροτενοειδή που υπάρχουν στα σταφύλια και μπορούν να συμβάλουν σημαντικά στο αρωματικό χαρακτήρα πολλών ποικιλιών οίνου (Ebeler & Thorngate, 2009). Σε αυτές τις ενώσεις συμπεριλαμβάνονται β-ιονόνη η οποία προσδίδει στους οίνους αρώματα από λουλούδια της βιολέτας (*Viola odorata*), β-δαμασκηνόνη που δίνει αρώματα από εξωτικά φρούτα και η β-δαμασκόνη που δίνει αρώματα τριαντάφυλλου (Stiger et al., 2011). Ακόμη, συναντώνται κι άλλες ενώσεις α-ιονόνη, 3-οξο-α-ιονόλη, 3-υδροξυ-β-δαμασκόνη.

Σημαντικές ενώσεις είναι: το TDN (1,1,6-τριμέθυλο-1,2-διυδ로나φθαλίνιο), το οποίο προσδίδει άρωμα πετρελαίου κηροζίνης ιδιαίτερα στα παλαιά κρασιά Riesling (Ebeler & Thorngate, 2009) και το TPB ((E)-1-(2,3,6-τριμέθυλοφαινυλ) βουτα-1,3-διένιο), το οποίο μπορεί να προσθέσει ένα έντονο άρωμα πράσινου ή φρεσκοκομμένου χόρτου στα λευκά κρασιά, ιδιαίτερα από την ποικιλία Semillon (Ebeler & Thorngate, 2009). Ακόμη, ακτινοδιόλες και βιτισπιράνη, έχουν αρώματα που μοιάζουν με την καμφορά (Gonzalez-Barreiro et al., 2015).

Οι μεθοξυ-πυραζίνες αφορούν τα φυτικά χαρακτηριστικά του οίνου και πρόκειται για ενώσεις αζώτου, ετεροκυκλικά προϊόντα μεταβολισμού αμινοξέων που προέρχονται από το σταφύλι. Σε αυτές ανήκουν 3-ισοβουτυλο-2-μεθοξυπυραζίνη (IBMP) που δίνει αρώματα από πιπεριές ή πράσινα φραγκοστάφυλα, 3-ισοπροπυλο-2-μεθοξυπυραζίνη (IPMP) που δίνει αρώματα από σπαράγγια ή τα πράσινα φασόλια και 2-δευτ-βουτυλο-3-μεθοξυπυραζίνη (SBMP) που δίνει οσμές από μπιζέλι ή πιπεριά (Gonzalez-Barreiro et al., 2015).

Πίνακας 8. Άλλες ενώσεις που μπορούν να βρεθούν στον οίνο και η περιγραφή των αρωμάτων που δίνουν στον οίνο σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.

Ενώσεις	Περιγραφή αρώματος από τη βιβλιογραφία
β-Δαμασκόνη	Αρώματα από εξωτικά φρούτα (Styger et al., 2011).
β-Δαμασκενόνη	Αρώματα τριαντάφυλλου (Styger et al., 2011).
Δαμασκενόνη	Αρώματα βρασμένου μήλου, τριαντάφυλλου και άρωμα μελιού (Francis and Newton, 2005).
β-Ιονόνη	Αρώματα από λουλούδια, βιολέτα, βατόμουρο (Styger et al., 2011).
TDN (1,1,6-τριμέθυλο-1,2-διυδ로나φθαλίνιο)	Άρωμα πετρελαίου κηροζίνης ιδιαίτερα στα παλαιά κρασιά Riesling (Ebeler&Thorngate,2009).
(E)-TPB 1-(2,3,6-τριμέθυλοφαινυλο)-βουτα-1,3-διένιο	Έντονο άρωμα πράσινου ή φρεσκοκομμένου χόρτου στα λευκά κρασιά, ιδιαίτερα στην ποικιλία Semillon (Ebeler & Thorngate,2009).

Ακτινοδιόλεις	Αρώματα που μοιάζουν με την καμφορά (Gonzalez-Barreiro et al., 2015).
Βιτισπιράνη	Αρώματα που μοιάζουν με την καμφορά (Gonzalez-Barreiro et al., 2015).
3-Ισοβουτυλο-2-μεθοξυπυραζίνη (IBMP)	Αρώματα από πιπεριές ή πράσινα φραγκοστάφυλα (Gonzalez-Barreiro et al., 2015).
2-Δευτ-βουτυλο-3-μεθοξυπυραζίνη (SBMP)	Μπιζέλι ή πιπεριά (Gonzalez-Barreiro et al., 2015).
3-Ισοπροπυλο-2-μεθοξυπυραζίνη (IPMP)	Αρώματα από σπαράγγια ή τα πράσινα φασόλια (Gonzalez-Barreiro et al., 2015).
3-αιθυλο-3-μεθυλο-επτάνιο	Άρωμα μπανάνας (Styger et al., 2011).

5.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Τα αρωματικά συστατικά που βρίσκονται στους οίνους είναι υπεύθυνα για την ποιότητα των αρωμάτων του. Η ανάλυση αυτών των συστατικών απαιτεί διάφορες αναλυτικές τεχνικές ανάλογα με τον τύπο των συστατικών και τη συγκέντρωσή τους. Η σημαντική εξέλιξη αναλυτικών τεχνικών και μέσων έχει επιτρέψει την ανάλυση των κύριων πτητικών ενώσεων σε αναλύσεις ενώσεων που βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, με πολύ χαμηλά όρια αντίληψης (Munoz-Gonzalez et al., 2011).

Η συνύπαρξη των μεθόδων εκχύλισης δείγματος όπως εκχύλιση υγρού-υγρού (Liquid-Liquid Extraction ή LLE), εκχύλιση στερεάς φάσης (Solid-Phase Extraction ή SPE), τεχνικές “headspace” και μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (Solid-Phase Microextraction ή SPME) με εξειδικευμένους και αποτελεσματικούς ανιχνευτές GC, όπως η φασματοσκοπία μάζας (Mass Spectrometry - MS) αποτελεί τον τρόπο για να ανιχνευθούν ενώσεις σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, που ενδέχεται να επηρεάζουν σημαντικά το αρωματικό προφίλ του οίνου (Munoz-Gonzalez et al., 2011). Αφού το δείγμα υποβληθεί σε διαδικασία εκχύλισης, η αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography ή GC) είναι η κατάλληλη αναλυτική τεχνική, επειδή οι ενώσεις που ευθύνονται για τα αρώματα είναι πτητικές. Η υγρή χρωματογραφία χρησιμοποιείται κατ' εξαίρεση όπως για τον προσδιορισμό των αλκυλο-μεθοξυπυραζινών στον οίνο (Callejon et al., 2016).

Επιπλέον, η εξέλιξη της δισδιάστατης αέριας χρωματογραφίας (Gas Chromatography × Gas Chromatography ή GC × GC) και της φασματοσκοπία μάζας χρόνου πτήσης (Time-of-Flight Mass Spectrometry ή TOF-MS) έχει βελτιώσει την διαχωριστική ικανότητα και την ανίχνευση συστατικών σε πολύπλοκα μείγματα (Munoz-Gonzalez et al., 2011). Η προηγμένη αυτή τεχνολογία επιτρέπει τον προσδιορισμό και τη σύγκριση των διαφορετικών πτητικών συστατικών μεταξύ δειγμάτων κρασιού από διάφορες ποικιλίες. Μέσω αυτής της ανάλυσης, επιδιώκεται η καλύτερη κατανόηση του αρωματικό προφίλ του οίνου με στόχο μια βελτιωμένη κατηγοριοποίηση των ενώσεων αρώματος που προκύπτουν από διαφορετικές ποικιλίες οίνου (Munoz-Gonzalez et al., 2011).

5.3.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Οι ερευνητές χρησιμοποιούν αναλυτικές τεχνικές για να διερευνήσουν τις πτητικές ενώσεις που υπάρχουν στον οίνο, καθώς αυτές συμβάλλουν στο αρωματικό προφίλ του (Munoz-Gonzalez et al., 2011). Συνήθως, η ανάλυση των ενώσεων αρώματος του οίνου χρειάζεται προκατεργασία του δείγματος για απομόνωση και συγκέντρωση των πτητικών ουσιών πριν από τη διενέργεια αέριας χρωματογραφίας (Panighel & Flamini, 2014).

Ορισμένες κύριες ενώσεις όπως ανώτερες αλκοόλες και ο οξικός αιθυλεστέρας, μπορούν να αναλυθούν με άμεση έγχυση σε ένα σύστημα χρωματογραφίας αερίου με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού. Ωστόσο, άλλες ενώσεις που παρευρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, συμπεριλαμβανομένων εκείνων που έχουν τη μεγαλύτερη επίδραση στο αρωματικό προφίλ, απαιτούν διάφορες τεχνικές προκατεργασίας. Στις τεχνικές αυτές συμπεριλαμβάνονται: εκχύλιση υγρού-υγρού (Liquid-Liquid Extraction ή LLE), εκχύλιση στερεάς φάσης (Solid-Phase Extraction ή SPE), τεχνικές “headspace” και μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (Solid-Phase Microextraction ή SPME). Οι ερευνητές συνδυάζουν αυτές τις τεχνικές προκατεργασίας με ειδικούς και ισχυρούς ανιχνευτές αέριας χρωματογραφίας με φασματοφωτόμετρο μάζας (Munoz-Gonzalez et al., 2011; Panighel & Flamini, 2014).

Η τεχνική SPME έχει ευρεία εφαρμογή σε διαφορετικούς τομείς (χημική ανάλυση, βιοανάλυση, επιστήμη τροφίμων, περιβαλλοντική επιστήμη και φαρμακευτικές και ιατρικές επιστήμες). Αυτή η τεχνική εκχύλισης δείγματος αποδείχθηκε γρήγορη, απλή, χωρίς χρήση διαλύτη και είναι κατάλληλη για την εκχύλιση και συγκέντρωση μεγάλου αριθμού πτητικών και ημι-πτητικών ενώσεων από υδατικά διαλύματα. Επιπλέον, η SPME χρειάζεται μικρό όγκο δείγματος και παρέχει υψηλή ευαισθησία. Για τους λόγους αυτούς έχει χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη του πτητικού προφίλ πολλών ποτών, όπως του οίνου (Panighel & Flamini, 2014).

Τεχνική μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (SPME)

Η τεχνική μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (SPME) βασίζεται στη χρήση μιας ίνας από διοξείδιο του πυριτίου, χημικά τροποποιημένη με κάποια υλικά που διευκολύνουν την εκχύλιση των αναλυτών. Μόλις γίνει η εκχύλιση, η ίνα SPME εισάγεται απευθείας στον χρωματογράφο για εκρόφηση και ανάλυση. Η SPME συσκευή εμπορίου χρησιμοποιεί μια μικροσύριγγα που επαναχρησιμοποιείται, η οποία ενώνεται με μια ίνα από τηγμένο διοξείδιο του πυριτίου. Η επικάλυψη είναι από υγρό υλικό (πολυμερές) το οποίο μπορεί να είναι πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (Polydimethylsiloxane ή PDMS) ή πολυαμίδιο (Polyamide ή PA). Κάθε ίνα συνδυάζεται με μια στατική φάση, όπου το ροφητικό υλικό είναι τοποθετημένο επάνω στην επιφάνεια της (Balasubramanian & Panigrahi, 2011; Xu et al., 2021).

Η επιλογή της επίστρωσης των ινών αποτελεί βασικό παράγοντα, καθώς ο τύπος και η ποσότητα των ενώσεων που εξάγονται από το δείγμα εξαρτάται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της στατικής φάσης της ίνας και από το πάχος του φιλμ. Η συγγένεια της ίνας για μια αναλυόμενη ουσία βασίζεται στην αρχή του «όμοια διαλύει παρόμοια» και οι ίνες επικάλυψης που έχουν διαφορετικές ιδιότητες ή πάχος επιλέγονται σύμφωνα με τις ενώσεις-στόχους.

Η μη πολική ίνα πολυδιμεθυλοσιλοξανίου (PDMS) προτιμάται για την εκχύλιση μη πολικών αναλυτών, ενώ το πολυαμίδιο (PA) είναι πιο κατάλληλο για την εκχύλιση πολικών αναλυτών. Οι μικτές ίνες επίστρωσης, που περιέχουν συμπολυμερή διβινυλοβενζολίου (Divinylbenzene ή DVB), μορφοποιημένη ρητίνη (Templated Resin ή TPR) ή καρβοξένιο (Carboxen ή CAR) αυξάνουν την ικανότητα συγκράτησης. Τα PDMS/DVB και CAR/DVB μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξαγωγή πτητικών και πολικών αναλυτών χαμηλού μοριακού βάρους (Garcia-Esteban et al., 2004). Οι συνδυασμοί πολυμερών όπως DVB-CAR-PDMS ή CAR-PDMS κερδίζουν δημοτικότητα, καθώς επιτρέπουν την αποτελεσματική εξαγωγή ευρύτερου φάσματος αναλυτών (Andujar-Ortiz et al., 2009).

Η τεχνική SPME εμφανίζει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως η ευκολία στη χρήση, η υψηλή αποδοτικότητα, η απουσία ανάγκης για διαλύτες και η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης των χρησιμοποιούμενων υλικών. Η διαδικασία SPME μπορεί να ενσωματώσει τα βήματα λήψης δείγματος, εξαγωγής, προ-εμπλουτισμού και εισαγωγής σε ένα μόνο βήμα. Η χρήση τεχνικής SPME εμφανίζει κάποια αδυναμίες, όπως η εύθραυστη βελόνα, η από-λεπιζόμενη επίστρωση, η περιορισμένη διάρκεια ζωής της στήλης και η έλλειψη θερμικής ή διαλυτικής σταθερότητας (Xu et al., 2021).

5.3.2 ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ (GC)

Οι χρωματογραφικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται για να διαχωρίσουν χημικές ενώσεις σε πολύπλοκα δείγματα. Η ιδέα βασίζεται στο ότι οι διάφοροι χημικοί αναλυτές, βάσει των ιδιοτήτων τους, χωρίζονται μεταξύ μιας κινητής φάσης και μιας σταθερής φάσης. (Humston-Fulmer & Binkley, 2020). Η αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography - GC) βασίζεται στην κατανομή ενός αναλυτή μεταξύ δύο φάσεων (στατική και κινητή φάση) (Wang and Pare, 1997).

Ο αέριος χρωματογράφος αποτελείται από δύο βασικά τμήματα: Α) Τμήμα Διαχωρισμού: Το φέρον αέριο μαζί με το βασικό μέρος του χρωματογράφου χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό των συστατικών του δείγματος Β) Τμήμα Ανάλυσης: Αποτελείται από το σύστημα ανίχνευσης, καταγραφής και εκτίμησης του σήματος που παράγεται από τα διαχωρισμένα συστατικά. Το σημαντικότερο μέρος χρωματογράφου είναι η στήλη, η οποία κατασκευάζεται συνήθως από γυαλί ή χάλυβα. Αυτές οι στήλες είναι γεμισμένες με διάφορα υλικά, ανάλογα με τα συστατικά που πρόκειται να διαχωριστούν.

Κατά τη διαδικασία που ακολουθείται, το δείγμα εισέρχεται στο σύστημα της χρωματογραφίας από ένα σύστημα εισαγωγής μέσω μικροσύριγγας, όπου σχεδόν αμέσως απελευθερώνεται αέριο. Έπειτα, το δείγμα συνοδεύεται από μια ποσότητα φέροντος αερίου και εισέρχονται μαζί στη στήλη, η οποία βρίσκεται μέσα σε ένα θερμοστατούμενο κλίβανο με σταθερή ή προγραμματισμένη θερμοκρασία. Η θερμοκρασία ελέγχεται για να εξασφαλιστεί η εισαγωγή των αναλυτών στην κινητή φάση. Καθώς τα στοιχεία του δείγματος έρχονται σε επαφή με τη στατική και κινητή φάση στη στήλη, αλληλεπιδρούν και μετακινούνται μέσα από αυτήν σε διάφορους χρόνους. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις βασίζονται στις χημικές και φυσικές ιδιότητες κάθε αναλυτή. Η ποικιλία σε αυτές τις ιδιότητες ανά αναλυτή προκαλεί διάφορους χρόνους έκλουσης ή κατακράτησης (RT), οι οποίοι οδηγούν στον διαχωρισμό των αναλυτών μεταξύ τους (Wang & Pare., 1997; Humston-Fulmer & Binkley, 2020).

Όταν ένα στοιχείο εξέρχεται από τη στήλη, εισέρχεται σε έναν ανιχνευτή και παράγει κάποιου είδους σήμα, η ένταση και η διάρκεια του οποίου, συνήθως, σχετίζονται με το ποσό ή τη φύση του αναλυτή. Το σήμα ενισχύεται και περνά σε ένα μέσο (όπως υπολογιστής, εγγραφέας κ.ά.) για τη δημιουργία του χρωματογραφήματος και στη συνέχεια γίνεται η ποσοτικοποίηση ή ημι-ποσοτικοποίηση του αναλυτή (Wang & Pare., 1997).

5.3.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ (MASS SPECTROMETRY)

Η ενσωμάτωση της αέριας χρωματογραφίας (GC) με τη φασματοσκοπία μάζας (Mass Spectrometry - MS) επεκτείνει τις δυνατότητες της αναλυτικής διαδικασίας, δίνοντας τη δυνατότητα για ανάλυση δειγμάτων χωρίς προκαθορισμένους στόχους και παρέχοντας πλούσιες πληροφορίες για τα δείγματα (Humston-Fulmer & Binkley, 2020).

Η φασματοσκοπία μάζας (MS), χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του λόγου μάζας προς το φορτίο του ιόντος (m/z). Τα φασματόμετρα μαζών αποτελούνται από ένα σύστημα εισαγωγής του δείγματος, μια πηγή ιόντων που μετατρέπει τα συστατικά σε ιόντα, έναν αναλυτή μαζών για το διαχωρισμό των ιόντων, έναν ανιχνευτή που δημιουργεί ηλεκτρικά σήματα, ένα σύστημα δημιουργίας κενού, και έναν καταγραφέα των φασμάτων ή ηλεκτρονικό υπολογιστή (Hussain & Maqbool, 2014).

Καθώς το δείγμα εξέρχεται από το τέλος της στήλης αερίου χρωματογράφου GC, διασπάται από ιονισμό και τα κομμάτια ταξινομούνται ανά μάζα για να δημιουργήσουν ένα πρότυπο διασποράς. Ο χρόνος κατακράτησης και το πρότυπο διασποράς για ένα δεδομένο συστατικό του δείγματος είναι μοναδικά και, συνεπώς, είναι μια χαρακτηριστική ταυτότητα εκείνου του συστατικού, που συχνά αναφέρεται ως το μοριακό αποτύπωμα. Με αυτόν τον τρόπο, επιτρέπει την ταυτοποίηση και την κατανόηση της φύσης των ενώσεων που αναλύονται (Hussain & Maqbool, 2014).

Η τεχνική της φασματοφωτομετρίας μάζας έχει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως η αυξημένη ευαισθησία, η δυνατότητα συνδυασμού με άλλες τεχνικές ανάλυσης και η υψηλή εξειδίκευση κατά την ταυτοποίηση (Hussain & Maqbool, 2014).

5.3.4 ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ - ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ (GASS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY)

Η αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας (GC-MS) είναι μια αναλυτική μέθοδος που συνδυάζει τα χαρακτηριστικά της αέριας χρωματογραφίας και της φασματοσκοπία μάζας για τον εντοπισμό διαφορετικών ουσιών μέσα σε ένα δείγμα ελέγχου βελτιώνοντας την ικανότητα αναγνώρισης των ενώσεων, προσφέροντας έτσι πιο λεπτομερή χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Η αέρια χρωματογραφία GC μπορεί να διαχωρίσει αρκετά εύκολα ενώσεις που είναι αέρια, αλλά δεν μπορεί να τις ταυτοποιήσει. Η φασματοσκοπία μάζας MS μπορεί να παρέχει λεπτομερείς δομικές πληροφορίες για τις περισσότερες ενώσεις, επιτρέποντας την ακριβή τους ταυτοποίηση, αλλά δεν μπορεί να τις διαχωρίσει εύκολα (Humston-Fulmer & Binkley, 2020; Hussain & Maqbool, 2014).

Η αέρια χρωματογραφία- φασματοσκοπία μάζας (GC-MS) αποτελείται από το σημείο διασύνδεσης, την πηγή ιόντων, τον αναλυτή μάζας όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των ιόντων, τον ανιχνευτή για ενίσχυση σήματος και τέλος το σύστημα καταγραφής. Ο αναλυτής μαζών διαχωρίζει τα ιόντα με βάση το λόγο μάζα προς-φορτίο (m/z). Το ιοντικό ρεύμα που καταγράφεται οφείλεται σε ένα μόνο m/z κάθε στιγμή.

Οι κύριοι αναλυτές μάζας διακρίνονται σε συνεχείς αναλυτές μάζας όπως τετράπολο (Quadrupole ή Q, αναλυτής μαγνητικού τομέα (magnetic sector) και παλμικοί αναλυτές μάζας όπως παγίδα ιόντων (ion trap), τετραπολική παγίδα ιόντων (QIT), χρόνου πτήσης (Time-of-Flight ή TOF), μετατροπείας ιόντων Fourier (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance ή FT-ICR), τροχιακή παγίδα ιόντων (orbitrap).

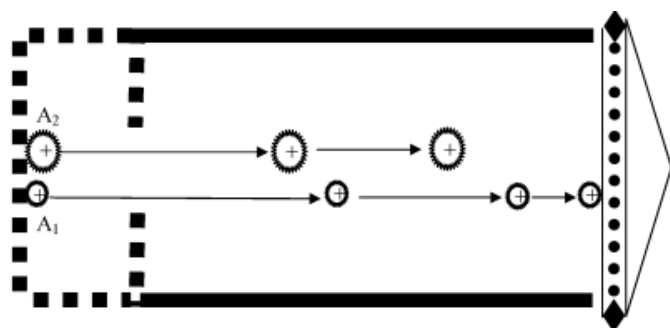
Η ανάλυση πτητικών ενώσεων απαιτεί υψηλής απόδοσης διαχωρισμό, και η κλασική μέθοδος χρησιμοποιεί την τεχνική της χρωματογραφίας GC/MS. Παρά τις βελτιώσεις σε ορισμένες πτυχές της μεθόδου, όπως η αυτοματοποιημένη ανίχνευση κορυφών, έχουν παρουσιαστεί περιορισμοί, ειδικά στην ανάλυση σύνθετων μειγμάτων. Η χρήση της φασματομετρίας μάζας παρέχει μοναδική ταυτότητα στα συστατικά, αλλά δεν είναι πάντα επαρκής για την ποσοτικοποίηση ή την ανάθεση δομών χωρίς φασματικά δεδομένα. Η ανάγκη για δισδιάστατο διαχωρισμό είναι εμφανής, καθώς οι παραδοσιακές μέθοδοι συχνά αντιμετωπίζουν προβλήματα επικάλυψης κορυφών σε στατιστική βάση. Η χρήση δύο διαστάσεων διαχωρισμού με ορθογώνιους μηχανισμούς διαχωρισμού προσφέρει υψηλότερη διάκριση συστατικών, βελτιώνοντας την ανάλυση πολύπλοκων δειγμάτων (Shellie et al., 2001).

Αναλυτής μάζας χρόνου πτήσης με φασματοσκοπία μάζας (TOF-MS)

Οι αναλυτές TOF-MS επιτρέπουν τον διαχωρισμό των ιόντων με βάση το m/z λόγω των διαφορετικών χρόνων περάσματος τους από έναν σταθερό δρόμο στο όργανο. Τα ιόντα διαφορετικών μαζών εισέρχονται με συγκεκριμένη ενέργεια σε έναν σωλήνα πτήσης με υψηλό κενό, όπου δεν υπάρχει επίδραση από μαγνητικά ή ηλεκτρικά πεδία. Ο χρόνος που απαιτείται να φτάσουν στον ανιχνευτή εξαρτάται από τη μάζα τους. Το αποτέλεσμα είναι ένα φάσμα μάζας που απεικονίζει τα σήματα των ιόντων ως συνάρτηση του χρόνου, με τον άξονα του χρόνου να είναι βαθμονομείται σε μάζα (Balcerzak, 2003).

Η εξίσωση που συσχετίζει το m/z με τον συνολικό χρόνο πτήσης (t) εκφράζεται με τον ακόλουθο τύπο: $\frac{m}{z} = \frac{E \cdot s}{2 \cdot s + x} \cdot t^2$ (El-Aneed et al., 2009).

όπου E είναι η εφαρμοζόμενη τάση, s είναι το μήκος της περιοχής επιτάχυνσης ιόντων και x είναι το μήκος σωλήνα.



Εικόνα 5. Σχηματική αναπαράσταση αναλυτή TOF.

Η ανάλυση (MS) σε συνδυασμό με την τεχνική TOF (TOF-MS) επεκτείνει τις δυνατότητες κατανόησης των ενώσεων σε ένα δείγμα. Ένα όργανο MS συλλέγει το φάσμα σάρωσης καθώς προχωρά στο εύρος m/z , συλλέγοντας ένα m/z κάθε φορά. Αυτό έχει ως συνέπεια αλλαγές στην ένταση κατά τη διάρκεια της χρωματογραφικής κορυφής επηρεάζοντας την ένταση των m/z αποσπασμάτων με ένα όργανο σάρωσης και παραποιώντας τις φασματικές αναλογίες. Αντίθετα, η φασματική πληροφορία μέσω TOF-MS δεν παρουσιάζει αυτού του είδους την παραποίηση, καθώς το πλήρες φάσμα m/z αποκτάται ταυτόχρονα. Έτσι, παρατηρείται ομοιόμορφη φασματική πληροφορία σε ολόκληρο το πλάτος της χρωματογραφικής κορυφής (Shellie et al., 2001; Balcerzak, 2003; Humston-Fulmer & Binkley, 2020).

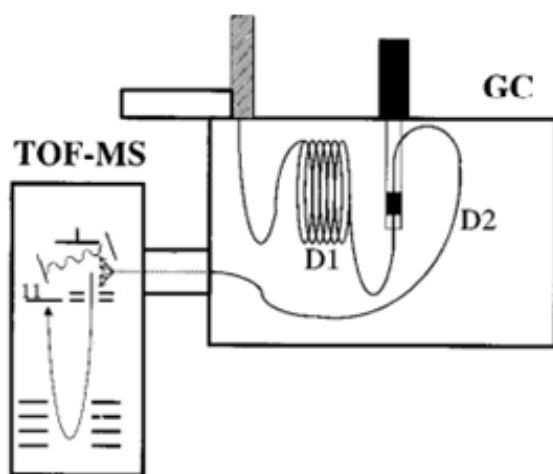
Η τεχνική αυτή προσφέρει υψηλή επίδοση στον χρόνο και διαχωρισμό των συστατικών, βελτιώνοντας σημαντικά την ανάλυση. Ωστόσο, σε πολύπλοκα δείγματα, ενδέχεται να υπάρχουν περιπτώσεις όπου η ανάλυση γίνεται δυσκολότερη, και η βελτίωση της χρωματογραφικής ανάλυσης με επιπλέον διαστάσεις μπορεί να βοηθήσει στην ανάδειξη περισσότερων πληροφοριών και στην καλύτερη κατηγοριοποίηση των δειγμάτων (Shellie et al., 2001; Balcerzak, 2003; Humston-Fulmer & Binkley, 2020).

5.3.5 ΔΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΜΑΖΑΣ ΧΡΟΝΟΥ ΠΤΗΣΗΣ (GC x GC- TOF-MS)

Η δισδιάστατη αέρια χρωματογραφία (GC x GC) αναπτύχθηκε για να αντιμετωπίσει την αυξανόμενη ανάγκη για την ανάλυση πολύπλοκων δειγμάτων και να αντιμετωπίσει περιορισμούς που υπάρχουν σε παραδοσιακά συστήματα αέριας χρωματογραφίας (1D GC), όπως η χωρητικότητα κορυφών, το δυναμικό εύρος, κ.ά, βελτιώνοντας την συνολική αποτελεσματικότητα του διαχωρισμού (Balcerzak, 2003).

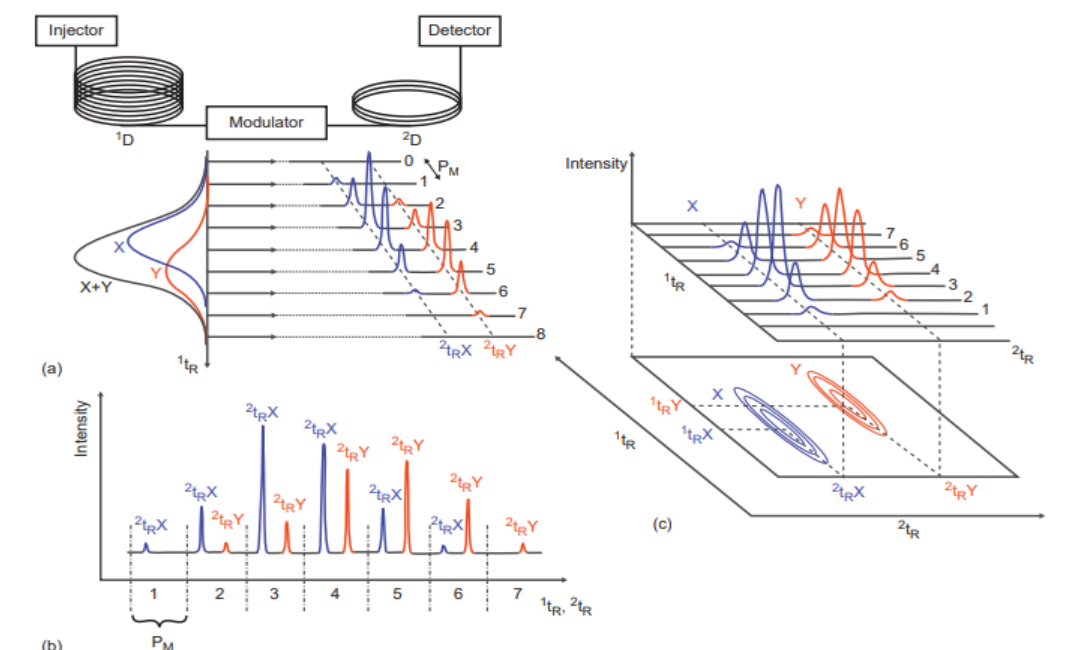
Η (GC x GC) επεκτείνει τον διαχωρισμό των ενώσεων σε ένα δείγμα, χρησιμοποιώντας δύο στήλες με διαφορετικές στατικές φάσεις που συμπληρώνουν η μία την άλλη. Αφού ο διαχωρισμός στη χρωματογραφία βασίζεται στο πως οι αναλυτές αλληλεπιδρούν με τη στατική φάση, η GC x GC εκμεταλλεύεται το γεγονός ότι οι αναλυτές αλληλεπιδρούν διαφορετικά ανάλογα με τις ιδιότητες της φάσης. Η τεχνική της δισδιάστατης χρωματογραφίας συνίσταται στη σύζευξη δύο στηλών με διαφορετικές στατικές φάσεις, επιτρέποντας τον διαχωρισμό των ενώσεων σε ένα δείγμα με πιο αποτελεσματικό τρόπο. Κάθε δείγμα διαχωρίζεται σχεδόν ταυτόχρονα από τις δύο στήλες, αξιοποιώντας τις διαφορετικές αλληλεπιδράσεις των αναλυτών με τις φάσεις αυτές. Ενώ μερικοί αναλυτές μπορεί να συνυπάρξουν σε μία φάση, λιγότεροι θα συνυπάρξουν στις δύο, βελτιώνοντας τη δυνατότητα διάκρισης (Mondello et al., 2007; Humston-Fulmer & Binkley, 2020).

Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται με βάση την αρχή της ορθογωνικότητας, δηλαδή τη χρήση διαφορετικών μηχανισμών διαχωρισμού σε δύο στήλες που λειτουργούν ανεξάρτητα μεταξύ τους. Στα περισσότερα από αυτά τα συστήματα, η πρώτη στήλη έχει μια μη πολική σταθερή φάση, ενώ η δεύτερη έχει πιο πολική φάση. Καθώς τα διάφορα είδη ενώσεων διαχωρίζονται στην πρώτη διάσταση, αυτή η διάσταση λειτουργεί σε ουσιαστικά ισόθερμες συνθήκες στη δεύτερη διάσταση (Balcerzak, 2003; Mondello et al., 2007).



Εικόνα 6. Διάταξη GC×GC-TOF-MS. Πηγή: (Shellie et al., 2001)

Τεχνική GC x GC



Εικόνα 7. Εφαρμογή δισδιάστατης αέριας χρωματογραφίας: σύνδεση στηλών, διαμόρφωση δεδομένων και ανάλυση ενώσεων αρώματος στον οίνο. X και Y είναι δύο επικαλυπτόμενες ενώσεις που βγαίνουν από τον χώρο πρώτης διάστασης σε ένα καθορισμένο χρόνο πρώτης διάστασης ($1t_R$). $2t_{RX}$ και $2t_{RY}$ είναι οι χρόνοι δεύτερης διάστασης για τις ενώσεις X και Y, αντίστοιχα. Πηγή: (Semard et al., 2009).

Στο GC x GC, η διαδικασία ξεκινά με το δείγμα που εισάγεται και αναμιγνύεται με τον αέριο φορέα μέσω του εγχυτήρα, παρόμοια διαδικασία με τον απλό αέριο χρωματογράφο. Τα διαλυμένα συστατικά αντί να πηγαίνουν απευθείας στον ανιχνευτή μετά την έξοδο από τη στήλη του GC (πρώτης διάστασης ή 1D), φτάνουν σε μια διεπαφή που ονομάζεται διαμορφωτής (modulator), ο οποίος βρίσκεται μεταξύ των δύο στηλών που συνδέονται σε σειρά (1D και 2D). Ο διαμορφωτής αυτός εξασφαλίζει την υψηλή απόδοση και ρυθμό της δειγματοληψίας και μεταφέρει το δείγμα από την πρώτη διάσταση (1D) στη δεύτερη (2D). Παρέχονται πολύ στενοί σφυγμοί εγχύσεων (που διαρκούν λιγότερο από 50 ms) στη δεύτερη στήλη, προκειμένου να δημιουργηθεί μια γρήγορη δειγματοληψία των ενώσεων που εκλύονται από την πρώτη στήλη (Mondello et al., 2007; Semard et al., 2009).

Ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση αυτής της διαδικασίας ορίζεται ως η περίοδος διαμόρφωσης (μερικά δευτερόλεπτα). Αφού το 1D χρωματογράφημα διαχωρίζεται μετά από την περίοδο διαμόρφωσης, το δείγμα εγχέεται ξανά στην 2D στήλη για γρήγορο διαχωρισμό παρόμοιο με αυτόν της GC (Εικόνα 7α). Σε ιδανική περίπτωση, ο διαχωρισμός των αναλυτών που εισάγονται ξανά στην 2D στήλη πρέπει

να ολοκληρωθεί πριν από την εισαγωγή ενός νέου δείγματος σε αυτήν, για να αποφευχθεί η επικάλυψη από την ανάλυση διαφορετικών δειγμάτων. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο η δεύτερη στήλη GC είναι συνήθως πολύ μικρότερη από την πρώτη. Ο δευτερεύων φούρνος GC χρησιμοποιείται για να διατηρεί και να ελέγχει τη θερμοκρασία της δεύτερης στήλης, διασφαλίζοντας έτσι την ακρίβεια και την επαναληψιμότητα των αναλύσεων. Η χρήση κοντών, στενών στηλών ως δεύτερης διάστασης έχει ως αποτέλεσμα έναν χρόνο διαχωρισμού στο 2D που είναι περίπου 100 φορές πιο γρήγορος από αυτόν στο 1D (Mondello et al., 2007; Semard et al., 2009).

Η δειγματοληψία, ή αλλιώς η διαμόρφωση, λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια του πρώτου διαχωρισμού (1D). Αυτό σημαίνει ότι τα δείγματα λαμβάνονται κατά τη διάρκεια της πρώτης φάσης της αναλυτικής διαδικασίας, κατά τη διάρκεια της πρώτης χρησιμοποιούμενης στήλης, προτού περάσουν στη δεύτερη στήλη ή διάσταση (2D) για περαιτέρω διαχωρισμό. Κατά την εκτέλεση του διαχωρισμού GC x GC, ο συνολικός χρόνος παραμένει περίπου ο ίδιος με τον κλασικό χρωματογράφο GC (Semard et al., 2009).

Για τον ανιχνευτή που καταγράφει τα σήματα, καταγράφονται σειρές χρωματογραφημάτων υψηλής ταχύτητας, καθένα διάρκειας περίπου από 3 έως 10 δευτερόλεπτα (Εικόνα 7b). Αυτά τα χρωματογραφήματα αποτελούνται από τμήματα τα οποία στη συνέχεια συνδυάζονται για να παρουσιάσουν το μοτίβο έκλυσης μέσω πολυδιάστατων γραφημάτων 2D στο επίπεδο του χρωματογραφικού διαχωρισμού (Εικόνα 7c). Τέλος, ειδικό λογισμικό χρησιμοποιείται για την επεξεργασία των δεδομένων, εξάγοντας πολυδιάστατες πληροφορίες που επιτρέπουν την ανάλυση του χρωματογραφικού προφίλ (Semard et al., 2009).

Συνεπώς, χρησιμοποιούνται δύο στήλες αέριας χρωματογραφίας για την διεξαγωγή των δύο σταδίων του χρωματογραφικού διαχωρισμού. Οι στήλες που χρησιμοποιούνται στην πρώτη διάσταση είναι αρκετά μακριές (15 έως 60 μέτρα), λεπτές (0,25–0,53 χιλιοστά διάμετρος) και με ένα λεπτό "επίστρωμα" (0,25–1 χιλιοστά περίπου). Αυτές οι στήλες παράγουν κορυφές που διαρκούν για 5 έως 30 δευτερόλεπτα. Ο λόγος που οι στήλες αυτές είναι αρκετά μακριές είναι για να διασφαλίσουν ότι οι αναλυτές (διάφορες ενώσεις που μελετώνται) θα έχουν αρκετό χρόνο να μπουν στον διαμορφωτή πριν ακόμη ξεκινήσει ο διαχωρισμός τους στη δεύτερη στήλη. Αυτό είναι σημαντικό για να εξασφαλίσει τη σωστή δειγματοληψία των αναλυτών πριν από τον διαχωρισμό τους στο επόμενο στάδιο της ανάλυσης. Η δεύτερη στήλη είναι συνήθως πιο σύντομη και χρησιμοποιείται για τον δεύτερο χρωματογραφικό διαχωρισμό και τον περαιτέρω διαχωρισμό των ενώσεων που έχουν ήδη περάσει από την πρώτη στήλη (Mondello et al., 2007; Semard et al., 2009).

Η προσεκτική επιλογή του ανιχνευτή αποτελεί κρίσιμο βήμα, καθώς οι κορυφές που προκύπτουν από το δεύτερο διάστημα αναλύσεων αναμένεται να είναι σημαντικά στενές σε σύγκριση με τις τυπικές κορυφές που προκύπτουν στη μονοδιάστατη αέρια χρωματογραφία GC. Λόγω των γρήγορων ρυθμών απόκτησης δεδομένων, η τεχνολογία TOF-MS είναι ιδανική για την ακριβή καταγραφή αυτών των στενών

κορυφών στο δεύτερο διάστημα. Διαθέσιμα εμπορικά εργαλεία και λογισμικά για την ανάπτυξη μεθόδων μπορούν να καταστήσουν αυτήν την προσέγγιση ανάλυσης συνηθισμένη και ευέλικτη. Η αύξηση της χωρητικότητας στις κορυφές και η ανίχνευση με το TOF-MS βελτιώνει τη χαρακτηριστική ανάλυση δειγμάτων παρέχοντας επιπρόσθετες πληροφορίες για τους αναλυτές (Humston-Fulmer & Binkley, 2020).

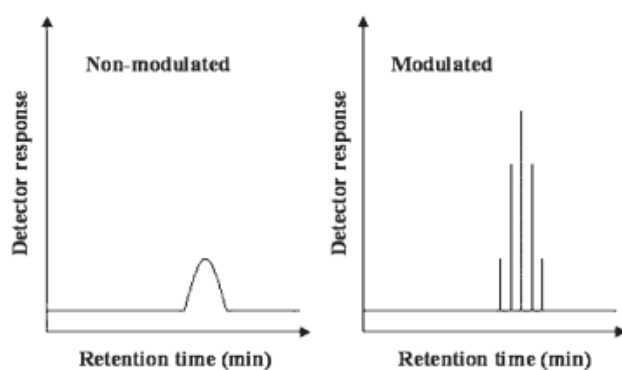
Διαμορφωτής ή modulator

Η σύνδεση των δύο στηλών με έναν διαμορφωτή ή (modulator) επιτρέπει τη συλλογή των αναλύσεων από την πρώτη στήλη και τη μεταφορά τους στη δεύτερη, προσφέροντας έτσι ένα πολύ ισχυρό εργαλείο για την ανάλυση πολύπλοκων δειγμάτων. Υπάρχουν δύο βασικές μορφές διαμορφωτών σε GC×GC: 1) Θερμικής βάσης ή θερμικοί διαμορφωτές, 2) Με βάση τη ροή. Οι διαμορφωτές θερμικής βάσης ή θερμικοί διαμορφωτές χρησιμοποιούνται συχνότερα και μπορούν επίσης να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: αυτοί που βασίζονται σε αύξηση της θερμοκρασίας και αυτοί που βασίζονται στην μείωση της θερμοκρασίας ή κρυογονικοί διαμορφωτές (Semard et al., 2009).

1) Οι θερμικοί διαμορφωτές βασίζονται σε μηχανισμό ψύξης για την παγίδευση του εκλούοντος από την πρώτη στήλη, ακολουθούμενος από θέρμανση για την έγχυση του εκλούοντος στη δεύτερη στήλη για περαιτέρω διαχωρισμό. Αυτοί οι διαμορφωτές χρησιμοποιούν κρυογόνο όπως υγρό άζωτο για βέλτιστη παγίδευση εν ψυχρώ απόδοση.

2) Η διαμόρφωση με βάση τη ροή βασίζεται είτε σε βαλβίδες μεταγωγής για την έγχυση στη στήλη, είτε σε ορισμένες περιπτώσεις, σε συνδυασμό βαλβίδων με πολύ διαφορετικές ροές για την έκπλυση ενός βρόχου δείγματος στη δεύτερη στήλη.

Ανάλογα με τον διαμορφωτή που χρησιμοποιείται, μπορούν να υιοθετηθούν διάφορες ρυθμίσεις σύνδεσης για τη σύνδεση του 1D με το 2D (Semard et al., 2009).



Εικόνα 8. Ευαισθησία που παρουσιάζεται χωρίς τη χρήση και με τη χρήση διαμορφωτή. Πηγή: (Semard et al., 2009).

Σύμφωνα με μελέτες, η χρήση του διαμορφωτή αυξάνει την ευαισθησία στο GC x GC (Mondello et al., 2007; Semard et al., 2009) (Εικόνα 8). Συγκρίνοντας το GC x GC–FID με το GC–FID, η ευαισθησία αυξάνεται από τετραπλάσια έως πενταπλάσια και συγκρίνοντας το GC x GC–TOF MS με το GC–MS από διπλάσια σε πενταπλάσια (Semard et al., 2009).

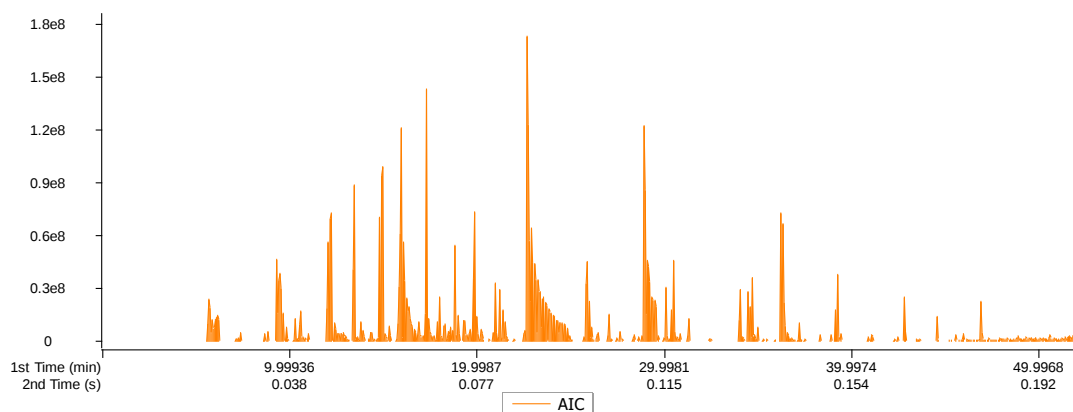
Αναπαράσταση των χρωματογραφημάτων του GC x GC TOF-MS

Η ανάλυση GC x GC TOF-MS παρέχει πολύπλοκα χρωματογραφήματα με πολλά διακριτικά χαρακτηριστικά. Σε αυτά τα χρωματογραφήματα, οι αναλυτές παρουσιάζονται ως σημεία ή κορυφές με συντεταγμένες που αντιστοιχούν σε χρόνους διαμόρφωσης και χρόνους πτήσης.

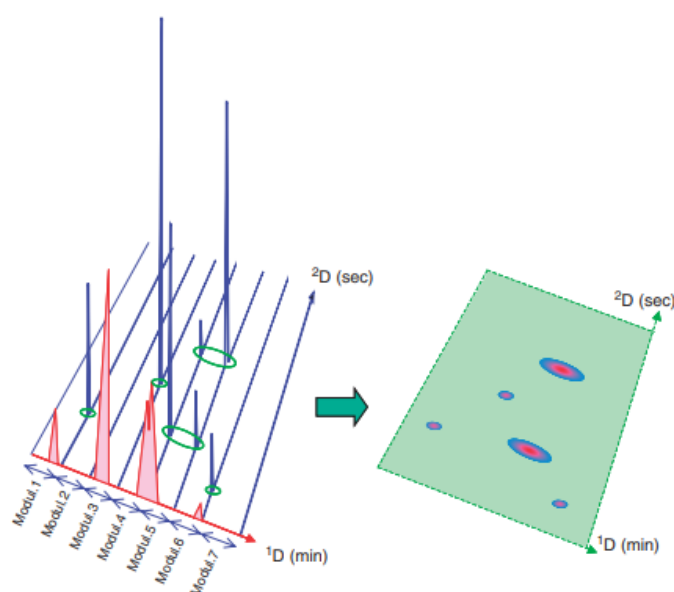
Τα χρωματογραφήματα που προκύπτουν από μια ανάλυση GC x GC μπορούν να αναπαρασταθούν είτε ως απλά τυπικά διαγράμματα όμοια με τη μονοδιάστατη αέρια χρωματογραφία (1D) (Εικόνα 9) είτε ως δισδιάστατα (Εικόνα 10, δεξιά) είτε ως τρισδιάστατα διαγράμματα (Εικόνα 10, αριστερά). Ο όρος 3D χρησιμοποιείται για να υποδηλώσει τη συνδυαστική χρήση των δυο διαστάσεων διαχωρισμού (2D) και την ταυτόχρονη αποκόμιση πληροφοριών μάζας (3D) με το χρόνο πτήσης των ιόντων (Chaintreau, 2007).

Το εικονικό χρωματογράφημα κατά μήκος του πρώτου άξονα (1D) (Εικόνα 10, αριστερά, σε κόκκινο) δείχνει τι θα παρατηρούνταν με έναν μονοδιάστατο GC. Καθώς κομμάτια αυτού του εικονικού χρωματογραφήματος επαναλαμβάνονται περιοδικά στη δεύτερη στήλη μετά από κάθε ρύθμιση του διαμορφωτή (modulator), προκύπτει μια σειρά σύντομων χρωματογραφημάτων (Εικόνα 10, αριστερά, μπλε γραμμές). Εάν το πλάτος της κορυφής στην πρώτη διάσταση υπερβαίνει την περίοδο ρύθμισης, η αντίστοιχη κορυφή μπορεί να εμφανιστεί σε διάφορες ρυθμίσεις. Συνεπώς, οι κορυφές που ανήκουν στην ίδια ένωση ομαδοποιούνται (πράσινα κύκλοι) και τα χρωματογραφήματα αναπαρίστανται συνήθως σε δισδιάστατα διαγράμματα ως "contour plots" (Εικόνα 10, δεξιά), όπου η ένταση της κορυφής κωδικοποιείται με κατάλληλα χρώματα εντός μιας κηλίδας και στη συνέχεια ολοκληρώνεται χρησιμοποιώντας ειδικό λογισμικό (Chaintreau, 2007).

Ως "contour plots" ορίζεται μια γραφική τεχνική αναπαράστασης μιας τρισδιάστατης επιφάνειας, όπου δεδομένης μιας τιμής για το z, σχεδιάζονται γραμμές για σύνδεση των συντεταγμένων (x,y), όπου εμφανίζεται αυτή η τιμή z (NIST, n.d).



Εικόνα 9. Χρωματογράφημα από οίνο μετά από ανάλυση SPME-GC x GC-TOF-MS.



Εικόνα 10. Αρχή των τρισδιάστατων και δισδιάστατων αναπαραστάσεων των χρωματογραφημάτων GC x GC. Πηγή εικόνας: (Chaintreau, 2007).

Οι χρόνοι παραμονής των αναλυτών στην πρώτη φάση του διαχωρισμού είναι συνεπείς ή σταθεροί. Οι χρόνοι παραμονής αναφέρονται στο χρονικό διάστημα που ο κάθε αναλυτής κάνει για να διασχίσει τη στήλη χρωματογραφίας. Η σταθερότητα αυτών των χρόνων είναι σημαντική διότι επιτρέπει την οπτική αντιστοίχιση των αναλυτών από την πρώτη διάσταση (διαχωρισμός GC) με αυτούς της δεύτερης διάστασης (διαχωρισμός GC x GC) (Humston-Fulmer & Binkley, 2020).

Κάποιες ενώσεις που έχουν παρόμοιες τιμές δείκτη παραμονής για τον πρώτο διαχωρισμό, μπορούν να διαχωριστούν στον δεύτερο διαχωρισμό. Αναλυτές που είναι κατακόρυφα ευθυγραμμισμένοι στο διάγραμμα κυματοειδούς σχήματος δηλώνουν ότι εμφανίζονται στον ίδιο χρόνο στην πρώτη διάσταση και αποτελούν παραδείγματα συνύπαρξης στον διαχωρισμό GC που έχουν επωφεληθεί από αυτήν την αύξηση της χωρητικότητας των κορυφών (Humston-Fulmer & Binkley, 2020).

ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ήταν η αποτίμηση των επιπέδων ομάδων φαινολικών ενώσεων, ολικών ελεύθερων σουλφυδρυλομάδων, της αντιοξειδωτικής δράσης (μέθοδοι Folin-Ciocalteu και FRAP), δέσμευσης ριζών υδροξυλίου, αντιφλεγμονώδους δράσης και επιπέδων πτητικών συστατικών λευκού οίνου Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα και σύγκριση με οίνους ΠΟΠ Ρομπόλα Κεφαλληνίας και Μαλαγουζιά.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

6.1 ΥΛΙΚΑ

Όργανα και συσκευές

Το φασματοφωτόμετρο UV/VIS ήταν της εταιρείας Shimadzu UV-1280 (Duisburg, F.R Germany) με κυψελίδες χαλαζία 1 cm ή γυάλινες κυψελίδες 1 mm, 2 mm και 1 cm.

GC Agilent 8890 N (Agilent Technologies Santa Clara, CA) συνδεδεμένο με ένα φασματόμετρο μάζας χρόνου πτήσης LECO Pegasus BT (TOF-MS) (Leco Corporation, St. Joseph, MI, USA) εξοπλισμένο με αυτόματο δειγματολήπτη LECO L-PAL 3 (Leco Corporation, St. Joseph, MI, USA).

Η στήλη σε πρώτη διάσταση (1D) ήταν η Stabilwax 30m×0,25 mm, πάχος υμενίου στατικής φάσης 0,25 μm (Restek Cooperation, Bellefonte, PA) και Mega-1 HT Fast 1,19m×0,10 mm, πάχος υμενίου στατικής φάσης 0,10 μm (Mega, Legnano (MI), Italy) στήλη σε δεύτερη διάσταση (2D).

Η ίνα SPME StableFlex Divinylbenzene/Carboxen/PDMS ήταν επίσης από Sigma-Aldrich (USA) με μέγεθος πόρων 50/30 μm .

Το πεχάμετρο ήταν της εταιρείας Consort C831(Turnhout, Belgium) και το ηλεκτρόδιο της εταιρείας Hamilton tiptrode.

Ο αναλυτικός ζυγός της εταιρείας KERN 770, τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων 120 g με απόκλιση $d=0.1\text{mg}$ (Belingen, Germany), η φυγόκεντρος centromix- Selecta Mod540 (Poland), το υδατόλουτρο Memmert (Schwabach, Germany), η συσκευή ηπερήχων καθαρισμού Ultrasonic Trade Raypa (Barcelona, Spain), Vortex genie-2 της εταιρείας Scientific Industries (New York, USA), το πυριαντήριο της εταιρείας Memmert (Germany) και ο μαγνητικός αναδευτήρας της εταιρείας IKA C-MAG HS 7 (Deutschland, Germany).

Το αραιόμετρο σε % vol – εύρος ειδικού βάρους: 0-30 και το αραιόμετρο με εύρος ειδικού βάρους: 0,950-1,000 ήταν από Glaswarenfabrik Karl Hecht (Sondheim, Germany). Οι αυτόματες πιπέτες των 2-20 μL και 20-200 μL από Gilson (France) και η αυτόματη πιπέτα των 100-1000 μL από Orange Scientific (Belgium).

Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια Folin-Ciocalteu, 2,2 διφαινυλ-1-πικρυλιδραζύλιο (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl ή DPPH), κιτρικό οξύ και κατεχίνη ήταν από Sigma Chemicals (St. Luis, USA), p-διμεθυλαμινοκινναμaldeΐδη (Dimethylaminocinnamaldehyde ή DMACA) και πυροθειώδες νάτριο από Aldrich Chemical (Milwaukee, USA), ανηγμένη γλουταθειόνη και 5,5'-διθειοδις2-νιτροβενζοϊκό οξύ (5,5'-Dithiobis-(2-nitrobenzoic acid) ή DTNB) από Sigma (Steinheim, Germany).

Χλωριούχος σίδηρος 97 % w/w, υδροχλωρικό οξύ ≥ 37 % w/w, φωσφορικό οξύ ≥ 85 % w/w, ιωδιούχο κάλιο $\geq 99,5\%$ w/w, 1,10- φαιναθρολίνη, λινελαϊκό οξύ $> 99\%$ w/w, λιποξυγενάση από γλυκίνη (σόγια) -λυοφιλιωμένη σκόνη > 50000 units /mg ήταν από Sigma-Aldrich (St. Luis, USA) και 4-μεθυλο-2-πεντανόλη (4-methyl-2-pentanol) από Sigma-Aldrich (Burlington, USA).

Πενταένυδρος θειικός χαλκός, φαινολοφθαλεΐνη, μπλε βρωμοθυμόλης ήταν από Ferak (Berlin, Germany) και καυστικό νάτριο και καυστικό κάλιο από Mallinckrodt (Dublin, Ireland). Ακόμη, φορμαλδεΐδη 37 % w/w από Lanch-ner (Neratovice, Czech Republic).

Τρυγικό οξύ, άνυδρο γαλλικό οξύ, άνυδρο καφεϊκό οξύ, άνυδρο ανθρακικό νάτριο, υπεροξείδιο του υδρογόνου 30 % w/w, βορικό οξύ 99,8 % w/w, απόλυτη μεθανόλη, τρις-ένυδρο όξινο φωσφορικό κάλιο, χλωριούχο 2,3,5-τριφαινυλοτετραζόλιο (2,4,6-Tri(2-pyridyl)-s-triazine ή TPTZ) από Merck (New Jersey, USA).

Άμυλο από Riedel de Haen (North Carolina, USA), ακεταλδεΐδη $> 99,5$ % w/w και αμπούλα ιωδίου 0,05 mol από Fixual Honeycell Fluka (North Carolina, USA). Θεικό οξύ 95 % - 97 % w/w και αιθανόλη ≥ 98 % w/w από Panreac AppliChem (Barcelona, Spain). Δισόξινο φωσφορικό κάλιο από AnalaR, επταένυδρος θειικός σίδηρος από Polskie Odczynniki Chemiczne (Gliwice Poland) και μολυβδαινικό νάτριο 98% w/w από Alfa Aesar (Massachusetts, USA). Ηλιανθίνη ήταν από Χημικά Ηπείρου και Κουβα (Ιωάννινα, Ελλάδα).

6.2 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΟΙΝΟΥ

Τα δείγματα λευκών οίνων που αναλύθηκαν είναι μετά την εμφιάλωση και είναι τα παρακάτω.

Οίνος Ντεμπίνα

1. Οίνος Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα, εσοδείας 2021 (Ντεμπίνα Ι, οινοποιείο Ζοίνος) (άνοιξη 2022)
2. Οίνος Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα, εσοδείας 2022 (Ντεμπίνα Ι, οινοποιείο Ζοίνος) (άνοιξη 2023).
3. Οίνος Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα, εσοδείας 2021 (Ντεμπίνα ΙΙ, Κτήμα Γκλίναβος) (άνοιξη 2022).
4. Οίνος Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα, εσοδείας 2022 (Ντεμπίνα ΙΙ, Κτήμα Γκλίναβος) (άνοιξη 2023).

Οίνος Ρομπόλα

1. Οίνος ΠΟΠ Ρομπόλα Κεφαλληνίας, εσοδείας 2021 (Συνεταιρισμός παραγωγών Ρομπόλας Κεφαλονιάς) (άνοιξη-καλοκαίρι 2022)
2. Οίνος ΠΟΠ Ρομπόλα Κεφαλληνίας, εσοδείας 2022 (Συνεταιρισμός παραγωγών Ρομπόλας Κεφαλονιάς) (άνοιξη-καλοκαίρι 2023)

Οίνος Μαλαγουζιά

1. Οίνος Μαλαγουζιά εσοδείας 2021 (κτήμα Γκλίναβος) (άνοιξη-καλοκαίρι 2022)
2. Οίνος Μαλαγουζιά εσοδείας 2022 (κτήμα Γκλίναβος) (άνοιξη-καλοκαίρι 2023)

6.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΟΙΝΟΥ

6.3.1 ΣΥΣΤΑΣΗ ΟΙΝΟΥ

Στον οίνο πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις βασικής σύστασης, φαινολικών ενώσεων, αντιοξειδωτικής δράσης, βιοδράσεων και αντιφλεγμονώδους δράσης. Συγκεκριμένα, από τη βασική σύσταση έγινε προσδιορισμός αλκοόλης, αναγόντων σακχάρων, στερεού υπολείμματος, τέφρας και αλκαλικότητα τέφρας, οξύτητας (ολικής και πτητικής οξύτητας) και αποτίμηση του χρώματος. Ακόμη, έγινε προσδιορισμός αντιοξειδωτικών ενώσεων και συγκεκριμένα ολικού, ελεύθερου και διόρθωση ελεύθερου θειώδη ανυδρίτη, δείκτη φαινολικών, φαινολικών ενώσεων (ο-διφαινόλες, υδροξυκινναμωμικά οξέα, φλαβανόλες, ταννίνες) και ολικών ελεύθερων σουλφυδρυλομάδων.

Η αντιοξειδωτική δράση αποτιμήθηκε με τις μεθόδους Folin-Ciocalteu και FRAP. Τέλος, οι βιοδράσεις οίνου αποτιμήθηκαν με τον προσδιορισμό εκκαθάρισης ριζών υδροξυλίου και αντιφλεγμονώδους δράσης.

Στις αναλύσεις σύστασης οίνου, σε κάποιες μεθόδους χρησιμοποιήθηκε μοντέλο οίνου και αποτελούνταν από 12 % αιθανόλη και 5 g/L τρυγικό οξύ διαλυμένα σε νερό, με το pH να ρυθμίστηκε στο 3,5 χρησιμοποιώντας 1N υδροξείδιο του νατρίου.

6.3.1.1 ΒΑΣΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Αλκοόλη

Σε εσμυρισμένη σφαιρική φιάλη φέρονται 200 mL οίνου, 10 mL 2 M υδροξείδιο του ασβεστίου και 3-4 πέτρες βρασμού. Το διάλυμα υποβάλλεται σε απλή απόσταξη και συλλέγονται 150 mL αποστάγματος. Γίνεται συμπλήρωση με απιονισμένο νερό μέχρι τα 200 mL. Μετράται ο αλκοολικός βαθμός με τη βοήθεια αλκοολόμετρου (διόρθωση στους 20 ° C εάν χρειάζεται) (OIV, 2021a).

Ανάγοντα σάκχαρα

Σε εσμυρισμένη κωνική φιάλη προστίθενται 25 mL δείγματος, 25 mL αλκαλικού διαλύματος χαλκού και 3-4 πέτρες βρασμού. Παράλληλα, παρασκευάζεται τυφλό που έχει απιονισμένο νερό στη θέση του δείγματος. Στη συνέχεια οι φιάλες προσαρμόζονται σε κάθετο ψυκτήρα και ακολουθεί βρασμός για 10 min. Μετά το βρασμό, η κάθε φιάλη ψύχεται και ακολουθεί προσθήκη 10 mL διαλύματος 30 % w/v ιωδιούχο κάλιο και 25 mL διαλύματος 25 % v/v H₂SO₄. Γίνεται ογκομέτρηση με διάλυμα 0,1 N θειοθειικό νάτριο και 1 % w/v δείκτη άμυλο, μέχρι το χρώμα να γίνει γαλακτώδες.

Για την επεξεργασία αποτελεσμάτων, υπολογίζεται η διαφορά τυφλού με το δείγμα, γίνεται αντιστοιχία της διαφοράς αυτής σε mL του διαλύματος 0,1 N θειοθειικού νατρίου και της περιεκτικότητας των αναγόντων σακχάρων σε mg. Αυτή η ποσότητα

αντιστοιχεί στην αρχική ποσότητα δείγματος και έπειτα γίνεται αντιστοιχία σε g/L (OIV, 2021b).

Ολική Οξύτητα

Σε κωνική φιάλη φέρονται 10 mL οίνου (πραγματοποιείται έντονη ανάδευση για απομάκρυνση διοξειδίου του άνθρακα), 30 mL απιονισμένο νερό και 1 mL δείκτη μπλε της βρωμοθυμόλης. Γίνεται ογκομέτρηση του διαλύματος με 0,1 N NaOH, μέχρι το χρώμα να γίνει κυανοπράσινο (x mL NaOH 0,1 N).

Για τον υπολογισμό της ολικής οξύτητας : Ολική οξύτητα, g/L ως τρυγικό οξύ = $(x * 7,5 * 100) / 1000$ (OIV, 2021c).

Πτητική Οξύτητα

Σε σφαιρική φιάλη φέρονται 20 mL οίνου, 0,5 g στερεού τρυγικού οξέος και 3-4 πέτρες βρασμού και ακολουθεί απόσταξη μεθ'υδρατμών. Συλλέγονται 250 mL αποστάγματος. Στη συνέχεια, το διάλυμα μεταφέρεται στην κωνική Α και γίνεται ογκομέτρηση με 0,1 N NaOH με δείκτη φαινολοφθαλεΐνη, μέχρι το χρώμα του διαλύματος να γίνει ελαφρύ ροζ (a mL 0,1 N NaOH) (OIV, 2021c).

Στη συνέχεια, γίνεται διόρθωση της οξύτητας, μετά την ογκομέτρηση, στην κωνική Α προστίθενται 5 σταγόνες διαλύματος 1 % w/v δείκτη άμυλο και μια σταγόνα διαλύματος 25 % v/v H₂SO₄ και γίνεται ογκομέτρηση με 0,01 N I₂, μέχρι το διάλυμα να γίνει κυανό (b mL). Πτητική οξύτητα, g/L ως οξικό οξύ = $[a - (b / 10)] * 0,3$ (OIV, 2021b).

Στερεό υπόλειμμα

Σε προζυγισμένη μεσαίου μεγέθους κάψα, προστίθενται 20 mL οίνου και η κάψα τοποθετείται σε υδατόλουτρο στους 100 ° C για 1,5 ώρα μέχρι να εξατμιστεί ο οίνος. Έπειτα, η κάψα τοποθετείται σε ξηραντήρα μέχρι να κρυώσει και τέλος ζυγίζεται για να υπολογιστεί το στερεό υπόλειμμα.

Από τη διαφορά βάρους της τελικής και της κενής κάψας (διαφορά = x σε g) υπολογίζεται το στερεό υπόλειμμα. Στερεό υπόλειμμα, g/L = $50 * x$ (OIV, 2021d).

Τέφρα

Σε προζυγισμένο χωνευτήριο φέρονται 20 mL οίνου. Ακολουθεί εξάτμιση σε υδατόλουτρο 100 ° C (εξάτμιση υγρού). Το χωνευτήριο τοποθετείται σε ηλεκτρικό φούρνο στους 525 ± 25 ° C για 15 λεπτά. Στη συνέχεια, το χωνευτήριο απομακρύνεται από το φούρνο και προστίθενται 5 mL απιονισμένου νερού και

γίνεται εξάτμιση σε υδατόλουτρο. Το χωνευτήριο τοποθετείται ξανά στο φούρνο για 10 λεπτά (εάν δεν επιτευχθεί πλήρης καύση του άνθρακα, η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται). Το χωνευτήριο με την τέφρα τοποθετείται σε ξηραντήρα, έρχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα ζυγίζεται.

Από τη διαφορά βάρους τελικού χωνευτηρίου με το κενό χωνευτήριο (διαφορά = x σε g) υπολογίζεται η τέφρα. Τέφρα, g/L = 50 * x (OIV, 2021e).

Αλκαλικότητα τέφρας

Στο χωνευτήριο που περιέχει την τέφρα, προστίθενται 10 mL 0,1 N H₂SO₄ και το χωνευτήριο μεταφέρεται σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 100 ° C για 15 λεπτά. Γίνεται διήθηση και τέλος ογκομέτρηση με 0,1 N NaOH και δείκτη ηλιανθίνης μέχρι το διάλυμα να γίνει πορτοκαλί (n mL).

Αλκαλικότητα, g/L ως ανθρακικό κάλιο (K₂CO₃) = 0,345 * (10 – n) (OIV, 2021e).

Χρωματικά χαρακτηριστικά οίνου

Η εκτίμηση του χρώματος των λευκών οίνων αποτιμήθηκε με μέτρηση της απορρόφησης στα 420 nm με γυάλινη κυψελίδα 1 cm. Το όργανο μηδενίζεται με απιονισμένο νερό.

Ένταση χρώματος = A_{420nm} (OIV, 2021g).

6.3.1.2 ANTIOΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΟΙΝΟΥ

Ολικός θειώδης ανυδρίτης

Σε κωνική φιάλη φέρονται 12,5 mL δείγματος οίνου (U mL) και 12,5 mL διαλύματος 1 N KOH και το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία για 15 min. Έπειτα, προστίθενται 5 mL διαλύματος 25 % v/v H₂SO₄, 1 % w/v δείκτης άμυλο και ακολουθεί ογκομέτρηση με 0,01 N I₂ μέχρι το χρώμα του διαλύματος να γίνει κυανό (V mL) (OIV, 2021f).

Ελεύθερος θειώδης ανυδρίτης

Σε κωνική φιάλη προστίθενται 12,5 mL δείγματος οίνου (U mL) και 2,5 mL διαλύματος 25 % v/v H₂SO₄. Ακολουθεί ογκομέτρηση με 0,01 N I₂ και 1 mL 1 % w/v δείκτη άμυλο, μέχρι το χρώμα του διαλύματος να γίνει κυανό (V mL) (OIV, 2021f).

Για τη διόρθωση του ελεύθερου θειώδη ανυδρίτη, σε εσμυρισμένη κωνική φιάλη φέρονται 25 mL δείγματος οίνου (U mL), 2 mL 1% w/v δείκτη άμυλο και 5 mL διαλύματος ακεταλδεΰδης 7 g/L. Η εσμυρισμένη κωνική φιάλη σφραγίζεται με πώμα και αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου για 30 min. Προστίθενται 1,2 mL διαλύματος

25 % v/v H₂SO₄ και γίνεται ογκομέτρηση με 0,01 N I₂ και 1 % w/v δείκτη άμυλο, μέχρι το χρώμα του διαλύματος γίνει κυανό (V mL) (OIV, 2021f).

Ο υπολογισμός του θειώδη ανυδρίτη γίνεται ως εξής: Θειώδης ανυδρίτης, mg/L = [V (mL που καταναλωθήκαν κατά την ογκομέτρηση) * N (κανονικότητα του διαλύματος 0,01 N I₂) * 32 * 1000] / U (mL δείγματος οίνου) = (V * 0,01 * 32 * 1000) / U => Θειώδης ανυδρίτης, mg/L = (320 * V) / U

Για τη διόρθωση της τιμής του ελεύθερου θειώδη ανυδρίτη, αφαιρείται η τιμή της διόρθωσης από την τιμή του ελεύθερου θειώδους ανυδρίτη.

Δείκτης φαινολικών

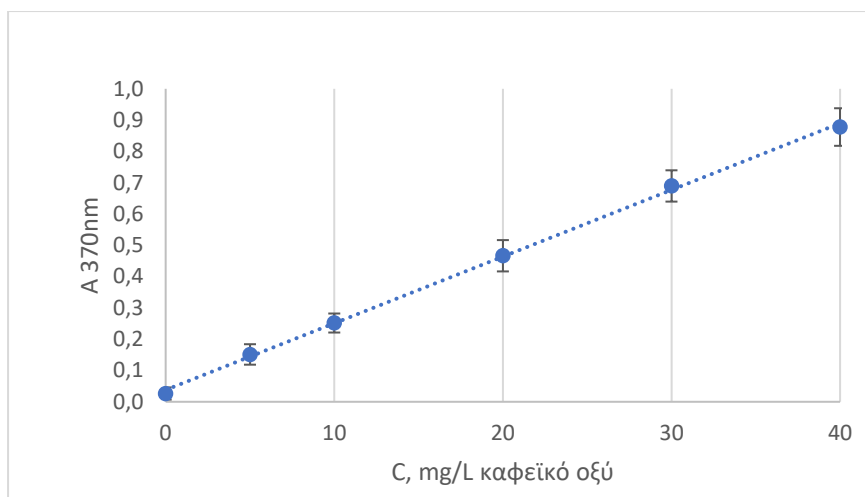
Για τον προσδιορισμό του δείκτη φαινολικών (TPI) χρησιμοποιήθηκε κατάλληλα αραιωμένου οίνου με απιονισμένο νερό (1/50). Μετρήθηκε η απορρόφηση στα 280 nm, με κυψελίδα χαλαζία του 1 cm και ο μηδενισμός του φασματοφωτόμετρου έγινε με απιονισμένο νερό.

Ο δείκτης φαινολικών υπολογίστηκε από τη σχέση : δείκτης φαινολικών = απορρόφηση * αραιώση του οίνου (Aleixandre-Tudo & Toit, 2019).

ο-διφαινόλες

Ο προσδιορισμός των ο-διφαινολών έγινε χρησιμοποιώντας διάλυμα μολυβδαινικού νατρίου (Rustoli, 2016). Η απορρόφηση στα 370 nm μετρήθηκε σε σχέση με ένα τυφλό που παρασκευάστηκε με διάλυμα διαλυτών αιθανόλης : νερού 50:50 στη θέση του διαλύματος 5 % w/v μολυβδαινικού νατρίου (διαλυμένο στο διάλυμα διαλυτών) και κρασί κατάλληλα αραιωμένο σε 12 % v/v αιθανόλη (1/10).

Μια καμπύλη βαθμονόμησης λήφθηκε χρησιμοποιώντας πρότυπα διαλύματα καφεϊκού οξέος 0-5-10-20-30-40 mg/L σε 12 % v/v αιθανόλη και προκύπτει τυπική εξίσωση : C, mg/L καφεϊκό οξύ = (A - 0,0378) / 0,0213, R² = 0,9991. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως καφεϊκό οξύ.

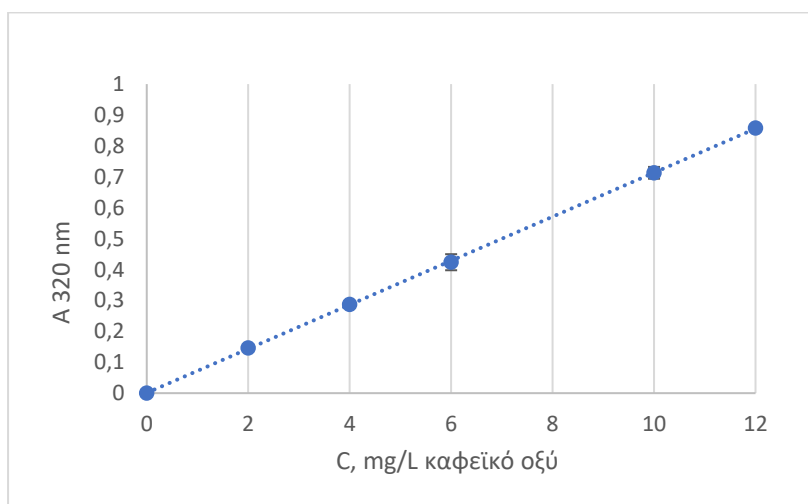


Εικόνα 11. Πρότυπη καμπύλη καφεϊκού οξέος σε 12 % v/v αιθανόλη (μέθοδος προσδιορισμού ο-διφαινολών).

Υδροξυκινναμωμικά οξέα

Τα υδροξυκινναμωμικά οξέα προσδιορίστηκαν λαμβάνοντας την απορρόφηση στα 320 nm. Χρησιμοποιήθηκαν δείγματα οίνου κατάλληλα αραιωμένα με 12 % v/v αιθανόλη (1/10) (Aleixandre-Tudo & Toit, 2019).

Μια καμπύλη βαθμονόμησης λήφθηκε χρησιμοποιώντας πρότυπα διαλύματα καφεϊκού οξέος 0-2-4-6-8-10-12 mg/L σε 12 % v/v αιθανόλη και προκύπτει τυπική εξίσωση: $C, \text{mg/L καφεϊκό οξύ} = (A - 0,001) / 0,0713$, $R^2 = 0,9999$. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως καφεϊκό οξύ.

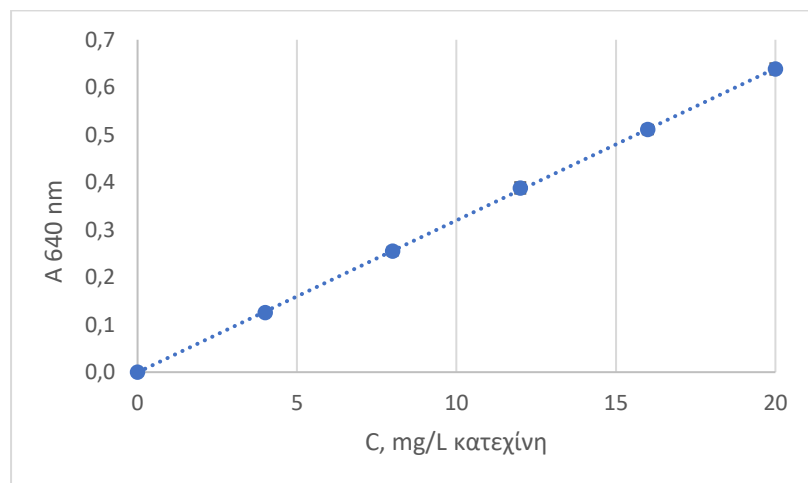


Εικόνα 12. Πρότυπη καμπύλη καφεϊκού οξέος σε 12 % v/v αιθανόλη (μέθοδος προσδιορισμού υδροξυκινναμωμικών οξέων).

Φλαβανόλες

Ο προσδιορισμός των φλαβανολών διεξήχθη χρησιμοποιώντας τη μέθοδο p-διμεθυλαμινοκιναμαλδεϋδης (DMACA) (Roussis et al., 2008). Η απορρόφηση στα 640 nm μετρήθηκε σε σχέση με ένα τυφλό που παρασκευάστηκε με 1 N HCl σε μεθανόλη στη θέση του διαλύματος DMACA (0,1 % σε 1 N υδροχλωρικό οξύ (HCl) σε μεθανόλη) και με οίνο κατάλληλα αραιωμένο σε μεθανόλη (1/10).

Μια καμπύλη βαθμονόμησης λήφθηκε χρησιμοποιώντας τυπικά διαλύματα κατεχίνης 0-4-8-12-16-20 mg/L και προκύπτει η τυπική εξίσωση: $C, \text{ mg/L κατεχίνη} = (A + 0,0004) / 0,032$, $R^2 = 0,9999$. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως κατεχίνη.



Εικόνα 13. Πρότυπη καμπύλη κατεχίνης σε 12 % v/v αιθανόλη (μέθοδος προσδιορισμού φλαβανολών).

Ταννίνες

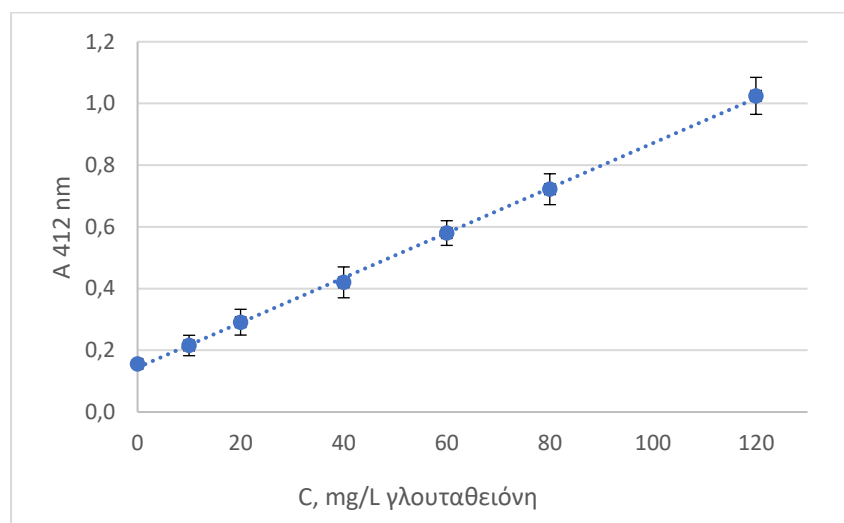
Σε μεγάλους δοκιμαστικούς σωλήνες φέρθηκαν 4 mL κατάλληλα αραιωμένου οίνου με απιονισμένο νερό (1/2), 2 mL απιονισμένο νερό και 6 mL πυκνό HCl (12 N). Παράλληλα παρασκευάστηκε τυφλό, το οποίο μετά την προσθήκη των διαλυμάτων περιτυλίχθηκε με αλουμινόχαρτο και αφέθηκε στο σκοτάδι. Ωστόσο, το δείγμα θερμάνθηκε σε αμμόλουτρο στους 100 ° C για 30 min. Μετά το πέρας των 30 min, το δείγμα περιτυλίχθηκε και αυτό με αλουμινόχαρτο και ακολούθησε ψύξη με τρεχούμενο νερό. Στη συνέχεια, σε τυφλό και δείγμα προστέθηκαν 1 mL αιθανόλης και μετρήθηκε η απορρόφηση τυφλού και δείγματος στα 550 nm με γυάλινη κυψελίδα 1 cm. Ο μηδενισμός του οργάνου έγινε με απιονισμένο νερό (Wilhelmy, 2021).

Η συγκέντρωση ταννινών υπολογίστηκε από την πρότυπη εξίσωση: $C, \text{ g/L ταννίνες} = 0,3866 * \Delta A$, όπου ΔA η διαφορά απορροφήσεων του δείγματος και του τυφλού.

Ολικές ελεύθερες σουλφυδρυλομάδες

Ο προσδιορισμός των ολικών ελεύθερων σουλφυδρυλομάδων (TFS) έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο Ellman (Kontogeorgos & Roussis, 2014). Η απορρόφηση στα 412 nm λήφθηκε σε σχέση με ένα τυφλό που παρασκευάστηκε με ρυθμιστικό φωσφορικών όξινο φωσφορικό κάλιο/ δισόξινο φωσφορικό κάλιο (K_2HPO_4/KH_2PO_4), pH 7,4 στη θέση του διαλύματος 5,5'-διθειο-δισ-2-νιτροβενζοϊκό οξύ (DTNB) 1 mM διαλυμένο στο ίδιο ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών) και οίνο κατάλληλα αραιωμένο σε μοντέλο οίνου (1/10).

Μια καμπύλη βαθμονόμησης λήφθηκε χρησιμοποιώντας τυπικά διαλύματα γλουταθειόνης 0-10-20-40-60-80-120 mg/L και προκύπτει τυπική εξίσωση : $C, \text{mg/L γλουταθειόνη} = (A - 0,1443) / 0,0073$, $R^2 = 0,9992$. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως γλουταθειόνη.



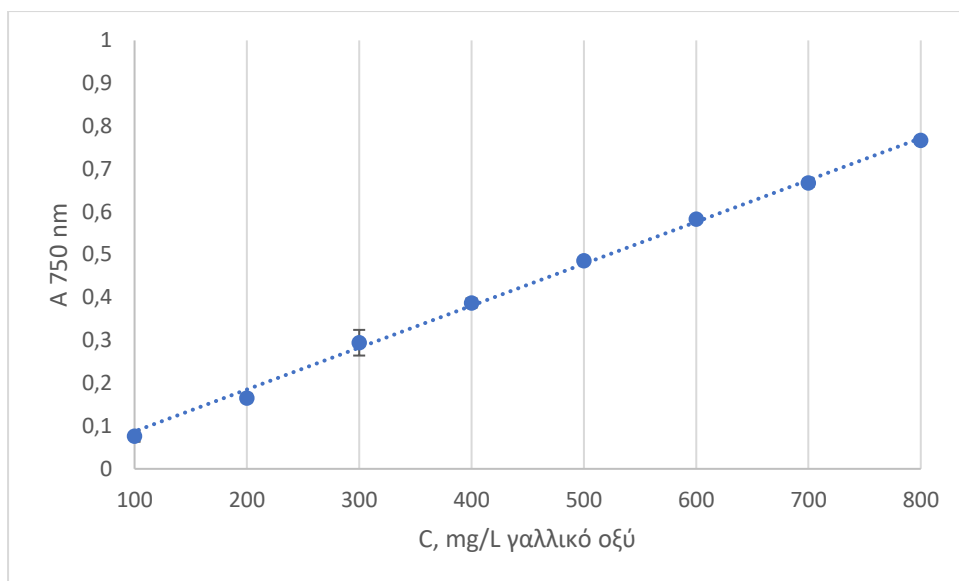
Εικόνα 14. Πρότυπη καμπύλη γλουταθειόνης σε μοντέλο οίνου (μέθοδος προσδιορισμού ολικών ελεύθερων σουλφυδρυλομάδων).

Αντιοξειδωτικές δράσεις και βιοδράσεις οίνου

Μέθοδος Folin- Ciocalteu

Για την μέθοδο Folin- Ciocalteu (Prior et al., 2005), σε δοκιμαστικό σωλήνα προστέθηκαν 3,950 μL απιονισμένο νερό, 50 μL δείγματος (οίνος κατάλληλα αραιωμένος με απιονισμένο νερό 1/2) και 250 μL αντιδραστηρίου Folin- Ciocalteu. Έγινε ανάδευση του μίγματος και αναμονή για 1 min και προστέθηκαν 750 μL διαλύματος 20 % w/v Na_2CO_3 και έπειτα ανάδευση. Το μίγμα επώαστηκε στο σκοτάδι για 2 ώρες και η απορρόφηση στα 750 nm λήφθηκε σε σχέση με ένα τυφλό που παρασκευάστηκε με 12 % αιθανόλη στη θέση του δείγματος οίνου.

Μια καμπύλη βαθμονόμησης λήφθηκε χρησιμοποιώντας πρότυπα διαλύματα γαλλικού οξέος 200-300-400-500-600-700-800 mg/L και προκύπτει η τυπική εξίσωση: $C, \text{mg/L γαλλικό οξύ} = (A + 0,0104) / 0,001$, $R^2 = 0,9983$. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως γαλλικό οξύ.

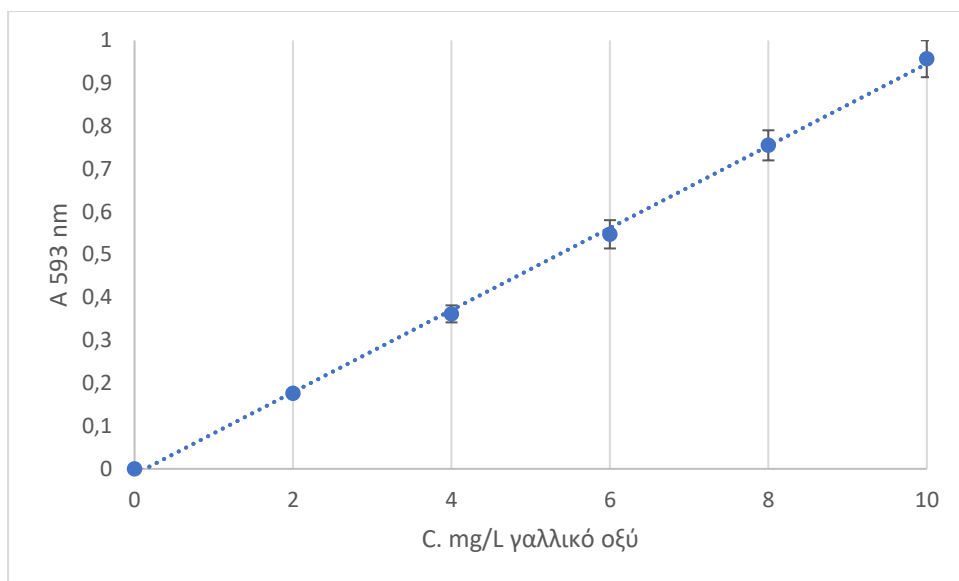


Εικόνα 15. Πρότυπη καμπύλη γαλλικού οξέος σε 12 % v/v αιθανόλη (μέθοδος Folin-Ciocalteu).

Μέθοδος FRAP

Για την μέθοδο FRAP (Pulido et al., 2000), το αντιδραστήριο FRAP αποτελούνταν από 1 mL διαλύματος χλωριούχο 2,3,5-τριφαινυλοτετραζόλιο (TPTZ) (9 mM διαλυμένο σε 40 mmol/L HCl), 1 mL χλωριούχου σιδήρου διάλυμα (20 mM διαλυμένο σε 40 mmol/L HCl) και 10 mL ρυθμιστικού διαλύματος οξικού οξέος 300 mM, pH 3,6. Εν συντομία, 1,5 mL αντιδραστηρίου FRAP και 0,25 mL κατάλληλα αραιωμένου δείγματος σε μοντέλο οίνου (1/30) αναμίχθηκαν και αφέθηκαν στους 37° C σε υδατόλουτρο για 10 λεπτά. Η απορρόφηση μετρήθηκε στα 593 nm σε σχέση με ένα τυφλό που παρασκευάστηκε με 0,25 mL μοντέλο οίνου.

Μια καμπύλη βαθμονόμησης λήφθηκε χρησιμοποιώντας πρότυπα διαλύματα γαλλικού οξέος 0-2-4-6-8-10 mg/L και προκύπτει η τυπική εξίσωση: $C, \text{mg/L γαλλικό οξύ} = (A + 0,0128) / 0,0958$, $R^2 = 0,9991$. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως γαλλικό οξύ.

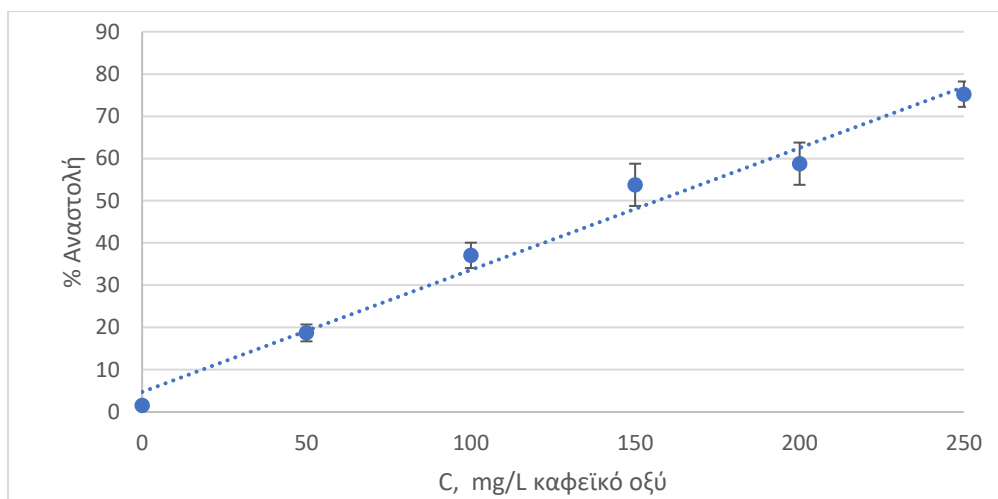


Εικόνα 16. Πρότυπη καμπύλη γαλλικού οξέος σε μοντέλο οίνου (μέθοδος FRAP).

Εκκαθάριση ριζών υδροξυλίου

Η εκκαθάριση ριζών υδροξυλίου (SHR) προσδιορίστηκε με τη μέθοδο φαινανθρολίνης (Zhang et al., 2013). Σε eppendorf των 2,5 mL φέρθηκαν 0,25 mL 2 mM 1,10-φαινανθρολίνης, 0,5 mL ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών 0,15 M ($\text{K}_2\text{HPO}_4 \times 3 \text{ H}_2\text{O} / \text{KH}_2\text{PO}_4$, pH = 7,4), 0,25 mL δείγματος, pH = 7,4), 0,25 mL δείγματος, 0,25 mL από 0,75 mM επτα-ένυδρος θειικός σίδηρος ($\text{FeSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$) και 0,25 mL από 100 mg/L υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) και αναμίχθηκαν. Η ίδια διαδικασία όπως παραπάνω πραγματοποιήθηκε και για δείγματα τυφλού, control και δείγματος οίνου (καταλλήλως αραιωμένα σε μοντέλο οίνου 1/2). Το control περιείχε μοντέλο οίνου στη θέση του δείγματος και το τυφλό είχε απιονισμένο νερό αντί για H_2O_2 . Και τα δύο αναμίχθηκαν και αφέθηκαν στους 37 ° C σε υδατόλουτρο για 1 ώρα. Οι απορροφήσεις μετρήθηκαν στα 536 nm χρησιμοποιώντας απιονισμένο νερό για μηδενισμό του οργάνου.

Μια καμπύλη βαθμονόμησης λήφθηκε χρησιμοποιώντας πρότυπα διαλύματα καφεϊκού οξέος 0-50-100-150-200-250 mg/L και προκύπτει τυπική εξίσωση : $C, \text{ mg/L καφεϊκό οξύ} = (A - 4,7459) / 0,2888$, $R^2 = 0,9807$. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως καφεϊκό οξύ.

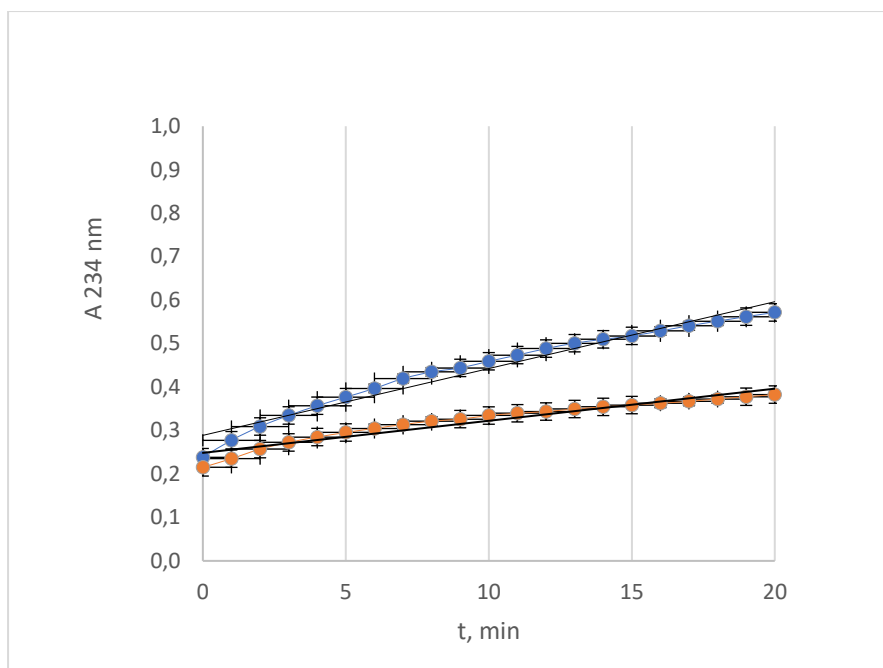


Εικόνα 17. Πρότυπη καμπύλη καφεϊκού οξέος σε μοντέλο οίνου (μέθοδος εκκαθάρισης ριζών υδροξυλίου).

Αντιφλεγμονώδης δράση

Η αντιφλεγμονώδης δράση αξιολογήθηκε με τον προσδιορισμό αναστολής της λιποξυγενάσης (Xanthopoulou et al., 2010). Το μίγμα επώασης παρασκευάστηκε με συνδυασμό 0,1 mL διαλύματος δείγματος αραιωμένο σε οίνο μοντέλου (1/15), 0,9 mL ρυθμιστικού διαλύματος βορικού οξέος 0,2 M, pH 9,0 με 0,1 mL του διαλύματος ενζύμου LOX (200 U/mL) (διαλυμένο στο ίδιο σε ρυθμιστικό διάλυμα βορικού οξέος). Μετά από επώαση 5 λεπτών σε θερμοκρασία δωματίου στο σκοτάδι, η αντίδραση ξεκίνησε με την εισαγωγή 0,1 mL διαλύματος λινελαϊκού οξέος (4,18 mM σε αιθανόλη). Το control, αντί για δείγμα περιείχε μοντέλο οίνου και το τυφλό έχει αιθανόλη αντί για λινελαϊκό οξύ. Ο μετασχηματισμός του λινελαϊκού οξέος σε 13-υδροϋπεροξυλινελαϊκό οξύ παρακολουθήθηκε στα 234 nm σε θερμοκρασία δωματίου και αυτά τα δεδομένα συγκρίθηκαν με το σχετικό πρότυπο διάλυμα χωρίς εκχυλίσματα.

Το ποσοστό της αντιφλεγμονώδους δράσης υπολογίστηκε στο χρόνο $t=20$ λεπτά από τη σχέση: $[(A_{\text{control}} - A_{\text{δείγματος}}) / (A_{\text{control}})] * 100$, όπου A ήταν η απορρόφηση με χρήση δείγματος control ή οίνου σε χρόνο 20 λεπτά



Εικόνα 18. Τυπικό διάγραμμα αντιφλεγμονώδους δράσης. Η μπλε γραμμή αναφέρεται στο control, η πορτοκαλί γραμμή αναφέρεται στο δείγμα.

6.3.2 ΗΜΙΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΟΪΝΟΥ

Μικροεκχύλιση Στερεάς Φάσης με Δισδιάστατη Αέρια Χρωματογραφία Μάζας Χρόνου Πτήσης (SPME-GC x GC- TOF-MS)

Σε σκουρόχρωμο φιαλίδιο των 4 mL με βιδωτό πώμα με septum από Teflon προστέθηκαν 980 μ L οίνου με 15 μ L από το διάλυμα εσωτερικού προτύπου 2 4-μεθυλο-2-πεντανόλης (διαλυμένο σε απιονισμένο νερό) (τελική συγκέντρωση 30 mg/L). Τα δείγματα παραμένουν για 5 min υπό μαγνητική ανάδευση στους 40 °C και έπειτα εισάγεται η σύριγγα και η ίνα απελευθερώνεται περίπου στο μέσο του υπερκείμενου χώρου. Γίνεται εκχύλιση υπό ανάδευση στους 40 °C για 20 min. Η ίνα που χρησιμοποιήθηκε είναι DVB/CAR/PDMS. Μετά την εκχύλιση η ίνα εισάγεται στον εισαγωγέα στους 250 °C σε splitless mode και παραμένει για 15 min, για εκρόφηση και καθαρισμό.

Ως αέριο χρησιμοποιήθηκε το ήλιο (He) σε ροή 1,2 ml/min. Ο φούρνος ήταν εξοπλισμένος με δυο στήλες, στήλη Stabilwax 30m×0,25 mm, πάχος φιλμ 0,25 μ m σε πρώτη διάσταση (1D) και στήλη Mega-1 HT Fast 1,19m×0,10 mm, πάχος φιλμ 0,10 μ m στη δεύτερη διάσταση (2D). Η θερμοκρασία του φούρνου διατηρήθηκε για 2 λεπτά στους 40 °C, αυξήθηκε με ρυθμό 4 °C/min στους 160 °C και αυξήθηκε με ρυθμό 6 °C/min στους 250 °C διατηρήθηκε για 5 λεπτά, και στη συνέχεια επέστρεψε στις αρχικές συνθήκες. Η δεύτερη στήλη ορίστηκε να έχει θερμοκρασιακό πρόγραμμα 5 °C πάνω από την πρώτη στήλη, όπως και ο διαμορφωτής (modulator) ορίστηκε 15 °C πάνω από τη δεύτερη στήλη. Ως περίοδος δράσης του διαμορφωτή

(modulator period) ορίστηκαν τα 5 sec (1,5 sec hot και 1 sec cold). Όσον αφορά την μάζα, ορίστηκαν η θερμοκρασία πηγής ιόντων και γραμμή μεταφοράς (Transfer Line) στους 250 °C. Ο ιονισμός ηλεκτρονίων ορίστηκε στα 70 eV και τα θραύσματα στα 35-350 m/z με σάρωση 200 φάσμα/sec (spectra/sec) και χρόνος καθυστέρησης (acquisition delay) στα 360-408 sec.

Το πρόγραμμα επεξεργασίας που χρησιμοποιήθηκε ήταν το ChromaTOF (έκδοση 4,32) και ρυθμίστηκαν η αναλογία σήματος θορύβου (S/N)=100 και ελάχιστος αριθμός ολοκλήρωσης «minimum stick.count» ορίστηκε στο 3. Οι βιβλιοθήκες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι NIST_RI, REPLIB και MAINLIB και ρυθμίστηκε ελάχιστο «similarity» (ομοιότητα με τη βιβλιογραφία) το 800, δηλαδή οι ενώσεις που εμφανίστηκαν στα αποτελέσματα να έχουν similarity πάνω από 800. Από τα αποτελέσματα έχουν αφαιρεθεί σιλοξάνια, (Trimethylsilyl group ή TMS), “crown ethers”, αίθοξυ-αίθοξυ (ethoxyethoxy) (Suklje et al., 2018).

Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ημι-ποσοτικά σε mg/L σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση $C = [(εμβαδόν \text{ της κορυφής}) / (εμβαδόν \text{ του εσωτερικού προτύπου})] \times \text{συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου}$.

6.4 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Δείγματα

Τα δείγματα οίνων Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα που αναλύθηκαν ήταν μετά την εμφιάλωση από δυο διαφορετικά οινοποιεία (Ντεμπίνα I και II) σε δυο εσοδείες, 2021 και 2022. Επίσης, αναλύθηκαν οίνοι ΠΟΠ Ρομπόλα Κεφαλληνίας στις εσοδείες 2021 και 2022 και οίνοι Μαλαγουζιά από τη Ζίτσα στις εσοδείες 2021 και 2022.

Στατιστική ανάλυση

Η στατιστική ανάλυση διενεργήθηκε με το πρόγραμμα IBM SPSS Statistics 28. Τα αποτελέσματα που παρατίθενται παρακάτω στους πίνακες είναι ο μέσος όρος με τις τυπικές αποκλίσεις.

Για έλεγχο εάν οι διάμεσοι των μεταβλητών διαφέρουν στατιστικά σημαντικά χρησιμοποιήθηκε ο μη παραμετρικός έλεγχος Kruskal Wallis και pairwise συγκρίσεις ή Mann Whitney (Sheskin, 2011).

6.4.1 Στατιστική επεξεργασία για σύσταση οίνου

Όλα τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για βασική σύσταση, αντιοξειδωτικές ενώσεις, αντιοξειδωτική δράση και βιοδράσεις αναλύθηκαν εις τριπλούν. Οι μέσοι όροι χρησιμοποιήθηκαν στη στατιστική ανάλυση.

Η στατιστική ανάλυση που χρησιμοποιήθηκε ήταν η παρακάτω.

Για τη σύγκριση οίνων ποικιλίας Ντεμπίνα από δυο διαφορετικά οινοποιεία, δηλαδή οίνοι Ντεμπίνα Ι, εσοδείες 2021 και 2022 με οίνους Ντεμπίνα ΙΙ, εσοδείες 2021 και 2022, χρησιμοποιήθηκε το μη παραμετρικό τεστ Mann-Whitney U σε επίπεδο σημαντικότητας 0,1.

Για τη σύγκριση οίνων ποικιλίας Ντεμπίνα μεταξύ εσοδειών, δηλαδή οίνοι Ντεμπίνα Ι και ΙΙ, εσοδείας 2021 με οίνους Ντεμπίνα Ι και ΙΙ, εσοδείας 2022 χρησιμοποιήθηκε το μη παραμετρικό τεστ Mann-Whitney U σε επίπεδο σημαντικότητας 0,1.

Για τη σύγκριση οίνων ποικιλιών Ντεμπίνα, Ρομπόλα, Μαλαγουζιά χρησιμοποιήθηκε το μη παραμετρικό τεστ Kruskal Wallis και pairwise συγκρίσεις σε επίπεδο σημαντικότητας 0,1.

6.4.2 Στατιστική επεξεργασία πτητικών ενώσεων οίνου

Όλα τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν αναλύθηκαν εις διπλούν. Οι μέσοι όροι χρησιμοποιήθηκαν στη στατιστική ανάλυση.

Η στατιστική ανάλυση που χρησιμοποιήθηκε ήταν η παρακάτω.

Για τη σύγκριση οίνων ποικιλίας Ντεμπίνα από δυο διαφορετικά οινοποιεία, δηλαδή οίνοι Ντεμπίνα Ι, εσοδείες 2021 και 2022 με οίνους Ντεμπίνα ΙΙ, εσοδείες 2021 και 2022, χρησιμοποιήθηκε το μη παραμετρικό τεστ Mann-Whitney U σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05.

Για τη σύγκριση οίνων ποικιλίας Ντεμπίνα μεταξύ εσοδειών, δηλαδή οίνοι Ντεμπίνα Ι και ΙΙ, εσοδείας 2021 με οίνους Ντεμπίνα Ι και ΙΙ, εσοδείας 2022 χρησιμοποιήθηκε το μη παραμετρικό τεστ Mann-Whitney U σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05.

Για τη σύγκριση οίνων ποικιλιών Ντεμπίνα, Ρομπόλα, Μαλαγουζιά χρησιμοποιήθηκε το μη παραμετρικό τεστ Kruskal Wallis και pairwise συγκρίσεις σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

7.1 ΟΙΝΟΣ ΝΤΕΜΠΙΝΑ

7.1.1 ΒΑΣΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΟΙΝΟΥ ΝΤΕΜΠΙΝΑ

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης οίνων ποικιλίας Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα από δυο διαφορετικά οινοποιεία σε δυο εσοδείες, 2021 και 2022 όπου Ντεμπίνα Ι αντιστοιχούν δείγματα από οινοποιείο Ζοίνος και Ντεμπίνα ΙΙ αντιστοιχούν δείγματα από κτήμα Γκλίναβος.

Έγινε έλεγχος μεταξύ δυο παραμέτρων για τους οίνους Ντεμπίνα και συγκεκριμένα μεταξύ οινοποιείων από δυο εσοδείες και μεταξύ εσοδειών από διαφορετικά οινοποιεία σύμφωνα με το μη παραμετρικό τεστ Mann Whitney U ($p < 0,1$). Για τον έλεγχο μεταξύ οινοποιείων εξετάστηκαν οίνοι Ντεμπίνα Ι, εσοδείες 2021 και 2022 με οίνους Ντεμπίνα ΙΙ, εσοδείες 2021 και 2022. Για τον έλεγχο μεταξύ εσοδειών, εξετάστηκαν οίνοι Ντεμπίνα Ι και ΙΙ, εσοδείας 2021 με οίνους Ντεμπίνα Ι και ΙΙ, εσοδείας 2022.

Βασική σύσταση οίνων ποικιλίας Ντεμπίνα

Στον Πίνακα 9 παρουσιάζονται η βασική σύσταση και η απορρόφηση στα 420 nm οίνων ποικιλίας Ντεμπίνα.

Πίνακας 9. Βασική σύσταση και απορρόφηση στα 420 nm οίνων Ντεμπίνα.

	Ντεμπίνα Ι, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα Ι, εσοδεία 2022	Ντεμπίνα ΙΙ, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα ΙΙ, εσοδεία 2022
Αλκοόλη, % vol	12,0*	12,3	12,3	12,0
Ανάγοντα σάκχαρα, g/L	1,5	1,5	1,6	1,6
Στερεό υπόλειμμα, g/L	15,3	15,4	15,4	15,1
Τέφρα, g/L	2,1	2,1	2,0	2,5
Αλκαλικότητα τέφρας g/L σε K_2CO_3	2,1	2,1	2,1	2,2
Οξύτητα, g/L ως τρυγικό οξύ	6,1	6,2	6,1	6,2
Πτητική οξύτητα, g/L ως οξικό οξύ	0,6	0,6	0,6	0,6
Απορρόφηση στα 420 nm	0,078	0,071	0,067	0,065

*Οι τιμές που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από τρεις επαναλήψεις ($n=3$).

Έγινε έλεγχος μεταξύ δυο παραμέτρων για τους οίνους Ντεμπίνα και συγκεκριμένα μεταξύ οινοποιείων από δυο εσοδείες και μεταξύ εσοδειών από διαφορετικά οινοποιεία σύμφωνα με το μη παραμετρικό τεστ Mann Whitney U ($p < 0,1$). Δεν παρουσιάστηκαν στατιστικές διαφορές σε καμία από τις δυο παραμέτρους όσον αφορά την εξέταση της βασικής σύστασης των οίνων.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 9, οι τιμές της αλκοόλης, της οξύτητας και των αναγόντων σακχάρων συμπίπτουν στα πλαίσια των τιμών που έχουν τεθεί για ΠΟΠ οίνους Ντεμπίνα (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, nd). Ακόμη, η τέφρα και η αλκαλικότητα τέφρας είναι εντός των ορίων που αναφέρονται στη βιβλιογραφία σε λευκούς οίνους (Valaer, 1955).

7.1.2 ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΟΙΝΟΥ ΝΤΕΜΠΙΝΑ

Στον Πίνακα 10 παρουσιάζονται τα επίπεδα του θειώδη ανυδρίτη οίνων ποικιλίας Ντεμπίνα, όπου δεν παρουσιάστηκαν σημαντικές διαφορές σε σχέση με το θειώδη ανυδρίτη.

Πίνακας 10. Θειώδης ανυδρίτης οίνων ποικιλίας Ντεμπίνα.

	Ντεμπίνα I, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα I, εσοδεία 2022	Ντεμπίνα II, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα II, εσοδεία 2022
Ολικός θειώδης ανυδρίτης, mg/L	101,5	110,9	179,2	164,7
Ελεύθερος θειώδης ανυδρίτης, mg/L	27,6	30,2	62,5	60,5
Διορθωμένος ελεύθερος θειώδης ανυδρίτης, mg/L	19,9	22,2	44,6	40,5

*Οι τιμές που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από τρεις επαναλήψεις (n=3).

Έγινε έλεγχος μεταξύ δυο παραμέτρων για τους οίνους Ντεμπίνα, μεταξύ οινοποιείων από δυο εσοδείες και μεταξύ εσοδειών από διαφορετικά οινοποιεία σύμφωνα με το μη παραμετρικό τεστ Mann Whitney U ($p < 0,1$). Δεν παρουσιάστηκαν στατιστικές διαφορές σε καμία από τις δυο παραμέτρους όσον αφορά τα επίπεδα του θειώδη ανυδρίτη των οίνων.

Οι τιμές του θειώδη ανυδρίτη συμπίπτουν στα πλαίσια των τιμών που έχουν τεθεί για ΠΟΠ οίνους Ντεμπίνα (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, nd).

Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται ομάδες φαινολικών ενώσεων και οι ολικές ελεύθερες σουλφυδρυλομάδες οίνων ποικιλίας Ντεμπίνα.

Πίνακας 11. Δείκτης φαινολικών, ομάδες φαινολικών ενώσεων και ολικές ελεύθερες σουλφυδρυλομάδες οίνων ποικιλίας Ντεμπίνα.

	Ντεμπίνα I, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα I, εσοδεία 2022	Ντεμπίνα II, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα II, εσοδεία 2022
Δείκτης Φαινολικών	11,6*	11,1	12,0	11,2

Υδροξυκινναμωμικά οξέα, mg/L ως καφεϊκό οξύ	72,5	75,0	67,1	73,5
ο-δифαινόλες, mg/L ως καφεϊκό οξύ	190,0	178,7	180,2	187,7
φλαβανόλες, mg/L ως κατεχίνη	59,6	52,8	55,3	50,9
Τανίνες, g/L	0,13	0,13	0,13	0,14
Ολικές ελεύθερες σουλφυδριλομάδες, mg/L ως γλουταθειόνη	620,9	580,3	622,2	596,5

*Οι τιμές που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από τρεις επαναλήψεις (n=3).

Έγινε έλεγχος μεταξύ δυο παραμέτρων για τους οίνους Ντεμπίνα, μεταξύ οινοποιείων από δυο εσοδείες και μεταξύ εσοδειών από διαφορετικά οινοποιεία σύμφωνα με το μη παραμετρικό τεστ Mann Whitney U ($p < 0,1$). Δεν παρουσιάστηκαν στατιστικές διαφορές σε καμία από τις δυο παραμέτρους.

7.1.3 ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΚΑΙ ΒΙΟΔΡΑΣΕΙΣ ΟΙΝΟΥ ΝΤΕΜΠΙΝΑ

Στον Πίνακα 12, παρουσιάζεται η αντιοξειδωτική δράση οίνων ποικιλίας Ντεμπίνα, όπως προσδιορίστηκαν με τις μεθόδους Folin-Ciocalteu και FRAP. Οι οίνοι Ντεμπίνα παρουσίασαν αντιοξειδωτική δράση, χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των οινοποιείων.

Πίνακας 12. Αντιοξειδωτική δράση οίνων ποικιλίας Ντεμπίνα όπως προσδιορίστηκαν με τις μεθόδους Folin-Ciocalteu και FRAP.

	Ντεμπίνα εσοδεία 2021	Ντεμπίνα I, εσοδεία 2022	Ντεμπίνα II, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα II, εσοδεία 2022
Folin-Ciocalteu (mg/L ως γαλλικό οξύ)	376,0*	398,7	310,8	322,1
FRAP (mg/L ως γαλλικό οξύ)	157,1	124,5	157,1	129,6

*Οι τιμές που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από τρεις επαναλήψεις (n=3).

Έγινε έλεγχος μεταξύ δυο παραμέτρων για τους οίνους Ντεμπίνα, μεταξύ οινοποιείων από δυο εσοδείες και μεταξύ εσοδειών από διαφορετικά οινοποιεία σύμφωνα με το μη παραμετρικό τεστ Mann Whitney U ($p < 0,1$). Δεν παρουσιάστηκαν στατιστικές διαφορές σε καμία από τις δυο παραμέτρους όσον αφορά την αντιοξειδωτική δράση των οίνων.

Στον Πίνακα 13 παρουσιάζεται η ικανότητα δέσμευσης ριζών υδροξυλίου καθώς και η αντιφλεγμονώδης δράση οίνων ποικιλίας Ντεμπίνα. Ομοίως, τα αποτελέσματα δεν έδειξαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των οινοποιείων.

Πίνακας 13. Εκκαθάριση ριζών υδροξυλίου και αντιφλεγμονώδης δράση οίνων ποικιλίας Ντεμπίνα.

	Ντεμπίνα I, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα I, εσοδεία 2022	Ντεμπίνα II, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα II, εσοδεία 2022
Εκκαθάριση ριζών υδροξυλίου, mg/L ως καφεϊκό οξύ	333,0*	301,2	365,2	325,4
Αντιφλεγμονώδης δράση (% αναστολή)**	22,5	26,3	21,5	25,7

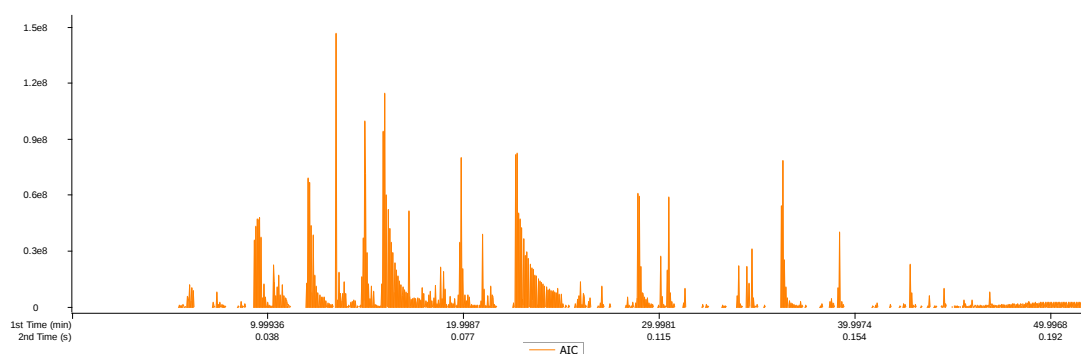
*Οι τιμές που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από τρεις επαναλήψεις (n=3).

**Στα δείγματα έγινε αραίωση 15 φορές.

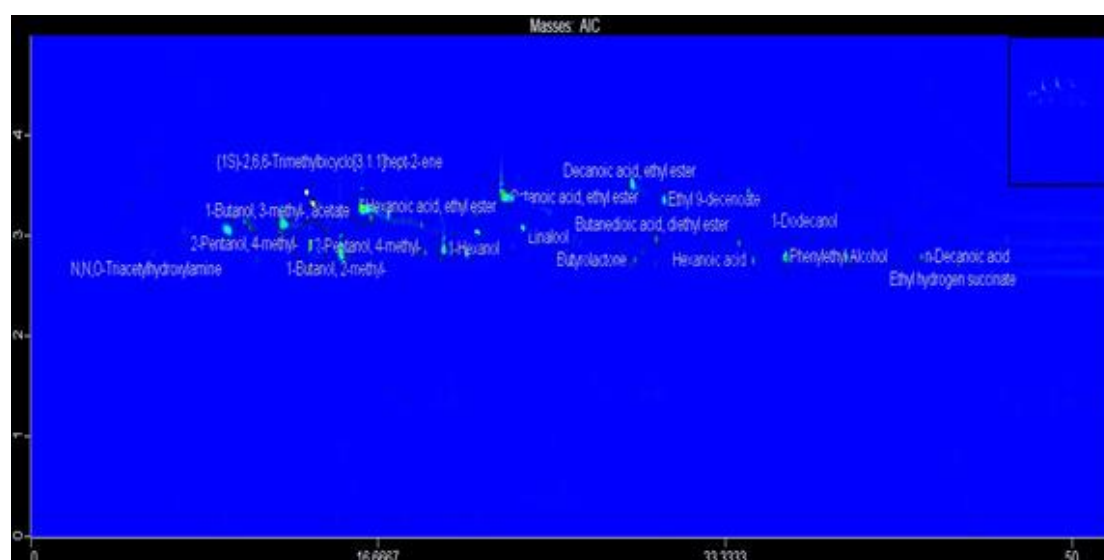
Έγινε έλεγχος μεταξύ δυο παραμέτρων για τους οίνους Ντεμπίνα, μεταξύ οινοποιείων από δυο εσοδείες και μεταξύ εσοδειών από διαφορετικά οινοποιεία σύμφωνα με το μη παραμετρικό τεστ Mann Whitney U ($p < 0,1$). Δεν παρουσιάστηκαν στατιστικές διαφορές σε καμία από τις δυο παραμέτρους.

Οι τιμές για τη βασική σύσταση, τον δείκτη φαινολικών, τις ομάδες φαινολικών ενώσεων, τις ολικές ελεύθερες σουλφυδρυλομάδες, την αντιοξειδωτική δράση (μέθοδοι Folin-Ciocalteu και FRAP), την εκκαθάριση ριζών υδροξυλίου και την αντιφλεγμονώδη δράση, δεν παρουσιάζουν στατιστικές διαφορές ούτε όταν επεξεργάστηκαν ανά οινοποιείο από δυο εσοδείες ούτε όταν επεξεργάστηκαν ανά εσοδεία από διαφορετικά οινοποιεία. Από αυτά προκύπτει ότι η ποικιλία Ντεμπίνα είναι αυτή που χαρακτηρίζει τα παραπάνω χαρακτηριστικά των οίνων Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα.

7.1.4 ΠΗΗΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΟΙΝΟΥ ΝΤΕΜΠΙΝΑ



Εικόνα 19. Τυπικό χρωματογράφημα για τον οίνο ποικιλίας Ντεμπίνα με ανάλυση SPME-GC x GC-TOF-MS.



Εικόνα 20. Τυπικό δισδιάστατο γράφημα (2D) SPME GC x GC-TOF MS για τον οίνο ποικιλίας Ντεμπίνα (3D viewer).

Η GC x GC απλώνει αποτελεσματικά τους αναλυτές σε δισδιάστατο χώρο, όπως φαίνεται σε αυτό το διάγραμμα με κυματοειδή σχήμα με λογαριθμική κλίμακα χρωμάτων (Humston-Fulmer & Binkley, 2020). Σύμφωνα με την Εικόνα 20, ο οριζόντιος άξονας αναφέρεται στον χρόνο παραμονής στην πρώτη διάσταση (1D) (σε min) και ο κάθετος άξονας στον χρόνο παραμονής στην δεύτερη διάσταση (2D) (σε s).

Οι έγχρωμες κουκκίδες αντιστοιχούν στις ενώσεις που προσδιορίστηκαν. Κάποιες ενώσεις έχουν παρόμοιες τιμές δείκτη παραμονής στον πρώτο διαχωρισμό (1D), και μπορούν να διαχωριστούν στον δεύτερο διαχωρισμό (στον κάθετο άξονα). Αναλυτές που είναι κατακόρυφα ευθυγραμμισμένοι στο διάγραμμα κυματοειδούς σχήματος δηλώνουν ότι εμφανίζονται στον ίδιο χρόνο στην πρώτη διάσταση και αποτελούν παραδείγματα συνύπαρξης στον διαχωρισμό GC που

έχουν επωφεληθεί από αυτήν την αύξηση της χωρητικότητας των κορυφών (Humston-Fulmer & Binkley, 2020).

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης οίνων ποικιλίας Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα από δυο διαφορετικά οινοποιεία σε δυο εσοδείες, 2021 και 2022 όπου Ντεμπίνα Ι αντιστοιχούν δείγματα από οινοποιείο Ζόινος και Ντεμπίνα ΙΙ αντιστοιχούν δείγματα από κτήμα Γκλίναβος.

Έγινε έλεγχος μεταξύ δυο παραμέτρων για τους οίνους Ντεμπίνα και συγκεκριμένα μεταξύ οινοποιείων από δυο εσοδείες και μεταξύ εσοδειών από διαφορετικά οινοποιεία σύμφωνα με το μη παραμετρικό τεστ Mann Whitney U ($p < 0,1$). Για τον έλεγχο μεταξύ οινοποιείων εξετάστηκαν οίνοι Ντεμπίνα Ι, εσοδείες 2021 και 2022 με οίνους Ντεμπίνα ΙΙ, εσοδείες 2021 και 2022. Για τον έλεγχο μεταξύ εσοδειών, εξετάστηκαν οίνοι Ντεμπίνα Ι και ΙΙ, εσοδείας 2021 με οίνους Ντεμπίνα Ι και ΙΙ, εσοδείας 2022.

Η ένωση 4-Μέθυλο-2-πεντανόλη είναι το εσωτερικό πρότυπο (30 mg/L) που χρησιμοποιήθηκε για τον ημι-ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων.

Αλκοόλες

Στον Πίνακα 14, παρουσιάζονται οι πτητικές ενώσεις οίνων ποικιλίας Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία και που ανήκουν στην ομάδα των Αλκοολών.

Πίνακας 14. Αλκοόλες (mg/L) για οίνους Ντεμπίνα μέσω SPME GC x GC-TOF-MS.

Χρόνος	Ενώσεις	Ντεμπίνα Ι, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα Ι, εσοδεία 2022	Ντεμπίνα ΙΙ, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα ΙΙ, εσοδεία 2022
9,24941	1-Προπανόλη	0,04*	0,06	0,06	0,04
9,24941	2,5,5-Τριμέθυλο-3-εξιν-2-όλη	0,15	0,18	0,20	0,20
10,9993	2-Μέθυλο-1-προπανόλη	1,40	1,48	1,89	1,33
12,6659	1-Βουτανόλη	0,02	0,04	0,04	0,04
13,4158	4-Μέθυλο-2-πεντανόλη	30,00	30,00	30,00	30,00
14,7491	2-Μέθυλο-1-βουτανόλη	5,55	5,67	6,02	6,25
14,8324	3-Μέθυλο-1-βουτανόλη ή Ισοαμυλική αλκοόλη	32,44	32,80	33,48	32,91
15,249	2-Εξανόλη	3,26	3,28	3,16	3,30
15,8323	5-Μέθυλο-3-εξανόλη	0,39	0,41	0,45	0,37
16,3323	1-Πεντανόλη	0,05	0,05	0,09	0,10
18,4988	4-Μέθυλο-1-πεντανόλη	0,75	0,71	1,06	1,15
18,6655	2-Επτανόλη	0,08	0,12	0,07	0,08
18,9155	3-Μέθυλο-1-πεντανόλη	1,31	1,06	1,69	1,95
19,4154	1-Βουτοξυ-2-προπανόλη	0,26	0,23	0,27	0,24
19,7487	1-Εξανόλη	13,08	13,85	13,09	13,85
20,6653	(Ζ)-3-Εξεν-1-όλη	0,72	0,85	0,64	0,76
20,9153	3-Εξεν-1-όλη	4,08	4,50	4,35	4,02

21,9153	(E)-3-Εξεν-1-ολη	1,00	0,95	1,02	0,89
21,9986	2-Οκτανόλη	0,03	0,02	0,02	0,04
22,9985	1-Οκτεν-3-ολη	0,35	0,30	0,35	0,30
23,1652	1-Επτανόλη	0,27	0,35	0,28	0,39
23,9151	6-Μέθυλο-5-επτεν-2-όλη	Δ.Π	0,01	0,02	0,01
24,2484	2-Αιθυλο-1-εξανόλη	1,32	1,64	1,82	1,74
24,7484	3-Επτεν-1-ολη	0,02	0,02	0,02	Δ.Π
24,9151	3-Αιθυλο-4-μέθυλο-πενταν-1-όλη	0,22	0,26	0,21	0,29
25,0817	cis-Επτεν-4-ολη	0,02	Δ.Π	0,04	0,01
25,915	2,3-Βουτανοδιολη, [R-(R*,R*)]-	0,30	0,28	0,27	0,31
25,915	2,3-Βουτανοδιολη	3,71	3,45	3,21	3,02
26,415	1-Οκτανόλη	0,47	0,44	0,47	0,44
27,9982	3,7-Διμέθυλο-1,5,7-οκτατριεν-3-ολη	0,04	0,04	0,03	0,03
29,4148	1-Εννεανόλη	0,05	0,04	0,06	0,05
29,5814	2-Φουρανο-μεθανόλη	0,01	0,01	0,01	0,01
31,0813	2-Ενδεκανόλη	0,04	0,02	0,03	0,02
31,0813	4-Βουτοξυ-1-βουτανόλη	0,05	0,06	0,05	0,07
32,1646	1-Επτεν-4-ολη	0,04	0,03	0,05	0,05
32,3313	1-Δεκανόλη	0,11	0,08	0,12	0,12
33,8312	2-Δωδεκανόλη	Δ.Π	0,01	Δ.Π	Δ.Π
35,4144	Βενζυλική αλκοόλη	0,09	0,07	0,09	0,09
36,2477	1,4-Βουτανοδιόλη	0,27	0,33	0,26	0,36
36,2477	Φαινυλαιθανόλη	31,70	30,67	31,02	32,73
36,4977	2,6-Δισ(1,1-διμεθυλαιθυλ)-1,4-βενζυλο-διολη	0,05	0,02	0,04	0,03
37,1643	1-Δωδεκανόλη	0,25	0,24	0,24	0,21
38,2476	Φαινόλη	0,55	0,57	0,61	0,52
40,4974	(E)-3,7,11-Τριμέθυλο-1,6,10-δωδεκατριεν-3-ολη	0,02	0,01	0,01	0,01
40,9974	1-Τετραδεκανόλη	0,04	0,07	0,06	0,08
41,3307	2-Αιθυλοφαινόλη	0,01	Δ.Π	0,01	0,02
41,414	α-Μεθυλο-βενζυλομεθανόλη	0,01	Δ.Π	0,03	0,03
41,7473	2-Μεθοξυ-4-βινυλική φαινόλη	0,12	0,15	0,11	0,15
41,8307	3,6,9,12-Τετραοξατετραδεκαν-1-όλη	0,05	0,07	0,06	0,08
41,914	2-Μέθυλο-5-(1-μεθυλαιθυλ)φαινόλη-	0,04	0,02	0,05	0,03
46,747	2,5,8,11,14-Πενταοξαεξαδεκαν-16-όλη	0,04	0,04	0,07	0,09

50,3301	2,5,8,11,14,17- Εξαοξανοαδεκαν-19- όλη	0,06	0,03	0,04	0,03
	Σύνολο	135,04	133,74	137,53	140,14

Δ.Π= ένωση που δεν προσδιορίστηκε.

*Οι τιμές (ως mg/L 4-μεθυλο-2-πεντανόλη) που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από τρεις επαναλήψεις (n=3).

Οι αλκοόλες αποτελούν βασικό συστατικό του αρώματος του οίνου, επηρεάζοντας θετικά ή αρνητικά το συνολικό αισθητηριακό προφίλ του. Αυτή η επίδραση εξαρτάται, μεταξύ άλλων παραγόντων, από την παρουσία ή απουσία άλλων πτητικών ενώσεων (De-La-Fuente-Blanco et al., 2016). Πράγματι, στους οίνους της ποικιλίας Ντεμπίνα, οι αλκοόλες υπάρχουν σε υψηλές συγκεντρώσεις, φτάνοντας περίπου τα 134-138 mg/L.

Έγινε έλεγχος μεταξύ δυο παραμέτρων για τους οίνους Ντεμπίνα, μεταξύ οινοποιείων από δυο εσοδείες και μεταξύ εσοδειών από διαφορετικά οινοποιεία σύμφωνα με το μη παραμετρικό τεστ Mann Whitney U ($p < 0,05$). Δεν παρουσιάστηκαν στατιστικές διαφορές σε καμία από τις δυο παραμέτρους.

Προσδιορίστηκαν κυρίως κοινές ενώσεις, αλλά αξίζει να σημειωθούν και κάποιες ενώσεις που προσδιορίστηκαν σε μερικούς από τους οίνους Ντεμπίνα.

Η 2-δωδεκανόλη προσδιορίστηκε μόνο στον οίνο Ντεμπίνα I, εσοδεία 2022 και όχι στους άλλους οίνους. Ακόμη, η 6-μέθυλο-5-επτεν-2-όλη προσδιορίστηκε σε χαμηλή συγκέντρωση στους οίνους (0,01-0,02 mg/L) αλλά δεν προσδιορίστηκε στον οίνο Ντεμπίνα I, εσοδεία 2021. Η 3-επτεν-1-όλη προσδιορίστηκε σε όλους τους οίνους εκτός από τον οίνο Ντεμπίνα II, 2022. Η cis-επτεν-4-όλη, η 2-αιθυλοφαινόλη και η α-μεθυλο-βενζυλομεθανόλη προσδιορίστηκαν επίσης σε όλους τους οίνους σε χαμηλές συγκεντρώσεις (0,01-0,04 mg/L), αλλά δεν προσδιορίστηκαν στον οίνο Ντεμπίνα I, εσοδεία 2022. Η 2-αιθυλοφαινόλη αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι προσδίδει στους οίνους γλυκό, λουλουδάτο άρωμα, νότες από τριαντάφυλλο και μέλι (Furdikova et al., 2017).

Εστέρες

Στον Πίνακα 15, παρουσιάζονται οι πτητικές ενώσεις οίνων ποικιλίας Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία και που ανήκουν στην ομάδα των εστέρων.

Πίνακας 15. Εστέρες (mg/L) για οίνους Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία μέσω SPME GC x GC-TOF-MS.

Χρόνος κατακρά- τησης,	Ενώσεις	Ντεμπίνα I, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα I, εσοδεία 2022	Ντεμπίνα II, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα II, εσοδεία 2022
------------------------------	---------	--------------------------------	--------------------------------	------------------------------	---------------------------------

min					
5,91629	Οξικός αιθυλεστέρας	17,95*	6,04	16,23	6,38
6,16627	2-Οξο-προπανοϊκός αιθυλεστέρας	0,59	0,59	0,68	0,59
7,33286	2-Μεθυλο-προπανοϊκός αιθυλεστέρας	0,05	0,06	0,04	0,03
8,41613	Προπανοϊκός αιθυλεστέρας	0,66	0,61	0,70	0,65
8,58278	Οξικός ισοβουτυλεστέρας	0,93	0,87	1,01	0,87
9,41606	Βουτανοϊκός αιθυλεστέρας	18,65	19,02	19,84	20,66
9,74938	2-Μεθυλο-βουτανοϊκός αιθυλεστέρας	1,00	1,05	0,82	1,10
10,2493	3-Μεθυλο-βουτανοϊκός αιθυλεστέρας ή ισοβαλερικός αιθυλεστέρας	1,27	1,49	1,22	1,99
10,416	3-Μεθυλο-βουτανοϊκός 1-μεθυλαιθυλεστέρας	0,09	0,12	0,09	0,13
11,4159	Οξικός 4-μεθυλο-2- πεντυλεστέρας	0,15	0,15	0,06	0,09
11,9992	Οξικός 3-μεθυλο- βουτυλεστέρας ή Οξικός εστέρας της ισοαμυλικής αλκοόλης	26,48	26,12	27,12	26,27
12,5825	Πεντανοϊκός αιθυλεστέρας	0,43	0,24	0,39	0,26
13,5825	2-Βουτενοϊκός αιθυλεστέρας	1,23	1,20	1,20	1,32
13,9158	(Z)-2-Βουτενοϊκός αιθυλεστέρας	0,01	0,01	0,01	0,01
13,9158	2-ΠροπENOϊκός βουτυλεστέρας	0,02	0,04	0,02	0,05
14,2491	Οξικός πεντυλεστέρας ή οξικός αμυλεστέρας	0,23	0,19	0,20	0,13
14,3324	Εξανοϊκός μεθυλεστέρας	1,12	0,88	1,01	0,82
15,5823	Μυρμηκικός εξυλεστέρας	0,03	0,06	0,07	0,03
15,9156	(Z)-Οξικό 2-πεντεν-1- ύλιο	0,03	0,03	0,02	0,02
15,9156	Εξανοϊκός αιθυλεστέρας ή καπροϊκός αιθυλεστέρας	11,93	11,29	12,61	13,13
16,9989	Βουτανοϊκός 3- μεθυλοβουτυλεστέρας	0,42	0,44	0,40	0,49
17,2489	Οξικός εξυλεστέρας	0,89	1,05	0,80	1,21

17,9988	2-Αιθυλο-εξανοϊκός αιθυλεστέρας	Δ.Π	Δ.Π	0,03	0,05
18,2488	(E)-3-Εξενοϊκός αιθυλεστέρας	1,43	1,38	1,20	0,94
18,4155	(Z)-Οξικό 3-εξεν-1-ύλιο	0,19	0,13	0,15	0,21
18,7488	Οξικό 4-εξεν-1-ύλιο	0,07	0,11	0,08	0,15
18,8321	(Z)-2,6- Οκταδιενυλεστέρας 3,7- διμέθυλο-εξανοϊκού οξέος	0,03	0,01	0,02	0,06
19,2488	Επτανοϊκός αιθυλεστέρας	0,77	0,72	0,66	0,71
19,4988	(E)-Οξικό 2-εξεν-1-ύλιο	0,08	0,05	0,05	0,05
19,5821	(L)-2-Υδροξυ- προπανοϊκός αιθυλεστέρας	Δ.Π	Δ.Π	0,60	0,71
19,7487	2-Εξενοϊκός αιθυλεστέρας	0,08	0,07	0,07	0,07
19,9154	Εξανοϊκός 2- μεθυλοπροπυλεστέρας	0,10	0,05	0,05	0,09
19,9987	2-Υδροξυ-προπανοϊκός αιθυλεστέρας	2,93	4,23	3,02	4,78
20,582	Οξικός επτυλεστέρας	0,20	0,20	0,32	0,14
20,9153	Οξικός 2- αιθυλεξυλεστέρας	0,03	0,03	0,02	0,02
21,1653	Οκτανοϊκός μεθυλεστέρας	0,31	0,34	0,27	0,30
22,7485	Οκτανοϊκός αιθυλεστέρας ή Καπρυλικός αιθυλεστέρας	26,13	29,84	28,86	30,69
23,4152	Εξανοϊκό ισοπεντύλιο	2,48	2,37	2,91	2,51
24,9984	Εννεανοϊκός μεθυλεστέρας	0,03	0,03	0,05	0,04
25,3317	3-Υδροξυ-βουτανοϊκός αιθυλεστέρας	0,04	0,02	0,08	0,04
25,8317	Εννεανοϊκός αιθυλεστέρας	0,72	0,58	0,81	0,66
26,0817	2-Υδροξυ-4-μεθυλο- πεντανοϊκός αιθυλεστέρας	0,25	0,22	0,20	0,25
26,7483	Οξικό ορθο τερτ- βουτυλοκυκλο-εξυλιο	0,01	Δ.Π	0,01	0,01
26,8316	Γαλακτικό ισοαμύλιο	0,07	0,05	0,09	0,15
28,5815	2-Φουρανο- καρβοξυλικός	0,37	0,34	0,37	0,35

	αιθυλεστέρας				
28,8315	Δεκανοϊκός αιθυλεστέρας	35,27	36,67	36,21	35,80
28,9981	γ-Βουτυρολακτόνη	1,91	2,06	2,11	2,32
29,4148	Οκτανοϊκός 3-μεθυλο- βουτυλεστέρας	1,62	1,41	1,24	1,37
29,9148	Βενζοϊκός αιθυλεστέρας	0,23	0,11	0,20	0,15
29,9981	Ηλεκτρικός διαθυλεστέρας ή βουτανodioϊκός διαιθυλεστέρας	5,19	6,05	5,19	6,11
30,4147	9-Δεκενοϊκός αιθυλεστέρας	3,57	4,21	3,68	4,11
30,5814	2-Υδροξυ-προπανοϊκός αιθυλεστέρας	0,05	0,05	0,07	0,07
30,748	trans-4-Δεκενοϊκό αιθύλιο	0,04	0,04	0,03	0,03
31,748	Ενδεκαοϊκός αιθυλεστέρας	0,07	0,05	0,03	0,05
32,3313	Εννεαοϊκός-3- μεθυλοβουτυλεστέρας	0,07	0,03	0,02	0,03
33,1645	Βενζολοξικός αιθυλεστέρας	0,15	0,17	0,13	0,20
33,2479	Ηλεκτρικός βουτυλαιθυλεστερας	Δ.Π	Δ.Π	0,02	0,01
33,2479	Μυρμηκικός 2- φαινυλαιθυλεστέρας	0,11	0,11	0,10	0,10
33,4145	Δωδεκαοϊκός μεθυλεστέρας	0,01	Δ.Π	0,04	0,01
33,9978	Οξικός 2- φαινυλαιθυλεστέρας (2PA)	5,09	4,81	4,65	4,49
34,4145	Δωδεκαοϊκός αιθυλεστέρας	5,13	2,43	5,46	2,93
34,4978	Μυρμηκικός δωδεκυλεστέρας	0,01	0,01	0,01	0,01
34,9144	Πενταδεκαοϊκός 3- μεθυλο-βουτυλεστέρας	1,02	0,97	1,14	1,17
35,3311	2,2,4-Τριμεθυλο-1,3- πεντανοδιολικό δισοβουτύλιο	0,08	0,08	0,12	0,10
36,7476	Τριδεκαοϊκός αιθυλεστέρας	0,05	0,04	0,07	0,04
38,5809	Μυριστικός ισοπροπυλεστέρας	0,03	0,04	0,04	0,02
38,8308	Υδροξυ-βουτανodioϊκός διαιθυλεστέρας	0,09	0,07	0,12	0,16

38,8308	Τετραδεκανοϊκός αιθυλεστέρας	0,28	0,20	0,29	0,23
40,0808	Πενταδεκανοϊκός αιθυλεστέρας	0,04	0,02	0,02	0,03
40,9974	2-Υδροξυ-1,5- πεντανοδιοϊκός διαιθυλεστέρας	0,02	0,03	0,05	0,04
42,164	Παλμιτικός ισοπροπυλεστέρας	0,01	0,01	0,01	0,01
42,414	Δεκαεξανοϊκός αιθυλεστέρας	0,14	0,04	0,11	0,06
42,414	5- Οξοτετραϋδροφουρανο- 2-καρβοξυλικός αιθυλεστέρας	0,60	0,38	0,50	0,45
42,164	Παλμιτικός ισοπροπυλεστέρας	0,01	0,01	0,01	0,01
42,7473	9-Εξαδεκανοϊκός αιθυλεστέρας	0,01	0,01	0,02	0,01
43,0806	2-Υδροξυ-3- φαινυλοπροπανοϊκός αιθυλεστέρας	0,03	0,02	0,06	0,02
43,4139	2-Σαλικυλικό αιθυλεξύλιο	0,10	0,07	0,10	0,07
44,4972	Φθαλικός διαιθυλεστέρας	0,13	0,17	0,10	0,15
44,4972	Βουτανοδιοϊκός μονοαιθυλεστέρας	2,14	1,89	2,61	2,05
46,8303	1,2- Βενζολοδικαρβοξυλικός δισ(2- μεθυλοπροπυλεστέρας	4,26	3,78	4,10	3,70
49,0802	Παλμιτικό οκταν-2-υλίο	0,01	0,02	0,03	0,02
49,0802	Φθαλικό διβουτύλιο	0,11	0,26	0,14	0,25
	Σύνολο	188,88	178,82	195,99	186,10

Δ.Π= ένωση που δεν προσδιορίστηκε.

*Οι τιμές (ως mg/L 4-μεθυλο-2-πεντανόλη) που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από τρεις επαναλήψεις (n=3).

Οι εστέρες είναι υπεύθυνοι για τις φρουτώδεις νότες στους οίνους (Antalick et al., 2014). Προσδιορίστηκαν εστέρες σε υψηλές συγκεντρώσεις στους οίνους ποικιλίας Ντεμπίνα, φτάνοντας τα 186-196 mg/L.

Έγινε έλεγχος μεταξύ δυο παραμέτρων για τους οίνους Ντεμπίνα, μεταξύ οινοποιείων από δυο εσοδείες και μεταξύ εσοδειών από διαφορετικά οινοποιεία σύμφωνα με το

μη παραμετρικό τεστ Mann Whitney U ($p < 0,05$). Δεν παρουσιάστηκαν στατιστικές διαφορές σε καμία από τις δυο παραμέτρους.

Προσδιορίστηκαν κυρίως κοινές ενώσεις, αλλά αξίζει να σημειωθούν και κάποιες ενώσεις που προσδιορίστηκαν σε μερικούς από τους οίνους Ντεμπίνα.

Το οξικό ορθο τερτ-βουτυλοκυκλο-εξυλιο και ο δωδεκανοϊκός μεθυλεστέρας προσδιορίστηκαν σε όλους τους οίνους εκτός από τη Ντεμπίνα Ι, εσοδείας 2022. Ο 2-αιθυλο-εξανοϊκός αιθυλεστέρας, ο (L)-2-υδροξυ-προπανοϊκός αιθυλεστέρας και ο ηλεκτρικός βουτυλαιθυλεστερας προσδιορίστηκαν μόνο στους οίνους Ντεμπίνα ΙΙ, εσοδειών 2021 και 2022. Ο τελευταίος έχει αναφερθεί και στη βιβλιογραφία για λευκούς οίνους χωρίς να δίνεται κάποια πληροφορία για τη συνεισφορά του στο άρωμα (Furdikova et al., 2017).

Αλδεΐδες και κετόνες

Στον Πίνακα 16, παρουσιάζονται οι πτητικές ενώσεις οίνων ποικιλίας Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία που ανήκουν στην ομάδα των αλδεϋδών και κετονών.

Πίνακας 16. Αλδεΐδες και κετόνες (mg/L) για οίνους Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία μέσω SPME GC x GC-TOF-MS.

Χρόνος κατακράτησης, min	Ενώσεις	Ντεμπίνα Ι, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα Ι, εσοδεία 2022	Ντεμπίνα ΙΙ, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα ΙΙ, εσοδεία 2022
6,08294	Μεθυλογλυοξάλη	0,04*	0,07	0,05	0,03
8,58278	Μεθυλο-ισοβουτυλο-κετόνη	0,18	0,17	0,19	0,26
9,91603	4,6-Διμέθυλο-5-επτεν-2-όνη	0,10	0,09	0,07	0,11
10,4993	5-Μέθυλο-3-εξανόνη	3,18	2,90	2,78	3,05
10,7493	2-Εξανόνη	0,27	0,24	0,25	0,23
10,8326	Εξανάλη	0,09	0,08	0,09	0,08
11,4993	3,4-Διμέθυλο-2-πεντανόνη	0,03	0,05	0,02	0,06
11,9159	4-Μέθυλο-2-εξανόνη	3,21	4,01	3,40	3,73
12,4992	4-Μέθυλο-3-πεντεν-2-όνη	0,10	0,43	0,15	0,31
13,0825	2-Μέθυλο-4-επτανόνη	0,03	0,05	Δ.Π	Δ.Π
13,8324	2,6-Διμέθυλο-4-επτανόνη	2,91	3,15	2,95	2,91
14,1658	2-Επτανόνη	0,27	0,50	0,25	0,56
14,2491	Επτανάλη	0,13	0,20	0,17	0,22
14,3324	5-Μέθυλο-3-επτανόνη	Δ.Π	Δ.Π	0,02	0,02
15,8323	2-Εξενάλη	0,02	0,03	0,02	0,02
17,6655	2-Οκτανόνη	0,10	0,11	0,08	0,10
17,8322	Οκτανάλη	1,44	1,44	1,51	1,27

17,9988	Κυκλαζανόνη	0,02	0,02	0,01	0,02
19,4988	6-Μέθυλο-5-επταν-2-όνη	0,36	0,38	0,34	0,40
21,1653	2-Εννεανόνη	0,30	0,37	0,33	0,39
21,332	Εννεανάλη	1,76	1,83	2,10	1,94
22,5819	(Z)-2-Οκτενάλη	0,02	0,02	0,01	0,01
23,7485	Φουρφουράλη	0,14	0,16	0,13	0,16
24,7484	Δεκανάλη	0,53	0,55	0,53	0,59
25,0817	1-(2-Φουρανυλο)- αιθανόνη	0,06	0,03	0,06	0,04
25,7484	Βενζαλδεΐδη	0,64	0,81	0,72	0,82
25,915	(E)-2-Εννεανάλη	0,02	0,01	0,05	0,01
27,9982	Ενδεκανάλη	0,02	0,02	0,05	0,01
28,7482	2-Μέθυλο-βενζαλδεΐδη	0,03	0,06	0,06	0,06
29,3315	Βενζακεταλδεΐδη	1,07	1,16	1,04	1,26
29,4981	4-Μεθυλο-βενζαλδεΐδη	0,01	0,01	0,01	0
29,4981	(E)-2-Δεκανάλη	0,01	0	0,01	0
29,4981	2,2-Διωδροξυ-1-φαινυλο- αιθανόνη	0,23	0,22	0,20	0,24
29,4981	Ακετοφαινόνη	0,13	0,20	0,10	0,10
30,998	Δωδεκανάλη	0,04	0,03	0,04	0,03
31,1647	4-Αιθυλο-βενζαλδεΐδη	0,08	0,08	0,08	0,10
33,2479	2(5H)-Φουρανόνη	0,01	0,01	0,01	0,03
33,9978	Τετραΐδρο-2H-πυραν-2- όνη	0,02	0,05	0,04	0,06
34,2478	Διωδρο-5-πεντυλο-2(3H)- φουρανόνη	0,02	0,01	0,02	0,01
34,4145	1-(2,6,6-Τριμέθυλο-1,3- κυκλοεξαδιεν-1-ύλο)-2- βουτεν-1-όνη	0,18	0,16	0,12	0,15
34,8311	6,10-Διμέθυλο-5,9- Ενδεκαδιεν-2-όνη-	0,10	0,07	0,09	0,08
34,8311	6,10-Διμέθυλο-5,9- Ενδεκαδιεν-2-όνη	0,10	0,07	0,09	0,08
35,3311	1-(4-Αιθυλοφαινυλο)- αιθανόνη	0,02	0,03	0,02	0,03
35,3311	(E)-Κιναμαλδεΐδη	0,11	0,10	0,14	Δ.Π
36,331	Τετραδεκανάλη	0,01	0,01	0,03	0,01
36,4977	5-Βουτυλοδιΐδρο-2(3H)- φουρανόνη	0,08	0,07	0,07	0,06
37,2476	4-Φαινυλ-3-βουτεν-2-όνη	0,11	0,13	0,10	0,14
38,1642	2H-Πυραν-2,6(3H) - διόνη	0,05	0,06	0,06	0,07
38,3309	1-(2,3-Διωδρο-1H-ινδεν- 5-ύλο)-αιθανόνη	0,02	0,01	0,02	0,01
38,3309	1-[4-(1- Μεθυλαιθενυλο)φαινυλο]-	0,02	0,02	0,02	0,03

	αιθανόνη				
38,8308	Διυδρο-5-πεντυλο-2(3H)-φουρανόνη	0,04	0,03	0,04	0,03
40,8307	Ισοφθαλαλδεΐδη	0,04	0,03	0,02	0,02
40,914	5-Εξυλδιϋδρο-2(3H)-φουρανόνη	0,04	0,02	0,05	0,03
40,9974	6,10,14-Τριμέθυλο-2-πενταδεκανόνη	0,01	0,01	0,02	0,02
42,4973	1-(2,4-Διμεθυλφαινυλο)-αιθανόνη	0,12	0,18	0,14	0,17
	Σύνολο	18,62	20,55	19,21	20,72

Δ.Π= ένωση που δεν προσδιορίστηκε.

*Οι τιμές (ως mg/L 4-μεθυλο-2-πεντανόλη) που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από τρεις επαναλήψεις (n=3).

Οι καρβονυλικές ενώσεις βρίσκονται σε σημαντικό ποσοστό στους οίνους (Styger et al., 2011). Πράγματι, στους οίνους της ποικιλίας Ντεμπίνα υπάρχουν σε συγκέντρωση 18,6-20,7 mg/L.

Έγινε έλεγχος μεταξύ δυο παραμέτρων για τους οίνους Ντεμπίνα, μεταξύ οινοποιείων από δυο εσοδείες και μεταξύ εσοδειών από διαφορετικά οινοποιεία σύμφωνα με το μη παραμετρικό τεστ Mann Whitney U ($p < 0,05$). Δεν παρουσιάστηκαν στατιστικές διαφορές σε καμία από τις δυο παραμέτρους.

Προσδιορίστηκαν κυρίως κοινές ενώσεις, αλλά αξίζει να σημειωθούν και κάποιες ενώσεις που προσδιορίστηκαν σε μερικούς από τους οίνους Ντεμπίνα. Η 2-μεθυλο-4-επτανόνη προσδιορίστηκε μόνο στους οίνους Ντεμπίνα I, 2021 και 2022. Η 5-μεθυλο-3-επτανόνη προσδιορίστηκε μόνο στους οίνους Ντεμπίνα II, 2021 και 2022. Επίσης, η (E)-2-δεκανάλη προσδιορίστηκε μόνο στους οίνους Ντεμπίνα I, 2021 και Ντεμπίνα II, 2021. Ακόμη, η (E)-κιναμαλδεΐδη και η 4-μεθυλο-βενζαλδεΐδη δεν προσδιορίστηκαν στον οίνο Ντεμπίνα II, 2022. Στη βιβλιογραφία, η 4-μεθυλο-βενζαλδεΐδη αναφέρεται ότι δίνει στους οίνους φρουτώδη και φαινολική οσμή, άρωμα κεράσι (Alti-Palacios et al. 2023).

Πτητικά οξέα

Στον Πίνακα 17, παρουσιάζονται οι πτητικές ενώσεις οίνων ποικιλίας Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία που ανήκουν στην ομάδα των πτητικών οξέων.

Πίνακας 17. Πτητικά οξέα (mg/L) για οίνους Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία μέσω SPME GC x GC-TOF-MS.

Χρόνος κατακράτησης,	Ενώσεις	Ντεμπίνα I, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα I, εσοδεία 2022	Ντεμπίνα II, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα II, εσοδεία 2022
----------------------	---------	--------------------------	--------------------------	---------------------------	---------------------------

min					
23,4985	Οξικό οξύ	1,21*	1,44	1,69	1,32
26,165	Προπανοϊκό οξύ	0,05	0,05	0,04	0,06
26,9983	2-Μεθυλοπροπανοϊκό οξύ	0,62	0,59	0,62	0,59
28,8315	Βουτανοϊκό οξύ	1,14	1,16	1,00	1,21
28,9981	4-Υδροξυ-βουτανοϊκό οξύ	2,26	1,81	1,94	2,12
29,9981	2-Μέθυλοβουτανοϊκό οξύ ή ισοβουτυρικό οξύ	0,33	0,34	0,27	0,35
30,4147	3-Μέθυλοβουτανοϊκό οξύ ή ισοβαλερικό οξύ	0,79	0,87	0,82	0,93
32,9979	Κροτονικό οξύ	0,02	0,01	0,01	0,02
34,5811	Εξανοϊκό οξύ	3,85	3,91	3,97	4,34
34,6644	Πεντανοϊκό οξύ	0,08	0,12	Δ.Π	0,15
37,081	Επτανοϊκό οξύ	0,09	0,12	0,08	0,12
37,4143	(E)-2-Εξενοϊκό οξύ	0,04	0,03	0,02	Δ.Π
39,1642	Οκτανοϊκό οξύ	6,43	6,41	6,19	6,45
40,4974	cis-7-Εξαδεκενοϊκό οξύ	0,01	0,01	0,01	0,01
40,8307	Σορβικό οξύ	0,15	0,08	0,57	0,52
41,0807	Εννεανοϊκό οξύ	0,78	0,48	0,73	0,40
42,7473	n-Δεκανοϊκό οξύ	2,62	2,72	3,18	2,80
43,7472	9-Δεκενοϊκό οξύ	0,06	0,01	0,02	0,03
45,4971	Βενζοϊκό οξύ	0,55	0,59	0,60	0,69
45,9137	Δωδεκανοϊκό οξύ	0,19	0,19	0,16	0,21
48,8302	Τετραδεκανοϊκό οξύ	0,15	0,12	0,11	0,16
50,4968	Πενταδεκανοϊκό οξύ	0,15	0,08	0,14	0,09
	Σύνολο	21,56	21,13	22,17	22,56

0=δεν προσδιορίστηκε.

*Οι τιμές (ως mg/L 4-μεθυλο-2-πεντανόλη) που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από τρεις επαναλήψεις (n=3).

Τα συνολικά πτητικά οξέα προσδιορίστηκαν σε συγκεντρώσεις 21,1-22,6 mg/L.

Έγινε έλεγχος μεταξύ δυο παραμέτρων για τους οίνους Ντεμπίνα, μεταξύ οινοποιείων από δυο εσοδείες και μεταξύ εσοδειών από διαφορετικά οινοποιεία σύμφωνα με το μη παραμετρικό τεστ Mann Whitney U ($p < 0,05$). Δεν παρουσιάστηκαν στατιστικές διαφορές σε καμία από τις δυο παραμέτρους.

Προσδιορίστηκαν κυρίως κοινές ενώσεις, αλλά αξίζει να σημειωθούν και κάποιες ενώσεις που προσδιορίστηκαν σε μερικούς από τους οίνους Ντεμπίνα. Η ένωση (E)-2-εξενοϊκό οξύ προσδιορίστηκε σε όλους τους οίνους αλλά όχι σε οίνο Ντεμπίνα II, 2022. Επίσης, το πεντανοϊκό οξύ δεν προσδιορίστηκε στον οίνο Ντεμπίνα II, 2021. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η ένωση αυτή δίνει έντονη μυρωδιά σαν τυρί (Furdikova et al., 2017).

Τερπενοειδή

Στον Πίνακα 18, παρουσιάζονται οι πτητικές ενώσεις οίνων ποικιλίας Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία που ανήκουν στην ομάδα των τερπενίων.

Πίνακας 18. Τερπένια (mg/L) για οίνους Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία μέσω SPME GC x GC-TOF-MS.

Χρόνος κατακράτησης, min	Ενώσεις	Ντεμπίνα I, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα I, εσοδεία 2022	Ντεμπίνα II, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα II, εσοδεία 2022
8,74944	α-Πινένιο	0,02	0,01	0,03	0,02
9,99936	Καμφένιο	0,01	0,01	0,02	0,01
11,3326	β-Πινένιο	0,02	0,02	0,02	0,02
12,9992	3-Καρένιο	0,23	0,21	0,24	0,22
13,4991	β-Μυρσένιο	0,29	0,21	0,26	0,19
14,6657	D-Λιμονένιο	0,44	0,34	0,26	0,34
14,999	β-Φελλανδρένιο	0,03	0,02	0,03	0,02
16,249	γ-Τερπινένιο	0,22	0,20	0,25	0,19
17,2489	π-Κιμένιο	2,50	2,51	2,70	2,46
17,6655	Μεσιτιλένιο	4,01	4,27	4,62	4,13
19,9154	trans-Οξείδιο του τριανταφύλλου	0,02	0,02	0,03	0,03
26,0817	Λιναλοόλη	0,33	0,26	0,28	0,24
26,9983	Λονγκιφολένιο	0,02	0,02	0,02	0,01
28,3315	Τερπινεν-4-όλη	0,01	0,01	0,01	0,01
29,6648	(E)-β-Φαρνεσένιο	0,01	0,01	0,01	0,01
29,6648	cis-β-Φαρνεσένιο	0,01	0,01	0,01	0,01
30,6647	α-Τερπινεόλη	0,05	0,04	0,04	0,03
32,4146	Κιτρονελλόλη	0,03	0,02	0,02	0,01
41,2474	Ευγενόλη	0,01	0,01	0,01	0,01
	Σύνολο	8,25	8,19	8,86	7,96

0=δεν προσδιορίστηκε.

*Οι τιμές (ως mg/L 4-μεθυλο-2-πεντανόλη) που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από τρεις επαναλήψεις (n=3).

Τα τερπένια είναι μια σημαντική ομάδα ενώσεων που δίνουν άρωμα σε πολλές ποικιλίες σταφυλιών και οίνων (Roussis et al., 2005a; Labropoulos & Roussis, 2007b).

Στους οίνους Ντεμπίνα προσδιορίστηκαν σε συγκέντρωση 7,96-8,86 mg/L.

Έγινε έλεγχος μεταξύ δυο παραμέτρων για τους οίνους Ντεμπίνα, μεταξύ οινοποιείων από δυο εσοδείες και μεταξύ εσοδειών από διαφορετικά οινοποιεία σύμφωνα με το μη παραμετρικό τεστ Mann Whitney U ($p < 0,05$). Δεν παρουσιάστηκαν στατιστικές διαφορές σε καμία από τις δυο παραμέτρους.

Θειούχες ενώσεις

Στον Πίνακα 19, παρουσιάζονται οι πτητικές ενώσεις οίνων ποικιλίας Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία που ανήκουν στην ομάδα των θειούχων ενώσεων

Πίνακας 19. Θειούχες ενώσεις (mg/L) για οίνους Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία μέσω SPME GC x GC-TOF-MS.

Χρόνος κατακράτησης, min	Ενώσεις	Ντεμπίνα I, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα I, εσοδεία 2022	Ντεμπίνα II, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα II, εσοδεία 2022
7,41619	Διοξείδιο του θείου	0,01*	0,01	0,01	0,01
25,8317	Δωδρο-2-μέθυλο-3(2H)-θειοφαινόνη	0,17	0,17	0,17	0,15
26,9149	3 - (Μεθυλο-θειο) προπανοϊκός αιθυλεστέρας	0,04	0,03	0,04	0,03
28,7482	Οξικός εστέρας 3 - (μέθυλοθειο)προπυλίου	0,03	0,02	0,03	0,02
31,248	3-Μέθυλο-θειο-1-προπανόλη	0,49	0,41	0,48	0,42
37,3309	Βενζοθειαζόλη	0,04	0,04	0,03	0,02
44,8305	Διφαινυλοσουλφόνη	0,03	0,02	0,02	0,01
	Σύνολο	0,81	0,70	0,78	0,66

0=δεν προσδιορίστηκε.

*Οι τιμές (ως mg/L 4-μεθυλο-2-πεντανόλη) που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από τρεις επαναλήψεις (n=3).

Οι ενώσεις που περιέχουν θείο μπορούν να επηρεάσουν το άρωμα και τη γεύση του οίνου, είτε θετικά είτε αρνητικά (Ebelier & Thorngate, 2009).

Έγινε έλεγχος μεταξύ δυο παραμέτρων για τους οίνους Ντεμπίνα, μεταξύ οινοποιείων από δυο εσοδείες και μεταξύ εσοδειών από διαφορετικά οινοποιεία σύμφωνα με το μη παραμετρικό τεστ Mann Whitney U ($p < 0,05$). Δεν παρουσιάστηκαν στατιστικές διαφορές σε καμία από τις δυο παραμέτρους.

Άλλες ενώσεις

Στον Πίνακα 20, παρουσιάζονται ενώσεις οι πτητικές ενώσεις οίνων ποικιλίας Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία που ανήκουν σε άλλες ομάδες πτητικών.

Πίνακας 20. Άλλες πτητικές ενώσεις (mg/L) για οίνους Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία μέσω SPME GC x GC-TOF-MS.

Χρόνος κατακράτησης	Ενώσεις	Ντεμπίνα I, εσοδεία	Ντεμπίνα I, εσοδεία	Ντεμπίνα II, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα II, εσοδεία 2022
---------------------	---------	---------------------	---------------------	---------------------------	---------------------------

τησης, min		2021	2022		
5,49965	Τετραϋδροφουράνιο	0,45*	0,49	0,44	0,51
8,74944	(1S)-2,6,6-Τριμέθυλοβικυκλο[3.1.1]-επτ-2-ενιο	0,74	0,65	0,81	0,77
9,49939	Τολουόλιο	0,02	0,02	0,02	0,02
12,3325	Αιθυλοβενζόλιο	0,83	0,95	0,84	0,94
12,8325	p-Ξυλένιο	1,64	2,01	2,06	1,62
15,6657	1-Αιθυλο-3-μεθύλο-βενζόλιο	0,35	0,36	0,30	0,32
15,749	2-Πεντυλο φουράνιο	0,02	0,02	0,02	0,01
16,8323	Δικυκλο-[4.2.0]οκτα-1,3,5-τριένιο	3,32	3,38	3,26	3,47
17,7489	Φουρφορυλικός αιθυλαιθέρας	0,06	0,08	0,07	0,09
18,9155	Στυρένιο	0,03	0,02	0,03	0,02
19,3321	α-Μέθυλοστυρένιο	0,02	0,02	0,05	0,06
22,9152	1-Αιθενυλο-3-αιθυλο-βενζόλιο	0,39	0,41	0,39	0,41
23,2485	1-Αιθενυλο-4-αιθυλο-βενζόλιο	0,56	0,58	0,67	0,73
24,9984	Γερανυλο-αιθυλαιθέρας 2	0,01	0,01	0,01	0,01
28,2482	Βενζονιτρίλιο	0,16	0,17	0,18	0,20
28,7482	2-Αιθυλο-1-H-ινδένιο	0,02	0,02	0,01	0,01
29,9981	Υδραζίδιο μυρμηκικού οξέος	0,08	0,07	0,08	0,07
32,4979	Οξυμεθοξυ-φαινύλιο	1,00	0,96	0,91	1,12
32,1646	TDN (1,1,6-τριμέθυλο-1,2-διυδροναφθαλίνιο)	0,01	0,01	0,01	0,01
36,831	β-Ιονόνη	0,01	0,01	0,01	0,01
43,4972	Γλυκερίνη	0,37	0,36	0,38	0,41
46,6637	Στιλβένιο	0,03	0,02	0,06	0,04
	Σύνολο	17,90	18,06	17,91	18,43

0=δεν προσδιορίστηκε.

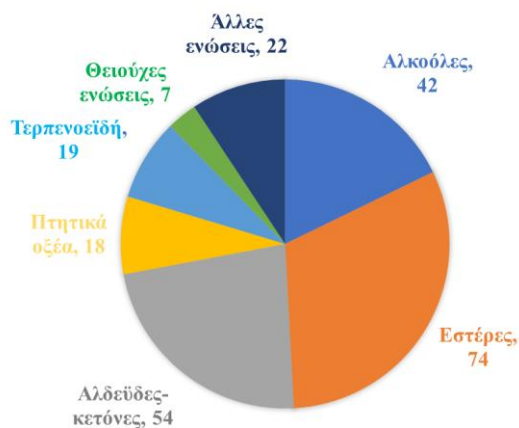
*Οι τιμές (ως mg/L 4-μεθυλο-2-πεντανόλη) που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από τρεις επαναλήψεις (n=3).

Σε αυτήν την κατηγορία είναι οι υπόλοιπες ενώσεις που προσδιορίστηκαν.

Έγινε έλεγχος μεταξύ δυο παραμέτρων για τους οίνους Ντεμπίνα, μεταξύ οινοποιείων από δυο εσοδείες και μεταξύ εσοδειών από διαφορετικά οινοποιεία σύμφωνα με το μη παραμετρικό τεστ Mann Whitney U ($p < 0,05$). Δεν παρουσιάστηκαν στατιστικές διαφορές σε καμία από τις δυο παραμέτρους.

7.1.4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Μελετώντας τα επίπεδα πτητικών ενώσεων των οίνων Ντεμπίνα προσδιορίστηκαν ημι-ποσοτικά 236 ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές παρουσιάζονται στο Γράφημα 1.



Γράφημα 1. Ομάδες πτητικών ενώσεων και ο αριθμός των ενώσεων που προσδιορίστηκαν στους οίνους Ντεμπίνα.

Οι τιμές των πτητικών ενώσεων των οίνων Ντεμπίνα δεν παρουσιάζουν στατιστικές διαφορές ούτε όταν επεξεργάστηκαν ανά οινοποιείο από δυο εσοδείες ούτε όταν επεξεργάστηκαν ανά εσοδεία από διαφορετικά οινοποιεία.

Μεταξύ των ενώσεων που προσδιορίστηκαν υπάρχουν ενώσεις που προσδιορίστηκαν σε όλα τους οίνους Ντεμπίνα και είναι γνωστό ότι υπάρχουν στους λευκούς οίνους και συμβάλλουν στο άρωμά τους. Ενδεικτικά κάποιες από αυτές τις ενώσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 21.

Πίνακας 21. Ενώσεις που προσδιορίστηκαν σε όλους τους οίνους Ντεμπίνα και είναι γνωστές στη βιβλιογραφία για λευκούς οίνους.

Ομάδες Ενώσεων	Ενώσεις	Ντεμπίνα I, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα I, εσοδεία 2022	Ντεμπίνα II, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα II, εσοδεία 2022	Περιγραφή αρώματος από τη βιβλιογραφία
Αλκο- όλες	1-Προπανόλη	0,04*	0,06	0,06	0,04	Γλυκιά οσμή (Furdikova et al., 2017)
	2-Μέθυλο-1-προπανόλη	1,40	1,48	1,89	1,33	Άρωμα φρούτων, θερμή αίσθηση της αλκοόλης και ένα είδος διαλυτικού χαρακτήρα (Styger et al., 2011)
	2-Μέθυλο-1-βουτανόλη	5,55	5,67	6,02	6,25	Νότες λουλουδιών, μελιού και φρούτων (Carpena et al., 2020)
	3-Μέθυλο-1-βουτανόλη ή	32,44	32,80	33,48	32,91	Πικάντικη, φρουτώδης οσμή μυρωδιά μπανάνας

Ισοαμυλική αλκοόλη					(Furdikova et al., 2017)
2-Εξανόλη	3,26	3,28	3,16	3,30	Ποώδη, πικάντικη μυρωδιά και οσμή κουνουπιδιού (Chin et al., 2011)
3-Μεθυλο-1-πεντανόλη	0,75	0,71	1,06	1,15	Άρωμα που θυμίζει κονιάκ, κρασί, φρουτώδης μυρωδιά (Furdikova et al., 2017)
1-Εξανόλη	13,08	13,85	13,09	13,85	Αρώματα λουλουδιών, τριαντάφυλλων, μελιού και φρουτώδη αρώματα (Lan et al., 2019).
(Z)-3-Εξεν-1-ολη	0,72	0,85	0,64	0,76	Αρώματα φρέσκου, κομμένου χόρτου (Aznar et al., 2001).
3-Εξεν-1-ολη	4,08	4,50	4,35	4,02	Φρέσκο άρωμα (Furdikova et al., 2017)
1-Οκτεν-3-όλη	0,35	0,30	0,35	0,30	Δυνατή μυρωδιά, οσμή μανιταριού, γήινη, πράσινη, ζωώδης μυρωδιά (Chin et al., 2011).
1-Επτανόλη	0,27	0,35	0,28	0,39	Μυρωδάτη φυλλώδης, φυτική οσμή (Furdikova et al., 2017)
2-Αιθυλο-1-εξανόλη	1,32	1,64	1,82	1,74	Αρώματα από εσπεριδοειδή, φρέσκια οσμή, λουλουδάτη, λιπαρή γλυκιά μυρωδιά (Furdikova et al., 2017)
2,3-Βουτανοδιολη	3,71	3,45	3,21	3,02	Φρουτώδης, κρεμώδης, βουτυρώδης οσμή (Furdikova et al., 2017).
1-Οκτανόλη	0,47	0,44	0,47	0,44	Οσμή που θυμίζει ορτοκάλι, τριαντάφυλλο, λιπαρή, γλυκιά, ποώδη μυρωδιά (Chin et al., 2011).
3,7-Διμεθυλο-1,5,7-οκτατριεν-3-ολη	0,04	0,04	0,03	0,03	Άρωμα λουλουδιών (Stoj et al., 2023).
2-Φουρανο-μεθανόλη	0,01	0,01	0,01	0,01	Γλυκιά οσμή που θυμίζει καραμέλα (Furdikova et al., 2017).
1-Δεκανόλη	0,11	0,08	0,12	0,12	Λιπαρή, γλυκιά, λουλουδάτη, οσμή πορτοκαλιού (Furdikova et al., 2017)
Βενζυλική αλκοόλη	0,09	0,07	0,09	0,09	Φρουτώδης, πικάντικη, γλυκιά, χημική μυρωδιά (Chin et al., 2011).
Φαινυλαιθανόλη	31,70	30,67	31,02	32,73	Αρώματα που θυμίζουν

						τριαντάφυλλο (Zhang et al., 2023).
	Φαινόλη	0,55	0,57	0,61	0,52	Φαινολική οσμή που μοιάζει με μελάνι (Ghadinasli et al., 2018).
	2-Αιθυλοφαινόλη	0,01	0	0,01	0,02	Γλυκό, λουλουδάτο άρωμα, τριαντάφυλλο, μέλι, άρωμα (Furdikova et al., 2017).
Εστέρες	Οξικός αιθυλεστέρας	17,95	6,04	16,23	6,38	Ευχάριστο άρωμα είτε ξινό, ελαττωματικό άρωμα, οσμή από βερνίκι νυχιών (Ebeler&Thorngate, 2009; Furdikova et al., 2019
	Προπανοϊκός αιθυλεστέρας	0,66	0,61	0,70	0,65	Φρουτώδες άρωμα (Komes et al., 2006)
	Βουτανοϊκός αιθυλεστέρας	18,65	19,02	19,84	20,66	Γλυκό, φρουτώδες άρωμα (Furdikova et al., 2017).
	3-Μεθυλο-βουτανοϊκός αιθυλεστέρας ή ισοβαλερικός αιθυλεστέρας	1,27	1,49	1,22	1,99	Γλυκό, άρωμα ανανά, μήλου, πορτοκαλιού (Furdikova et al., 2017).
	Οξικός 3-μεθυλο-βουτυλεστέρας ή Οξικός εστέρας της ισοαμυλικής αλκοόλης	26,48	26,12	27,12	26,27	Άρωμα μπανάνας (Ebeler & Thorngate, 2009).
	2-Βουτενοϊκός αιθυλεστέρας	1,23	1,20	1,20	1,32	Πικάντικο άρωμα, σαν ρούμι και κονιάκ (Furdikova et al., 2017).
	Οξικός πεντυλεστέρας ή οξικός αμυλεστέρας	0,23	0,19	0,20	0,13	Φρουτώδες άρωμα, βοτανικό (Carpena et al., 2020).
	Εξανοϊκός αιθυλεστέρας ή καπροϊκός αιθυλεστέρας	11,93	11,29	12,61	13,13	Άρωμα μήλου (Lilly et al., 2000)
	Οξικός εξυλεστέρας	0,89	1,05	0,80	1,21	Φρουτώδες, βοτανικό άρωμα (Carpena et al., 2020).
	Επτανοϊκός αιθυλεστέρας	0,77	0,72	0,66	0,71	Φρουτώδες άρωμα, ανανά, μπανάνα, κονιακ (Furdikova et al., 2017).
	Οκτανοϊκός αιθυλεστέρας ή Καπρυλικός αιθυλεστέρας	26,13	29,84	28,86	30,69	Άρωμα μήλου (Lilly et al., 2000).
	3-Υδροξυ-βουτανοϊκός	0,04	0,02	0,08	0,04	Φρουτώδες άρωμα, πράσινου, σταφυλιού,

	αιθυλεστέρας					μήλου (Furdikova et al., 2017).
	Εννεανοϊκός αιθυλεστέρας	0,72	0,58	0,81	0,66	Φρουτώδες άρωμα , τριαντάφυλλο, κέρινο, ρούμι, (Furdikova et al., 2017).
	2-Υδροξυ-4-μέθυλο-πεντανοϊκός αιθυλεστέρας	0,25	0,22	0,20	0,25	Οσμή φρέσκου βατόμουρου (Furdikova et al., 2017).
	Γαλακτικό ισοαμύλιο	0,07	0,05	0,09	0,15	Φρουτώδες, κρεμώδες άρωμα (Furdikova et al., 2017).
	Δεκανοϊκός αιθυλεστέρας	35,27	36,67	36,21	35,80	Φρουτώδες, γλυκό άρωμα (Carpena et al., 2020).
	γ-Βουτυρολακτόνη	1,91	2,06	2,11	2,32	Κρεμώδες και λιπαρό άρωμα (Furdikova et al., 2017).
	Ηλεκτρικός διαθυλεστέρας ή βουτανοδιοϊκός διαιθυλεστέρας	5,19	6,05	5,19	6,11	Ήπια, φρουτώδης, μαγειρεμένη μυρωδιά μήλου (Furdikova et al., 2017).
	9-Δεκενοϊκός αιθυλεστέρας	3,57	4,21	3,68	4,11	Φρουτώδες, λιπαρό άρωμα (Furdikova et al., 2017).
	Οξικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας (2PA)	5,09	4,81	4,65	4,49	Οσμές από τριαντάφυλλο, μέλι, λουλούδια (Styger et al., 2011).
	Δωδεκανοϊκός αιθυλεστέρας	5,13	2,43	5,46	2,93	Άρωμα από σαπούνι (Gonzalez-Barreiro et al., 2015).
	Βουτανοδιοϊκός μονοαιθυλεστέρας	2,14	1,89	2,61	2,05	Άρωμα σοκολάτας (Chang et al., 2014).
Αλδεΐδες και κετόνες	Εξανάλη	0,09	0,08	0,09	0,08	Λιπαρή, πράσινη και χλωδής μυρωδιά (Chin et al., 2011).
	Οκτανάλη	1,44	1,44	1,51	1,27	Γήινη οσμή (Chin et al., 2011).
	Εννεανάλη	1,76	1,83	2,10	1,94	Λιπαρή οσμή (Chin et al., 2011).
	(Ζ)-2-Οκτενάλη	0,02	0,02	0,01	0,01	Οσμή πράσινου, φυλλώδη οσμή (Chin et al., 2011).
	Φουρφουράλη	0,14	0,16	0,13	0,16	Άρωμα από βούτυρο, καμμένη ζάχαρη, ανθισμένη μυρωδιά (Aznar et al., 2021).
	Δεκανάλη	0,53	0,55	0,53	0,59	Γλυκό άρωμα, θυμίζει πορτοκάλι, κηρώδη, οσμή φλοιού εσπεριδοειδών (Furdikova et al., 2017).
	Βενζαλδεΐδη	0,64	0,81	0,72	0,82	Μυρωδιά αμυγδάλου (Furdikova et al., 2017)

	Βενζακεταλδεϋδη	1,07	1,16	1,04	1,26	Μέλι, τριαντάφυλλο, άρωμα λουλουδιών (Chang et al., 2014)
	Ακετοφαινόνη	0,13	0,20	0,10	0,10	Γλυκό, αμυγδαλωτό, άρωμα βανίλιας (Furdikova et al., 2017).
	Δωδεκανάλη	0,04	0,03	0,04	0,03	Γλυκό, κέρινο, λιπαρό άρωμα, άρωμα από εσπεριδοειδή (Furdikova et al., 2017; Alti-Palacios et al. 2023).
	Διυδρο-5-πεντυλο-2(3H)-φουρανόνη	0,02	0,01	0,02	0,01	Βουτυρώδη αρώματα στον οίνο (Furdikova et al., 2017)
Οξέα	Οξικό οξύ	1,21	1,44	1,69	1,32	Οσμή ξιδιού (Furdikova et al., 2017)
	Προπανοϊκό οξύ	0,05	0,05	0,04	0,06	Δυνατή όξινη και σαν γαλακτοκομική μυρωδιά (Furdikova et al., 2017).
	2-Μεθυλοπροπανοϊκό οξύ	0,62	0,59	0,62	0,59	Γλυκιά μυρωδιά παρόμοια με μήλο (Styger et al., 2011).
	Βουτανοϊκό οξύ	1,14	1,16	1,00	1,21	Αιχμηρή, τυρώδης, βουτυρώδης μυρωδιά (Furdikova et al., 2017).
	2-Μεθυλοβουτανοϊκό οξύ	0,33	0,34	0,27	0,35	Φρουτώδες, γλυκό άρωμα (Furdikova et al., 2017).
	Εξανοϊκό οξύ	3,85	3,91	3,97	4,34	Ιδρωμένη, πικάντικη, τυρώδης, ταγγισμένη μυρωδιά (Alti-Palacios et al. 2023).
	Επτανοϊκό οξύ	0,09	0,12	0,08	0,12	Τυρώδης, κηρώδης, ιδρωμένη μυρωδιά (Furdikova et al., 2017).
	Οκτανοϊκό οξύ	6,43	6,41	6,19	6,45	Λιπαρή, τυρώδης, φρέσκια, μυρωδιά (Alti-Palacios et al. 2023)
	Σορβικό οξύ	0,15	0,08	0,57	0,52	Ήπια μυρωδιά (Mendes et al., 2012).
	Εννεανοϊκό οξύ	0,78	0,48	0,73	0,40	Κέρινη, βρώμκη, τυρώδης μυρωδιά (Furdikova et al., 2017).
Τερπενοειδή	α-Πινένιο	0,02	0,01	0,03	0,02	Ξυλώδες πεύκο, καμφορώδες, φρέσκια φυτική μυρωδιά (Alti-Palacios et al., 2023).
	Καμφένιο	0,01	0,01	0,02	0,01	Οσμή πράσινου, ξυλώδης, θυμίζει καμφορά (Furdikova et al., 2017)

β-Πινένιο	0,02	0,02	0,02	0,02	Εσπεριδοειδή, λουλουδάτο, φρούτο, πράσινο, πεύκο, γλυκό, άρωμα ξύλου (Alti-Palacios et al., 2023).
3-Καρένιο	0,23	0,21	0,24	0,22	Εσπεριδοειδή, οσμή φλούδας πορτοκαλιού (Alti-Palacios et al., 2023).
β-Μυρσένιο	0,29	0,21	0,26	0,19	Πιπεράτη, πικάντικη, βαλσάμικη, πλαστική μυρωδιά (Alti-Palacios et al., 2023).
D-Λιμονένιο	0,44	0,34	0,26	0,34	Οσμή που θυμίζει πεύκο, πιπεράτη μυρωδιά (Wang et al., 2023).
β-Φελλανδρένιο	0,03	0,02	0,03	0,02	Άρωμα από πιπεράτη μέντα και ελαφρώς οσμή εσπεριδοειδών (Alti-Palacios et al. 2023)
γ-Τερπινένιο	0,22	0,20	0,25	0,19	Άρωμα από εσπεριδοειδή, ελαιώδης μυρωδιά (Wang et al., 2023).
π-Κιμένιο	2,50	2,51	2,70	2,46	Ξυλώδης οσμή, αρώματα από εσπεριδοειδή, λεμόνι, πικάντικη μυρωδιά (Furdikova et al., 2017)
Μεσιτιλένιο	4,01	4,27	4,62	4,13	Χαρακτηριστική γλυκιά ελαφριά οσμή (Karimali et al., 2019).
trans-Οξείδιο του τριανταφύλλου	0,02	0,02	0,03	0,03	Γήινο άρωμα, άρωμα λουλουδιού (Kostrz & Satora, 2018).
Λιναλοόλη	0,33	0,26	0,28	0,24	Λουλουδένιο, φρουτώδες, μοσχάτο άρωμα (Papadopoulou & Roussis, 2001; Styger et al., 2011).
Λονγκιφολένιο	0,02	0,02	0,02	0,01	Ξυλώδη οσμή (Wang et al., 2023)
Τερπινεν-4-όλη	0,01	0,01	0,01	0,01	Οσμή μοσχοκάρυδου (Wang et al., 2023)
(E)-β-Φαρνεσένιο	0,01	0,01	0,01	0,01	Ξυλώδες γλυκό άρωμα (Wang et al., 2023)
cis-β-Φαρνεσένιο	0,01	0,01	0,01	0,01	Ξυλώδη οσμή και οσμή πράσινου (Furdikova et al., 2017)
α-Τερπινεόλη	0,05	0,04	0,04	0,03	Λουλουδένιο, ξυλώδες άρωμα στον οίνο (Kostrz & Satora, 2018)
Κιτρονελλόλη	0,03	0,02	0,02	0,01	Άρωμα πράσινου λεμονιού (Ruiz et al.,

						2019).
	Ευγενόλη	0,01	0,01	0,01	0,01	Άρωμα από γαρύφαλλο και βαλσάμικο (Aznar et al., 2001).
Θειού- χες Ενώσεις	Δωδρο-2-μέθυλο-3(2H)-θειοφαινόνη	0,17	0,17	0,17	0,15	Πικάντικες οσμές, οσμή καφέ και βενζίνης (Chin et al., 2011).
	3 - (Μεθυλο-θειο) προπανοϊκός αιθυλεστέρας	0,04	0,03	0,04	0,03	Αρώματα θείου, φρουτώδη οσμή και άρωμα ντομάτας (Furdikova et al., 2017).
	3-Μέθυλο-θειο-1-προπανόλη	0,49	0,41	0,48	0,42	Ανεπιθύμητα αρώματα πατάτας, κουνουπιδιού και βραστού λαχανικού (Lan et al., 2019) και δυνατές οσμές σαν σούπα ή κρέας (Chin et al., 2011).
Άλλες Ενώσεις	Τολουόλιο	0,02	0,02	0,02	0,02	Πικάντικη, φρουτώδης μυρωδιά (Chang et al., 2014).
	Αιθυλοβενζόλιο	0,83	0,95	0,84	0,94	Δυνατή μυρωδιά (Yan et al., 2020).
	2-Πεντυλο φουράνιο	0,02	0,02	0,02	0,01	Φρουτώδη αρώματα, γήινα, αρώματα πράσινου (Furdikova et al., 2017).
	Βενζονιτρίλιο	0,16	0,17	0,18	0,20	Ποώδης, πράσινη οσμή (Chang et al., 2014)
	TDN (1,1,6-τριμέθυλο-1,2-διυδρωναφθαλίνιο)	0,01	0,01	0,01	0,01	Άρωμα πετρελαίου κηροζίνης ιδιαίτερα στα παλαιά κρασιά Riesling (Ebeler&Thorngate,2009).
	β-Ιονόνη	0,01	0,01	0,01	0,01	Άρωμα σαν βιολέτας(Kortz & Satora, 2018).

*Οι τιμές (ως mg/L 4-μεθυλο-2-πεντανόλη) που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από τρεις επαναλήψεις (n=3).

Ενώσεις του Πίνακα 21 που αξίζει να σχολιαστούν είναι ο οξικός αιθυλεστέρας που προσδιορίστηκε στους οίνους Ντεμπίνα I, 2022 (17,95 mg/L) και Ντεμπίνα II, 2022 (16,23 mg/L), ενώ στους οίνους Ντεμπίνα I, 2021 (6,04 mg/L) και Ντεμπίνα II, 2021 (6,38 mg/L). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η ένωση αυτή όταν υπάρχει στους οίνους δίνει είτε ευχάριστο άρωμα είτε ξινό, ελαττωματικό άρωμα, οσμή από βερνίκι νυχιών (Ebeler&Thorngate, 2009; Furdikova et al., 2019). Ακόμη, ο δωδεκανοϊκός αιθυλεστέρας που προσδιορίστηκε στους οίνους Ντεμπίνα I, 2022 (5,13 mg/L) και Ντεμπίνα II, 2022 (5,46 mg/L), ενώ στους οίνους Ντεμπίνα I, 2021 (2,43 mg/L) και Ντεμπίνα II, 2021 (2,93 mg/L). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η ένωση αυτή προσδίδει στους οίνους άρωμα από σαπούνι (Gonzalez-Barreiro et al., 2015).

Επίσης, προσδιορίστηκαν 18 ενώσεις που υπάρχουν σε μερικούς από τους οίνους που εξετάστηκαν. Στον Πίνακα 22 παρουσιάζονται ενώσεις που προσδιορίστηκαν σε μερικούς από τους οίνους Ντεμπίνα.

Πίνακας 22. Ενώσεις που προσδιορίστηκαν σε μερικούς από τους οίνους Ντεμπίνα.

Ομάδες Ενώσε-ων	Ενώσεις	Ντεμπίνα I, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα I, εσοδεία 2022	Ντεμπίνα II, εσοδεία 2021	Ντεμπίνα II, εσοδεία 2022
Αλκοόλες	6-Μέθυλο-5-επτεν-2-όλη	Δ.Π	0,01	0,02	0,01
	3-Επτεν-1-όλη	0,02	0,02	0,02	Δ.Π
	cis-Επτεν-4-όλη	0,02	Δ.Π	0,04	0,01
	2-Δωδεκανόλη	Δ.Π	0,01	Δ.Π	Δ.Π
	2-Αιθυλοφαινόλη	0,01	Δ.Π	0,01	0,02
	α-Μεθυλο-βενζυλομεθανόλη	0,01	Δ.Π	0,03	0,03
Εστέρες	2-Αιθυλο-εξανοϊκός αιθυλεστέρας	Δ.Π	Δ.Π	0,03	0,05
	(L)-2-Υδροξυ-προπανοϊκός αιθυλεστέρας	Δ.Π	Δ.Π	0,60	0,71
	Οξικό ορθο τερτ-βουτυλοκυκλο-εξυλιο	0,01	Δ.Π	0,01	0,01
	Ηλεκτρικός βουτυλαιθυλεστερας	Δ.Π	Δ.Π	0,02	0,01
	Δωδεκανοϊκός μεθυλεστέρας	0,01	Δ.Π	0,04	0,01
Αλδεΐδες και κετόνες	2-Μέθυλο-4-επτανόνη	0,03	0,05	Δ.Π	Δ.Π
	5-Μέθυλο-3-επτανόνη	Δ.Π	Δ.Π	0,02	0,02
	4-Μεθυλο-βενζαλδεΐδη	0,01	0,01	0,01	Δ.Π
	(E)-2-Δεκανάλη	0,01	0	0,01	Δ.Π
	(E)-Κιναμαλδεΐδη	0,11	0,10	0,14	Δ.Π
Οξέα	Πεντανοϊκό οξύ	0,08	0,12	Δ.Π	0,15
	(E)-2-Εξενοϊκό οξύ	0,04	0,03	0,02	Δ.Π

Δ.Π= ένωση που δεν προσδιορίστηκε.

*Οι τιμές (ως mg/L 4-μεθυλο-2-πεντανόλη) που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από τρεις επαναλήψεις (n=3).

Από τις ενώσεις του Πίνακα 22, η 2-αιθυλοφαινόλη προσδιορίστηκε σε όλους τους οίνους εκτός από τον οίνο Ντεμπίνα I, εσοδεία 2022. Η ένωση αυτή αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι προσδίδει στους οίνους γλυκό, λουλουδάτο άρωμα, νότες από τριαντάφυλλο και μέλι (Furdikova et al., 2017). Επίσης, η 4-μεθυλο-βενζαλδεΐδη δεν προσδιορίστηκε στον οίνο Ντεμπίνα II, 2022. Στη βιβλιογραφία, η 4-μεθυλο-βενζαλδεΐδη αναφέρεται ότι δίνει στους οίνους φρουτώδη και φαινολική οσμή, άρωμα κεράσι (Alti-Palacios et al. 2023). Ακόμη, το πεντανοϊκό οξύ δεν προσδιορίστηκε στον οίνο Ντεμπίνα II, 2021. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η ένωση αυτή δίνει έντονη μυρωδιά σαν τυρί (Furdikova et al., 2017).

Η μεγάλη πλειοψηφία των πτητικών ενώσεων ήταν κοινές για όλους τους οίνους Ντεμπίνα και δεν παρουσιάζουν στατιστική διαφορά. Κατά συνέπεια, όσον αφορά και τα πτητικά συστατικά, εκείνο που χαρακτηρίζει τους οίνους Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα είναι η ποικιλία Ντεμπίνα.

7.2 ΟΙΝΟΙ ΝΤΕΜΠΙΝΑ, ΡΟΜΠΟΛΑ ΚΑΙ ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑ

7.2.1 ΒΑΣΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΟΙΝΩΝ ΝΤΕΜΠΙΝΑ, ΡΟΜΠΟΛΑ ΚΑΙ ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑ

Δεδομένου ότι δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στα επίπεδα βασικής σύστασης, του δείκτη φαινολικών, των ομάδων φαινολικών ενώσεων, των ολικών ελεύθερων σουλφυδρυλομάδων, της αντιοξειδωτικής δράσης (μέθοδοι Folin-Ciocalteu και FRAP), της εκκαθάρισης ριζών υδροξυλίου και της αντιφλεγμονώδους δράσης μεταξύ των οίνων Ντεμπίνα ούτε όταν επεξεργάστηκαν ανά οινοποιείο από δυο εσοδείες ούτε όταν επεξεργάστηκαν ανά εσοδεία από διαφορετικά οινοποιεία, οι τέσσερις οίνοι Ντεμπίνα ομαδοποιήθηκαν.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης οίνων Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα, ΠΟΠ Ρομπόλα Κεφαλληνίας και Μαλαγουζιά, όπου οίνοι Ντεμπίνα αντιστοιχούν σε δείγματα εσοδειών 2021 και 2022 από οινοποιείο Ζοίνος και δείγματα εσοδειών 2021 και 2022 από κτήμα Γκλίναβος, οίνοι Ρομπόλα (εσοδείας 2021 και 2022, Συνεταιρισμός παραγωγών Ρομπόλας Κεφαλονιάς) και οίνοι Μαλαγουζιά (εσοδείας 2021 και 2022, κτήμα Γκλίναβος).

Στον Πίνακα 23 παρουσιάζονται η βασική σύσταση και η απορρόφηση στα 420 nm οίνων ποικιλιών Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά.

Πίνακας 23. Βασική σύσταση και απορρόφηση στα 420 nm οίνων ποικιλιών Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά

	Ντεμπίνα	Ρομπόλα	Μαλαγουζιά
Αλκοόλη, % vol	12,2* ^{a***} ± 0,2	12,5 ^{ab} ± 0,2	13,2 ^b ± 0,2
Ανάγοντα σάκχαρα, g/L	1,60 ^{ab} ± 0,05	1,10 ^a ± 0,06	2,50 ^b ± 0,05
Στερεό υπόλειμμα, g/L	15,30 ^a ± 0,11	15,60 ^{ab} ± 0,18	18,20 ^b ± 0,20
Τέφρα, g/L	2,2 ^a ± 0,2	2,30 ^a ± 0,13	2,10 ^a ± 0,11
Αλκαλικότητα τέφρας g/L in K ₂ CO ₃	2,10 ^a ± 0,06	2,10 ^a ± 0,02	2,00 ^a ± 0,17
Οξύτητα, g/L ως τρυγικό οξύ	6,20 ^b ± 0,07	5,00 ^a ± 0,07	5,20 ^{ab} ± 0,02
Πτητική οξύτητα, g/L ως οξικό οξύ	0,60 ^a ± 0,03	0,40 ^a ± 0,05	0,40 ^a ± 0,04
Απορρόφηση στα 420 nm	0,070 ^a ± 0,006	0,070 ^a ± 0,005	0,071 ^a ± 0,008

*Οι τιμές που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από δυο εσοδείες και η τυπική απόκλιση. Για τους οίνους Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία (n=4), για τους οίνους Ρομπόλα (n=2) και για τους οίνους Μαλαγουζιά (n=2).

**Οπου δεν υπάρχει κοινός εκθέτης στην οριζόντια σύγκριση, σύμφωνα με το μη παραμετρικό Kruskal Wallis και pairwise συγκρίσεις, υπάρχει στατιστική διαφορά (p<0,1).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 23, δηλαδή την εξέταση της βασικής σύστασης, οι οίνοι Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά διέφεραν στατιστικά

σημαντικά ως προς την αλκοόλη, τα ανάγοντα σάκχαρα, το στερεό υπόλειμμα και την οξύτητα (g/L ως τρυγικό οξύ).

Οι οίνοι Ντεμπίνα είχαν τα υψηλότερα επίπεδα οξύτητας (g/L ως τρυγικό οξύ) και οι οίνοι Μαλαγουζιά είχαν τα υψηλότερα επίπεδα αλκοόλης, αναγόντων σακχάρων και στερεού υπολείμματος. Οι παράμετροι τέφρα, αλκαλικότητα τέφρας, πτητική οξύτητα, απορρόφηση στα 420 nm ήταν σε παρόμοια επίπεδα σε όλους τους οίνους.

Οι τιμές της αλκοόλης, της οξύτητας και των αναγόντων σακχάρων για τους οίνους Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά συμπίπτουν στα πλαίσια των τιμών που έχουν τεθεί για ΠΟΠ οίνους Ντεμπίνα, οίνους ΠΟΠ Ρομπόλα, ξηρούς οίνους αντίστοιχα (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, nd). Ακόμη, η τέφρα και η αλκαλικότητα τέφρας είναι εντός των ορίων για όλους τους οίνους που αναφέρονται στη βιβλιογραφία σε λευκούς οίνους (Valaer, 1955).

Ανάλογες τιμές για την αλκοόλη και την οξύτητα αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία για οίνους Ντεμπίνα (Vaimakis & Roussis, 1993; Vaimakis & Roussis, 1996; Vaimakis & Roussis, 1997; Vaimakis et al., 1997; Roussis et al., 2000; Labropoulos & Roussis, 2007a; Roussis et al., 2007; Papadopoulou & Roussis, 2008; Sergianitis & Roussis, 2008; Tsiraki & Savvaidis, 2022).

Επίσης, κοντινές τιμές αναφέρονται στη βιβλιογραφία για την αλκοόλη, ενώ οι τιμές της οξύτητας είναι ελαφρώς υψηλότερες με αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για οίνους Ρομπόλα (Arvaniti et al., 2022). Ανάλογες τιμές για την αλκοόλη και την οξύτητα των οίνων Μαλαγουζιά αναφέρονται στη βιβλιογραφία για οίνους Μαλαγουζιά (Tourtoglou et al., 2014).

Με την μέτρηση της απορρόφησης στα 420 nm αποτιμάται το χρώμα του λευκού οίνου (Vaimakis & Roussis, 1995). Όλα τα κρασιά του πειράματος παρουσίασαν παρόμοιες τιμές. Ανάλογες τιμές αναφέρθηκαν και στη βιβλιογραφία για οίνους Ντεμπίνα (Vaimakis & Roussis, 1993; Vaimakis & Roussis, 1996; Vaimakis & Roussis, 1997; Roussis et al., 2000). Ανάλογες τιμές αναφέρονται και στη βιβλιογραφία για λευκούς οίνους (Vazquez et al., 2010).

7.2.2 ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΟΙΝΩΝ ΝΤΕΜΠΙΝΑ, ΡΟΜΠΟΛΑ ΚΑΙ ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑ

Στον Πίνακα 24 παρουσιάζονται τα επίπεδα του θειώδη ανυδρίτη οίνων ποικιλιών Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά.

Πίνακας 24. Θειώδης ανυδρίτης οίνων ποικιλιών Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά

	Ντεμπίνα	Ρομπόλα	Μαλαγουζιά
Ολικός θειώδης ανυδρίτης, mg/L	139* ^{***} ± 40	130 ^a ± 14	180 ^a ± 40
Ελεύθερος θειώδης ανυδρίτης, mg/L	45 ^a ± 19	56 ^a ± 12	58 ^a ± 20

Διορθωμένος ελεύθερος θειώδης ανυδρίτης, mg/L	30 ^a ± 11	24 ^a ± 8	39 ^a ± 17
---	----------------------	---------------------	----------------------

*Οι τιμές που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από δυο εσοδείες και η τυπική απόκλιση. Για τους οίνους Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία (n=4), για τους οίνους Ρομπόλα (n=2) και για τους οίνους Μαλαγουζιά (n=2).

**Όπου δεν υπάρχει κοινός εκθέτης στην οριζόντια σύγκριση, σύμφωνα με το μη παραμετρικό Kruskal Wallis και pairwise συγκρίσεις, υπάρχει στατιστική διαφορά (p<0,1).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 24, δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

Οι τιμές του θειώδη ανυδρίτη συμπίπτουν στα πλαίσια των τιμών που έχουν τεθεί για λευκούς οίνους (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, nd).

Παρόμοιες τιμές θειώδη ανυδρίτη αναφέρονται και στη βιβλιογραφία για οίνους Ντεμπίνα (Vaimakis & Roussis, 1993; Vaimakis & Roussis, 1996; Lambropoulos & Roussis, 2007a; Papadopoulou & Roussis, 2008). Οι πειραματικές τιμές των οίνων Ρομπόλα είναι λίγο υψηλότερες με αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για οίνους Ρομπόλα (Arvaniti et al., 2022). Ανάλογες τιμές θειώδη ανυδρίτη αναφέρονται και στη βιβλιογραφία για λευκούς οίνους (Vazquez et al., 2010).

Στον Πίνακα 25 παρουσιάζονται ομάδες φαινολικών ενώσεων και οι ολικές ελεύθερες σουλφυδρυλομάδες λευκών οίνων.

Πίνακας 25. Δείκτης φαινολικών, ομάδες φαινολικών ενώσεων και ολικές ελεύθερες σουλφυδρυλομάδες οίνων ποικιλιών Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά.

	Ντεμπίνα	Ρομπόλα	Μαλαγουζιά
Δείκτης Φαινολικών	11,5* ^{a**} ± 0,4	16,1 ^b ± 0,2	15,4 ^{ab} ± 0,2
Υδροξυκινναμωμικά οξέα, mg/L ως καφεϊκό οξύ	72 ^{ab} ± 3	138 ^b ± 5	40 ^a ± 2
ο-διφαινόλες, mg/L ως καφεϊκό οξύ	184 ^{ab} ± 6	206 ^b ± 9	73 ^a ± 4
φλαβανόλες, mg/L ως κατεχίνη	52 ^b ± 8	18,4 ^a ± 1,1	23,9 ^{ab} ± 1,3
Ταννίνες, g/L	0,13 ^{ab} ± 0,02	0,08 ^a ± 0,02	0,21 ^b ± 0,02
Ολικές ελεύθερες σουλφυδρυλομάδες, mg/L ως γλουταθειόνη	605 ^b ± 20	520 ^{ab} ± 40	428 ^a ± 12

*Οι τιμές που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από δυο εσοδείες και η τυπική απόκλιση. Για τους οίνους Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία (n=4), για τους οίνους Ρομπόλα (n=2) και για τους οίνους Μαλαγουζιά (n=2).

**Όπου δεν υπάρχει κοινός εκθέτης στην οριζόντια σύγκριση, σύμφωνα με το μη παραμετρικό Kruskal Wallis και pairwise συγκρίσεις, υπάρχει στατιστική διαφορά (p<0,1).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 25, ο δείκτης φαινολικών, οι ομάδες φαινολικών ενώσεων και οι ολικές ελεύθερες σουλφυδρυλομάδες οίνων Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά διέφεραν στατιστικά σημαντικά μεταξύ τους.

Οι οίνοι Ντεμπίνα παρουσίασαν υψηλότερες τιμές στα επίπεδα φλαβονολών σε σχέση με τους οίνους Ρομπόλα. Πράγματι, οι τιμές των οίνων Ντεμπίνα είναι υψηλότερες σε σχέση με τους οίνους Ρομπόλα, όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία για τους οίνους αυτούς (Roussis et al., 2008). Επιπλέον, οι οίνοι Ντεμπίνα είχαν τα υψηλότερα επίπεδα ολικών ελεύθερων σουλφυδρυλομάδων από τους οίνους του πειράματος και τα χαμηλότερα τα είχαν οι οίνοι Μαλαγουζιά. Το ίδιο παρατηρήθηκε και στη βιβλιογραφία για οίνους Ντεμπίνα και Μαλαγουζιά (Kontogeorgos & Roussis, 2014).

Οι οίνοι Ρομπόλα παρουσίασαν τον υψηλότερο δείκτη φαινολικών. Επίσης, παρουσίασαν υψηλότερα επίπεδα υδροξυκινναμωμικών οξέων και ο-διφαινολών σε σχέση με τους οίνους Μαλαγουζιά που είχαν χαμηλότερα επίπεδα υδροξυκινναμωμικών οξέων και ο-διφαινολών. Οι ο-διφαινόλες έχουν μελετηθεί και από άλλους ερευνητές (Fotakis et al., 2012).

Αντίθετα, οι οίνοι Μαλαγουζιά είχαν υψηλότερα επίπεδα ταννινών σε σχέση με τους οίνους Ρομπόλα. Όσο χαμηλότερα είναι τα επίπεδα των ταννινών, τόσο πιο μαλακοί, λιγότερο πικροί είναι οι οίνοι (Aleixandre-Tudo & Toit, 2019). Επομένως, οι οίνοι Μαλαγουζιά πιθανά να είναι πιο πικροί στη γεύση σε σχέση με τους οίνους Ρομπόλα.

Οι πειραματικές τιμές των οίνων Ντεμπίνα και Ρομπόλα είναι υψηλότερες από αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για οίνους Ντεμπίνα και Ρομπόλα, αντίστοιχα (Roussis et al., 2008). Το ίδιο ισχύει και για τους οίνους Μαλαγουζιά με τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για λευκούς οίνους (Roussis et al., 2008).

Πράγματι, οι τιμές της συγκέντρωσης των φλαβονολών στους οίνους Ντεμπίνα είναι υψηλότερες από τους οίνους Ρομπόλα σύμφωνα με άλλες έρευνες (Roussis et al., 2008).

Οι πειραματικές τιμές του δείκτη φαινολικών είναι ανάλογες με αυτές που αναφέρονται και στη βιβλιογραφία για λευκούς οίνους (Vazquez et al., 2010). Επίσης, οι πειραματικές τιμές για τις φλαβανόλες και τα υδροξυκινναμωμικά οξέα είναι υψηλότερες με αυτές που αναφέρονται για λευκούς οίνους και για οίνους Ντεμπίνα και Ρομπόλα αντίστοιχα (Roussis et al., 2008).

Οι πειραματικές τιμές των ταννινών είναι μέσα στα όρια που αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία για λευκούς οίνους (Butnariu & Butu, 2019). Ακόμη, οι πειραματικές τιμές των ολικών ελεύθερων σουλφυδρυλομάδων ήταν κοντά με τις τιμές που καταγράφονται στη βιβλιογραφία για τους οίνους Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά αντίστοιχα (Kontogeorgos & Roussis, 2014).

Τα υψηλά επίπεδα ολικών ελεύθερων σουλφυδρυλομάδων του λευκού και ερυθρού οίνου υποδεικνύουν την πιθανή συμβολή τους στην αντιοξειδωτική ικανότητα τους (Kontogeorgos & Roussis, 2014).

7.2.3 ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΚΑΙ ΒΙΟΔΡΑΣΕΙΣ ΟΙΝΩΝ ΝΤΕΜΠΙΝΑ, ΡΟΜΠΟΛΑ ΚΑΙ ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑ

Στον Πίνακα 26, παρουσιάζεται η αντιοξειδωτική δράση οίνων ποικιλιών Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά, όπως προσδιορίστηκαν με τις μεθόδους Folin-Ciocalteu και FRAP.

Πίνακας 26. Αντιοξειδωτική δράση οίνων ποικιλιών Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά, όπως προσδιορίστηκαν με τις μεθόδους Folin-Ciocalteu και FRAP.

	Ντεμπίνα	Ρομπόλα	Μαλαγουζιά
Folin-Ciocalteu (mg/L ως γαλλικό οξύ)	352* ^{ab} **± 40	426 ^b ± 8	203 ^a ± 9
FRAP (mg/L ως γαλλικό οξύ)	142 ^b ± 17	135 ^{ab} ± 11	59 ^a ± 3

*Οι τιμές που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από δυο εσοδείες και η τυπική απόκλιση. Για τους οίνους Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία (n=4), για τους οίνους Ρομπόλα (n=2) και για τους οίνους Μαλαγουζιά (n=2).

**Όπου δεν υπάρχει κοινός εκθέτης στην οριζόντια σύγκριση, σύμφωνα με το μη παραμετρικό Kruskal Wallis και pairwise συγκρίσεις, υπάρχει στατιστική διαφορά (p<0,1).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 26, όλα τα λευκά κρασιά που εξετάστηκαν εμφάνισαν σημαντική αντιοξειδωτική δράση. Η αντιοξειδωτική δράση έχει βρεθεί ότι συσχετίζεται θετικά με τη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων (Paixao et al., 2007).

Σύμφωνα με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu, οι οίνοι Ρομπόλα εμφάνισαν μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση και διέφεραν στατιστικά σημαντικά με τους οίνους Μαλαγουζιά.

Οι οίνοι Ντεμπίνα είχαν τη μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση με τη μέθοδο FRAP. Η μέθοδος FRAP έχει μελετηθεί και από άλλους ερευνητές (Fotakis et al., 2012). Τέλος, παρατηρείται ότι οι οίνοι Μαλαγουζιά είχαν τις χαμηλότερες τιμές αντιοξειδωτικής δράσης με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu και FRAP.

Οι τιμές της αντιοξειδωτικής δράσης (μέθοδος Folin-Ciocalteu) για τα λευκά κρασιά του πειράματος ήταν κοντινές ή υψηλότερες από τις τιμές που δίνονται στη βιβλιογραφία για λευκούς οίνους (Vinson & Hontz, 1995; Roussou et al., 2004; Roussis et al., 2005b; Roussis et al., 2008; Gougoulas, 2009).

Οι πειραματικές τιμές των οίνων Ντεμπίνα (μέθοδος Folin-Ciocalteu) ήταν ανάλογες με τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για οίνους Ντεμπίνα (Roussis et al., 2000; Lambropoulos & Roussis, 2007a; Roussis et al., 2008). Επίσης, οι πειραματικές τιμές των οίνων Ρομπόλα ήταν κοντινές ή υψηλότερες με τις τιμές της βιβλιογραφίας για οίνους Ρομπόλα (Roussis et al., 2005b; Roussis et al., 2008; Xanthopoulou et al., 2010; Arvaniti et al., 2022). Ακόμη, οι πειραματικές τιμές αντιοξειδωτικής δράσης (Folin-Ciocalteu) για τους οίνους Μαλαγουζιά ήταν κοντινές ή χαμηλότερες από

αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για οίνους Μαλαγουζιά (Tourtoglou et al., 2014).

Στον Πίνακα 27, παρουσιάζεται η ικανότητα δέσμευσης ριζών υδροξυλίου και αντιφλεγμονώδης δράση οίνων ποικιλιών Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά.

Πίνακας 27. Εκκαθάριση ριζών υδροξυλίου και αντιφλεγμονώδης δράση οίνων ποικιλιών Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά.

	Ντεμπίνα	Ρομπόλα	Μαλαγουζιά
Εκκαθάριση ριζών υδροξυλίου, mg/L ως καφεϊκό οξύ	331* b** ± 30	147 ^{ab} ± 2,8	85 ^a ± 2,8
Αντιφλεγμονώδης δράση (% αναστολή)***	24 ^{ab} ± 2	39,6 ^b ± 0,8	18,6 ^a ± 0,6

*Οι τιμές που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από δυο εσοδείες και η τυπική απόκλιση. Για τους οίνους Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία (n=4), για τους οίνους Ρομπόλα (n=2) και για τους οίνους Μαλαγουζιά (n=2).

**Όπου δεν υπάρχει κοινός εκθέτης στην οριζόντια σύγκριση, σύμφωνα με το μη παραμετρικό Kruskal Wallis και pairwise συγκρίσεις, υπάρχει στατιστική διαφορά (p<0,1).

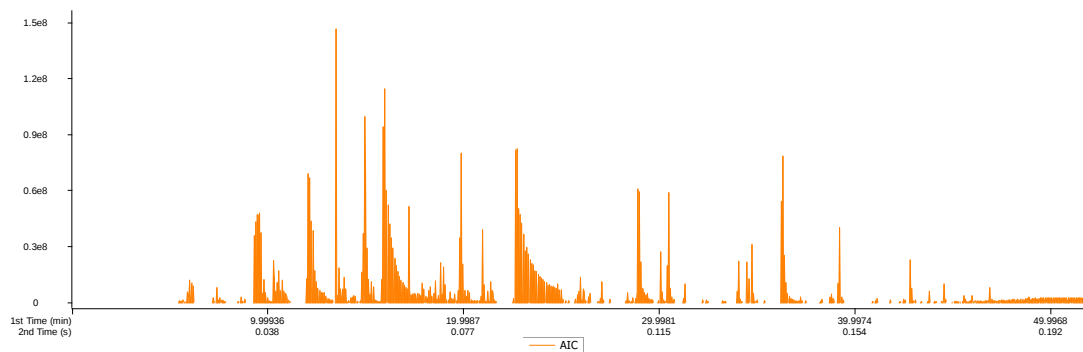
***Σε όλα τα δείγματα έγινε αραίωση 15 φορές.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 27, όλοι οι λευκοί οίνοι Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά εμφάνισαν ικανότητα δέσμευσης ριζών υδροξυλίου και αντιφλεγμονώδης δράση.

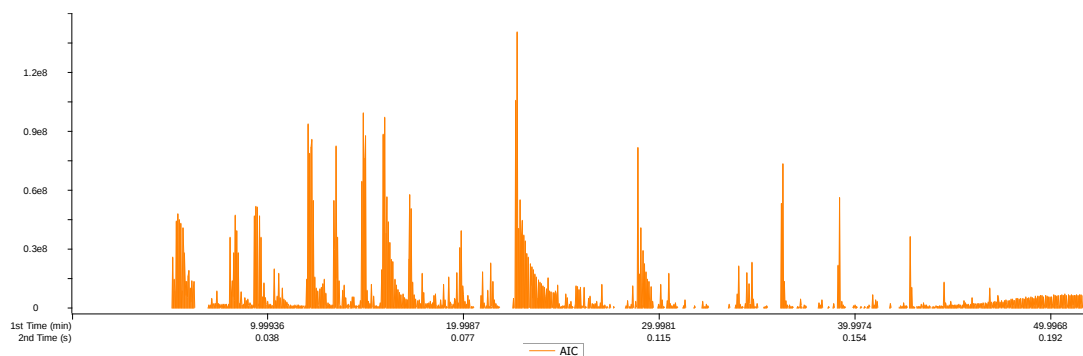
Οι οίνοι Ντεμπίνα εμφάνισαν υψηλότερη ικανότητα δέσμευσης ριζών υδροξυλίου από τους οίνους Μαλαγουζιά (στατιστικά σημαντικές διαφορές). Η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων σχετίζεται με την εκκαθάριση της ρίζας υδροξυλίου, ωστόσο δεν καθορίζει την αντιφλεγμονώδη δράση των δειγμάτων (Roussis et al., 2005b; Monagas et al., 2006). Οι οίνοι Ρομπόλα εμφάνισαν υψηλότερη αντιφλεγμονώδη δράση σε σχέση με τους οίνους Μαλαγουζιά που είχαν την χαμηλότερη.

Οι τιμές της εκκαθάρισης ριζών υδροξυλίου είναι ανάλογες με τις τιμές που αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία για λευκούς οίνους (Zhang et al., 2013).

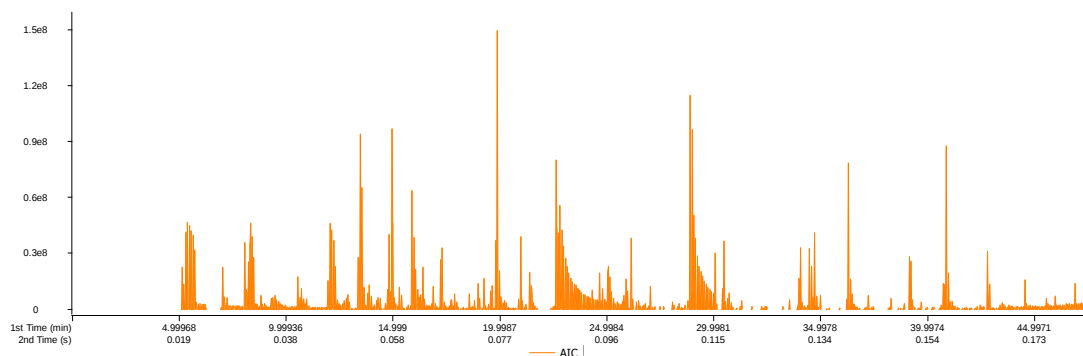
7.2.4 ΠΥΗΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΟΙΝΩΝ ΝΤΕΜΠΙΝΑ, ΡΟΜΠΟΛΑ ΚΑΙ ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑ



Εικόνα 21. Τυπικό χρωματογράφημα για τον οίνο ποικιλίας Ντεμπίνα με ανάλυση SPME-GC x GC-TOF-MS.



Εικόνα 22. Τυπικό χρωματογράφημα για τον οίνο ποικιλίας Ρομπόλα με ανάλυση SPME-GC x GC-TOF-MS.



Εικόνα 23. Τυπικό χρωματογράφημα για τον οίνο ποικιλίας Μαλαγουζιά με ανάλυση SPME-GC x GC-TOF-MS.

Η ένωση 4-Μέθυλο-2-πεντανόλη είναι το εσωτερικό πρότυπο (30 mg/L) που χρησιμοποιήθηκε για τον ημι-ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων.

Αλκοόλες

Στον Πίνακα 28, παρουσιάζονται οι πτητικές ενώσεις οίνων ποικιλιών Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά που ανήκουν στην ομάδα των Αλκοολών

Πίνακας 28. Αλκοόλες (mg/L) για οίνους ποικιλιών Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά μέσω SPME GC x GC-TOF-MS.

Χρόνος κατακρά- τησης, min	Ενώσεις	Ντεμπίνα	Ρομπόλα	Μαλαγουζιά
9,24941	1-Προπανόλη	0,05* ^a ***± 0,01	0,06 ^a ± 0,02	0,06 ^a ± 0,01
9,24941	2,5,5-Τριμέθυλο-3-εξιν-2- όλη	0,18 ^a ± 0,03	0,14 ^a ± 0,05	0,19 ^a ± 0,03
10,9993	2-Μέθυλο-1-προπανόλη	1,52 ^a ± 0,20	7,63 ^a ± 0,08	4,38 ^a ± 0,20
12,6659	1-Βουτανόλη	0,04 ^a ± 0,01	0,10 ^a ± 0,04	0,07 ^a ± 0,01
13,4158	4-Μέθυλο-2-πεντανόλη	30,0 ^a ± 0,0	30,0 ^a ± 0,0	30,0 ^a ± 0,0
14,7491	2-Μέθυλο-1-βουτανόλη	5,9 ^a ± 0,3	5,13 ^a ± 0,05	5,18 ^a ± 0,08
14,8324	3-Μεθυλο-1-βουτανόλη ή Ισοαμυλική αλκοόλη	32,9 ^a ± 0,4	29,5 ^a ± 1,5	22,9 ^a ± 1,3
15,249	2-Εξανόλη	3,25 ^a ± 0,06	3,0 ^a ± 0,15	2,92 ^a ± 0,04
15,8323	5-Μέθυλο-3-εξανόλη	0,41 ^a ± 0,03	0,37 ^a ± 0,01	0,38 ^a ± 0,03
16,3323	1-Πεντανόλη	0,07 ^a ± 0,02	0,14 ^a ± 0,06	0,25 ^a ± 0,02
18,4988	4-Μέθυλο-1-πεντανόλη	0,92 ^a ± 0,20	0,50 ^a ± 0,14	0,79 ^a ± 0,06
18,9155	3-Μέθυλο-1-πεντανόλη	1,5 ^a ± 0,4	1,0 ^a ± 0,2	1,35 ^a ± 0,12
19,4154	1-Βουτοξυ-2-προπανόλη	0,25 ^a ± 0,02	0,27 ^a ± 0,06	0,31 ^a ± 0,04
19,7487	1-Εξανόλη	13,5 ^a ± 0,4	7,2 ^a ± 0,5	13,2 ^a ± 0,5
20,6653	(Z)-3-Εξεν-1-ολη	0,96 ^a ± 0,06	0,64 ^a ± 0,02	Δ.Π
20,9153	3-Εξεν-1-ολη	3,7 ^a ± 0,8	0,2 ^a ± 0,0	2,8 ^a ± 0,2
20,9153	(E)-3-Εξεν-1-ολη	0,74 ^a ± 0,09	0,67 ^a ± 0,02	0,57 ^a ± 0,07
21,9986	2-Οκτανόλη	0,03 ^a ± 0,01	0,03 ^a ± 0,01	0,03 ^a ± 0,00
22,9985	1-Οκτεν-3-ολη	0,33 ^a ± 0,03	0,11 ^a ± 0,02	0,26 ^a ± 0,03
23,1652	1-Επτανόλη	0,32 ^a ± 0,06	0,19 ^a ± 0,05	0,22 ^a ± 0,03
24,2484	2-Αιθυλο-1-εξανόλη	1,6 ^a ± 0,2	1,9 ^a ± 0,7	1,79 ^a ± 0,17
24,9151	3-Αιθυλο-4-μέθυλο- πενταν-1-όλη	0,24 ± 0,04	Δ.Π	Δ.Π
25,915	2,3-Βουτανοδιολη	3,4 ^a ± 0,3	3,5 ^a ± 0,3	4,45 ^a ± 0,02
26,415	1-Οκτανόλη	0,46 ^a ± 0,02	0,45 ^a ± 0,03	0,47 ^a ± 0,01
27,9982	3,7-Διμέθυλο-1,5,7- οκτατριεν-3-ολη	0,04 ^{ab} ± 0,01	0,01 ^a ± 0,00	0,59 ^b ± 0,12
29,4148	1-Εννεανόλη	0,05 ^a ± 0,01	0,04 ^a ± 0,01	0,04 ^a ± 0,00

29,5814	2-Φουρανο-μεθανόλη	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00
31,0813	4-Βουτοξυ-1-βουτανόλη	0,06 ^a ± 0,01	0,05 ^a ± 0,00	0,02 ^a ± 0,03
31,0813	2-Ενδεκανόλη	0,03 ^a ± 0,01	0,02 ^a ± 0,01	0,04 ^a ± 0,01
31,748	(S)-1,3-Βουτανοδιόλη	Δ.Π	Δ.Π	0,14 ± 0,01
32,3313	1-Δεκανόλη	0,11 ^a ± 0,02	0,13 ^a ± 0,06	0,10 ^a ± 0,01
32,4146	(R)-3,7-Διμεθυλο-6-οκτεν-1-όλη	0,02 ^a ± 0,01	0,03 ^a ± 0,01	0,05 ^a ± 0,03
32,4146	α,α-Διμεθυλο-βενζυλ-μεθανόλη	0,02 ^a ± 0,01	0,02 ^a ± 0,01	0,03 ^a ± 0,00
35,4144	Βενζυλική αλκοόλη	0,09 ^a ± 0,01	0,13 ^a ± 0,07	0,05 ^a ± 0,02
36,2477	1,4-Βουτανοδιόλη	0,31 ^a ± 0,05	0,32 ^a ± 0,04	0,40 ^a ± 0,00
36,2477	Φαινυλαιθανόλη	31,5 ^a ± 0,9	23,0 ^a ± 1,4	28,7 ^a ± 1,1
36,331	2,6-Δισ(1,1-διμεθυλαιθυλ)-4-(1-μέθυλοπροπυλική αλκοόλη	0,02 ^a ± 0,00	0,03 ^a ± 0,01	0,02 ^a ± 0,00
37,1643	1-Δωδεκανόλη	0,24 ^a ± 0,02	0,20 ^a ± 0,07	0,21 ^a ± 0,10
38,2476	Φαινόλη	0,56 ^a ± 0,04	0,78 ^a ± 0,12	0,65 ^a ± 0,01
39,8308	4-Μεθυλο-φαινόλη ή π-κρεσόλη	Δ.Π	0,01 ± 0,00	Δ.Π
41,3307	2-Αιθυλοφαινόλη	0,02 ^a ± 0,01	0 ^a	0,02 ^a ± 0,00
41,414	α-Μεθυλο-βενζυλομεθανόλη	0,02 ^a ± 0,01	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00
41,7473	2-Μεθοξυ-4-βινυλική φαινόλη	0,13 ^a ± 0,02	0,22 ^a ± 0,04	0,12 ^a ± 0,03
46,747	2,5,8,11,14-Επταοξαδεκαδεκαν-16-όλη	0,06 ^a ± 0,03	0,07 ^a ± 0,04	0,05 ^a ± 0,00
50,3301	2,5,8,11,14,17-Επταοξανοαδεκαν-19-όλη	0,04 ^a ± 0,01	0,05 ^a ± 0,00	0,02 ^a ± 0,00
	Σύνολο	136 ± 6	117 ± 6	123 ± 5

Δ.Π= ένωση που δεν προσδιορίστηκε.

*Οι τιμές (ως mg/L 4-μεθυλο-2-πεντανόλη) που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από δυο εσοδείες και η τυπική απόκλιση. Για τους οίνους Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία (n=4), για τους οίνους Ρομπόλα (n=2) και για τους οίνους Μαλαγουζιά (n=2).

**Όπου δεν υπάρχει κοινός εκθέτης στην οριζόντια σύγκριση, σύμφωνα με το μη παραμετρικό Kruskal Wallis και pairwise συγκρίσεις, υπάρχει στατιστική διαφορά (p<0,05).

Οι αλκοόλες συναντώνται σε υψηλές συγκεντρώσεις και στις τρεις ποικιλίες (117-136 mg/L) με υψηλότερες τιμές στους οίνους Ντεμπίνα (137 mg/L). Οι αλκοόλες έχουν έντονες οσμές που παίζουν ρόλο στο άρωμα του οίνου (Rapp & Mandery, 1986).

Προσδιορίστηκαν κυρίως κοινές ενώσεις που δεν διαφέρουν στατιστικά. Ωστόσο παρατηρούνται και κάποιες ενώσεις που έχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των οίνων Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά. Η ένωση 3,7-διμεθυλο-1,5,7-οκτατριεν-3-όλη είναι σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στους οίνους Μαλαγουζιά σε σχέση με τους οίνους Ρομπόλα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η ένωση αυτή μπορεί να δώσει στους οίνους αρώματα λουλουδιών (Stoj et al., 2023). Ακόμη, η (S)-1,3-

Βουτανοδιόλη προσδιορίστηκε στους οίνους Μαλαγουζιά εμφανίζει στατιστικές διαφορές με τους οίνους Ντεμπίνα.

Κάποιες από τις ενώσεις του Πίνακα 28, αναφέρονται στη βιβλιογραφία σε ανάλυση GC x GC-MS για λευκούς οίνους (Shellie et al., 2001; Chin et al., 2011; Welke et al., 2014; Furdikova et al., 2017). Επίσης, αναφέρονται σε ανάλυση GC-MS για λευκούς οίνους (Demyttenaere et al., 2003; Chang et al., 2014; Dourtoglou et al., 2014; Siebert et al., 2018; Kanavouras et al., 2019; Alti-Palacios et al. 2023; Canalejo et al., 2023; Rossi et al., 2023; Slaghenaufi et al., 2023; Zhang et al., 2023).

Αλκοόλες, όπως προπανόλη, 2-μεθυλο-προπανόλη, εξανόλη, ισοαμυλική αλκοόλη, 2-αιθυλο-εξανόλη, 1,3-βουτανοδιόλη, οκτανόλη, 2,3-βουτανοδιόλη, δεκανόλη, βενζυλική μεθανόλη, βενζυλική αιθανόλη, δωδεκανόλη, 3-μεθυλο-1-βουτανόλη, 2-μεθυλο-1-βουτανόλη, εξανόλη, 2-φαινυλαιθανόλη έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία σε ανάλυση GC-MS για οίνους Ντεμπίνα (Papathanasiou et al., 2006; Roussis et al., 2007; Sergianitis & Roussis, 2008; Karabagias et al., 2021).

Ενώσεις 2-μεθυλο-προπανόλη, 1-βουτανόλη, 3-μεθυλο-1-βουτανόλη, 2-μεθυλο-1-βουτανόλη, 2-φαινυλαιθανόλη αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία σε ανάλυση GC-MS για οίνους Ρομπόλα (Voce et al., 2019).

Επίσης, οι ενώσεις προπανόλη, 2-μεθυλο-1-προπανόλη, 3-μεθυλο-1-βουτανόλη, 2-μεθυλο-1-βουτανόλη, εξανόλη, 2-φαινυλαιθανόλη και ισοαμυλική αλκοόλη αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία σε ανάλυση GC-MS για οίνους Μαλαγουζιά (Kanavouras et al., 2019; Karabagias et al., 2021).

Εστέρες

Στον Πίνακα 29, παρουσιάζονται οι πτητικές ενώσεις οίνων ποικιλιών Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά που ανήκουν στην ομάδα των εστέρων.

Πίνακας 29. Εστέρες (mg/L) για οίνους ποικιλιών Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά μέσω SPME GC x GC-TOF-MS.

Χρόνος κατακράτησης, min	Ενώσεις	Ντεμπίνα	Ρομπόλα	Μαλαγουζιά
5,91629	Οξικός αιθυλεστέρας	12* ^a ***± 6	11 ^a ± 8	11 ^a ± 7
6,16627	2-Μεθυλο-προπανοϊκός αιθυλεστέρας	0,61 ^a ± 0,05	0,17 ^a ± 0,05	Δ.Π
7,33286	Αιθυλεστέρας 2-μέθυλο-προπανοϊκού οξέος	0,04 ^a ± 0,01	0,36 ^a ± 0,05	0,34 ^a ± 0,04
7,58285	Προπιονικός αιθυλεστέρας	Δ.Π	0,50 ± 0,15	Δ.Π
8,41613	Προπανοϊκός αιθυλεστέρας	0,65 ^a ± 0,04	0,30 ^a ± 0,00	0,42 ^a ± 0,02
8,58278	Οξικός ισοβουτυλεστέρας	0,92 ^{ab} ± 0,07	1,31 ^b ± 0,22	0,52 ^a ± 0,01
9,41606	Βουτανοϊκός	19,5 ^b ± 0,9	13,0 ^{ab} ± 0,8	6,00 ^a ± 0,10

	αιθυλεστέρας			
9,74938	2-Μεθυλο-βουτανοϊκός αιθυλεστέρας	$0,99^a \pm 0,12$	$0,97^a \pm 0,08$	$0,23^a \pm 0,02$
10,2493	3-Μεθυλο-βουτανοϊκός αιθυλεστέρας ή ισοβαλερικός αιθυλεστέρας	$1,5^a \pm 0,4$	$0,73^a \pm 0,07$	$0,25^a \pm 0,04$
10,416	3-Μεθυλο-βουτανοϊκός 1- μεθυλαιθυλεστέρας	$0,11^a \pm 0,02$	$0,10^a \pm 0,02$	$0,11^a \pm 0,02$
11,4159	Οξικός 4-μεθυλο-2- πεντυλεστέρας	$0,11^a \pm 0,04$	$0,16^a \pm 0,01$	$0,12^a \pm 0,03$
11,9992	Οξικός 3-μέθυλο- βουτυλεστέρας ή Οξικός εστέρας της ισοαμυλικής αλκοόλης	$26,5^a \pm 0,4$	$14,2^a \pm 0,6$	$19,3^a \pm 0,6$
12,5825	Πεντανοϊκός αιθυλεστέρας	$0,33^a \pm 0,1$	$0,24^a \pm 0,05$	$0,15^a \pm 0,01$
13,5825	2-Βουτενοϊκός αιθυλεστέρας	$1,24^{ab} \pm 0,06$	$2,3^b \pm 0,4$	$1,02^a \pm 0,1$
13,9158	(Z)-2-Βουτενοϊκός αιθυλεστέρας	$0,01^a \pm 0,00$	$0,78^a \pm 0,03$	$0,02^a \pm 0,01$
13,9158	2-Προπενοϊκός βουτυλεστέρας	$0,04^a \pm 0,01$	$0,27^a \pm 0,05$	$0,38^a \pm 0,01$
14,2491	Οξικός πεντυλεστέρας ή οξικός αμυλεστέρας	$0,19^a \pm 0,04$	$0,22^a \pm 0,06$	Δ.Π
14,3324	Εξανοϊκός μεθυλεστέρας	$0,96^a \pm 0,13$	$1,11^a \pm 0,28$	$0,10^a \pm 0,04$
15,3324	Βουτανοϊκός βουτυλεστέρας	$0,03^a \pm 0,01$	$0,06^a \pm 0,03$	$0,11^a \pm 0,01$
15,5823	Μυρμηκικός εξυλεστέρας	$0,05^a \pm 0,02$	$0,01^a \pm 0,00$	$0,04^a \pm 0,00$
15,9156	(Z)-Οξικό 2-πεντεν-1- ύλιο	$0,03^a \pm 0,01$	$0,07^a \pm 0,02$	$0,01^a \pm 0,00$
15,9156	Εξανοϊκός αιθυλεστέρας ή καπροϊκός αιθυλεστέρας	$12,2^a \pm 0,8$	$17,4^a \pm 1,9$	$13,8^a \pm 0,3$
16,9989	Βουτανοϊκός 3- μεθυλοβουτυλεστέρας	$0,44^a \pm 0,04$	$0,24^a \pm 0,00$	$0,06^a \pm 0,01$
17,2489	Οξικός εξυλεστέρας	$0,99^a \pm 0,18$	$9,8^b \pm 0,9$	$12,2^b \pm 0,7$
18,2488	(E)-3-Εξενοϊκός αιθυλεστέρας	$1,24^a \pm 0,22$	$0,23^a \pm 0,01$	$0,18^a \pm 0,01$
18,4155	(Z)-Οξικό 3-εξεν-1-ύλιο	$0,17^a \pm 0,04$	$0,03^a \pm 0,01$	$0,17^a \pm 0,00$
18,7488	Οξικό 4-εξεν-1-ύλιο	$0,10^a \pm 0,04$	$1,4^a \pm 0,5$	$0,85^a \pm 0,02$
18,7488	Εξανοϊκός προπυλεστέρας	$0,02^a \pm 0,01$	$0,08^a \pm 0,02$	$0,02^a \pm 0,01$
18,8321	(Z)-2,6- Οκταδιενυλεστέρας 3,7- διμέθυλο-εξανοϊκού οξέος	$0,01^a \pm 0,00$	$0,01^a \pm 0,00$	$0,09^a \pm 0,03$
19,2488	Επτανοϊκός αιθυλεστέρας	$0,71^a \pm 0,05$	$0,20^a \pm 0,04$	$0,13^a \pm 0,02$
19,4988	(E)-Οξικό 2-εξεν-1-ύλιο	$0,06^a \pm 0,01$	$0,01^a \pm 0,00$	$0,05^a \pm 0,02$
19,7487	2-Εξενοϊκός αιθυλεστέρας	$0,07^a \pm 0,01$	$0,18^a \pm 0,02$	$0,15^a \pm 0,00$

19,9154	Εξανοϊκός 2-μεθυλοπροπυλεστέρας	0,07 ^a ± 0,02	0,05 ^a ± 0,00	0,03 ^a ± 0,00
19,9987	2-Υδροξυ-προπανοϊκός αιθυλεστέρας	3,7 ^a ± 0,9	4,0 ^a ± 1,1	3,9 ^a ± 1,1
20,582	Οξικός επτυλεστέρας	0,16 ^a ± 0,10	0,06 ^a ± 0,03	0,02 ^a ± 0,01
20,9153	Οξικός 2-αιθυλεξυλεστέρας	0,03 ^a ± 0,01	0,02 ^a ± 0,01	0,04 ^a ± 0,02
21,1653	Οκτανοϊκός μεθυλεστέρας	0,31 ^a ± 0,03	0,30 ^a ± 0,09	0,32 ^a ± 0,04
22,7485	Οκτανοϊκός αιθυλεστέρας ή Καπρυλικός αιθυλεστέρας	29,0 ^a ± 2,0	32,1 ^a ± 0,5	31 ^a ± 4
23,4152	Εξανοϊκό ισοπεντύλιο	2,57 ^a ± 0,24	0,55 ^a ± 0,20	0,35 ^a ± 0,02
25,3317	3-Υδροξυ-βουτανοϊκός αιθυλεστέρας	0,04 ^a ± 0,02	0,11 ^a ± 0,05	0,03 ^a ± 0,01
25,8317	Εννεανοϊκός αιθυλεστέρας	0,69 ^{ab} ± 0,06	3,4 ^b ± 0,3	0,30 ^a ± 0,02
26,0817	2-Υδροξυ-4-μεθυλο-πεντανοϊκός αιθυλεστέρας	0,23 ^a ± 0,02	0,32 ^a ± 0,03	0,22 ^a ± 0,04
26,7483	Οξικό ορθο τερτ-βουτυλοκυκλο-εξύλιο	0,01 ^a ± 0,00	0,04 ^a ± 0,03	0,01 ^a ± 0,00
26,8316	Γαλακτικό ισοαμύλιο	0,09 ^a ± 0,04	0,14 ^a ± 0,00	0,09 ^a ± 0,01
28,5815	2-Φουρανο-καρβοξυλικός αιθυλεστέρας	0,36 ^a ± 0,02	1,58 ^a ± 0,12	0,35 ^a ± 0,02
28,8315	Δεκανοϊκός αιθυλεστέρας	36,0 ^a ± 0,5	29,8 ^a ± 1,3	23,1 ^a ± 0,2
28,9981	γ-Βουτυρολακτόνη	2,1 ^a ± 0,17	1,47 ^a ± 0,85	2,33 ^a ± 0,01
29,4148	Οκτανοϊκός 3-μεθυλο-βουτυλεστέρας	1,41 ^a ± 0,15	1,9 ^a ± 0,9	1,68 ^a ± 0,13
29,9148	Βενζοϊκός αιθυλεστέρας	0,17 ^a ± 0,06	0,17 ^a ± 0,06	0,15 ^a ± 0,03
29,9981	Ηλεκτρικός διαθυλεστέρας ή βουτανodioϊκός διαιθυλεστέρας	5,6 ^a ± 0,5	6,2 ^a ± 0,8	5,12 ^a ± 0,02
30,4147	9-Δεκενοϊκός αιθυλεστέρας	3,9 ^a ± 0,3	1,0 ^a ± 0,3	2,1 ^a ± 0,3
30,748	trans-4-Δεκενοϊκό αιθύλιο	0,04 ^a ± 0,01	0,03 ^a ± 0,01	0,03 ^a ± 0,00
31,748	Ενδεκανοϊκός αιθυλεστέρας	0,05 ^a ± 0,02	0,06 ^a ± 0,02	0,05 ^a ± 0,02
32,3313	Εννεανοϊκός-3-μεθυλοβουτυλεστέρας	0,04 ^a ± 0,02	0,02 ^a ± 0,01	0,01 ^a ± 0,00
33,1645	Βενζολοξικός αιθυλεστέρας	0,16 ^a ± 0,00	0,16 ^a ± 0,02	0,44 ^a ± 0,01
33,2479	Μυρμηκικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας	0,11 ^a ± 0,01	0,09 ^a ± 0,02	0,12 ^a ± 0,00
33,4145	Δωδεκανοϊκός μεθυλεστέρας	0,02 ^a ± 0,01	0,04 ^a ± 0,02	0,02 ^a ± 0,01
33,9978	Οξικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας (2PA)	4,8 ^a ± 0,3	6,3 ^a ± 1,5	7,9 ^a ± 0,2
34,4145	Δωδεκανοϊκός αιθυλεστέρας	4,0 ^a ± 1,5	6 ^a ± 3	7 ^a ± 3

34,4978	Μυρμηκικός δωδεκυλεστέρας	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00
34,9144	Πενταδεκανοϊκός 3- μέθυλο-βουτυλεστέρας	1,07 ^a ± 0,10	1,0 ^a ± 0,2	1,3 ^a ± 0,4
35,3311	2,2,4-Τριμεθυλο-1,3- πεντανοδιολικό δισοβουτύλιο	0,04 ^a ± 0,02	0,24 ^a ± 0,11	Δ.Π
36,7476	Τριδεκανοϊκός αιθυλεστέρας	0,05 ^a ± 0,02	0,08 ^a ± 0,03	0,04 ^a ± 0,02
38,5809	Μυριστικός ισοπροπυλεστέρας	0,03 ^a ± 0,01	0,01 ^a ± 0,00	0,03 ^a ± 0,00
38,8308	Υδροξυ-βουτανοδιοϊκός δαιθυλεστέρας	0,11 ^a ± 0,04	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00
38,8308	Τετραδεκανοϊκός αιθυλεστέρας	0,25 ^a ± 0,04	0,46 ^a ± 0,18	0,6 ^a ± 0,2
39,8308	δ-Εννεανο-λακτόνη	Δ.Π	0,01 ± 0,00	Δ.Π
40,0808	Πενταδεκανοϊκός αιθυλεστέρας	0,03 ^a ± 0,01	0,04 ^a ± 0,01	0,02 ^a ± 0,01
40,9974	2-Υδροξυ-1,5- πεντανοδιοϊκός δαιθυλεστέρας	0,03 ^a ± 0,01	0,04 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00
42,164	Παλμιτικός ισοπροπυλεστέρας	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00
42,414	Δεκαεξανοϊκός αιθυλεστέρας	0,09 ^a ± 0,05	0,11 ^a ± 0,07	0,10 ^a ± 0,06
42,414	5-Οξοτετραϋδροφουρανο- 2-καρβοξυλικός αιθυλεστέρας	0,48 ^a ± 0,09	0,66 ^a ± 0,23	0,50 ^a ± 0,07
42,164	Παλμιτικός ισοπροπυλεστέρας	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00
42,7473	9-Εξαδεκανοϊκός αιθυλεστέρας	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,0	0,02 ^a ± 0,01
43,0806	2-Υδροξυ-3- φαινυλοπροπανοϊκός αιθυλεστέρας	0,03 ^a ± 0,02	0,02 ^a ± 0,01	0,03 ^a ± 0,01
43,4139	Σαλικυλικό 2-αιθυλεξύλιο	0,08 ^a ± 0,02	0,14 ^a ± 0,04	0,06 ^a ± 0,02
44,4972	Φθαλικός δαιθυλεστέρας	0,14 ^a ± 0,03	0,35 ^a ± 0,13	0,17 ^a ± 0,01
44,4972	Βουτανοδιοϊκός μονοαιθυλεστέρας	2,17 ^a ± 0,31	2,13 ^a ± 0,44	2,69 ^a ± 0,19
46,8303	1,2- Βενζολοδικαρβοξυλικός δισ(2- μεθυλοπροπυλεστέρας	4,0 ^a ± 0,3	3,4 ^a ± 0,5	3,4 ^a ± 0,2
49,0802	Παλμιτικός εστέρας οκταν-2-υλίου	0,02 ^a ± 0,01	0,01 ^a ± 0,00	0,02 ^a ± 0,00
49,0802	Φθαλικό διβουτύλιο	0,19 ^a ± 0,08	0,13 ^a ± 0,03	0,13 ^a ± 0,02
	Σύνολο	148 ± 18	151 ± 30	139 ± 19

Δ.Π= ένωση που δεν προσδιορίστηκε.

*Οι τιμές (ως mg/L 4-μεθυλο-2-πεντανόλη) που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από δυο εσοδείες και η τυπική απόκλιση. Για τους οίνους Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία (n=4), για τους οίνους Ρομπόλα (n=2) και για τους οίνους Μαλαγουζιά (n=2).

**Όπου δεν υπάρχει κοινός εκθέτης στην οριζόντια σύγκριση, σύμφωνα με το μη παραμετρικό Kruskal Wallis και pairwise συγκρίσεις, υπάρχει στατιστική διαφορά ($p < 0,05$).

Οι εστέρες είναι υπεύθυνοι για τις φρουτώδεις νότες στους οίνους (Antalick et al., 2014).

Οι εστέρες προσδιορίστηκαν σε υψηλές συγκεντρώσεις στους οίνους Ντεμπίνα (148 mg/L), Ρομπόλα (151 mg/L) και Μαλαγουζιά (139 mg/L).

Προσδιορίστηκαν κυρίως κοινές ενώσεις που δεν διαφέρουν στατιστικά. Ωστόσο παρατηρούνται και κάποιες ενώσεις που έχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των οίνων Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά. Συγκεκριμένα, ο αιθυλεστέρας βουτανοϊκού οξέος είναι σε υψηλότερη συγκέντρωση στους οίνους Ντεμπίνα (19,5 mg/L) ενώ σε χαμηλότερη στους οίνους Μαλαγουζιά (6 mg/L). Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η ένωση αυτή προσδίδει αρώματα από μήλο στον οίνο (Carpena et al., 2020). Ο οξικός εξυλεστέρας είναι σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στους οίνους Ρομπόλα (9,8 mg/L) και Μαλαγουζιά (12,2 mg/L) σε σχέση με τους οίνους Ντεμπίνα (0,99 mg/L). Ο οξικός εξυλεστέρας δίνει φρουτώδες και βοτανικό άρωμα στους οίνους σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Carpena et al., 2020).

Επιπλέον, ο εννεανοϊκός αιθυλεστέρας και το 2,2,4-τριμεθυλο-1,3-πεντανοδιολικό διυσοβουτύλιο προσδιορίστηκε σε υψηλότερη συγκέντρωση στους οίνους Ρομπόλα και σε χαμηλότερη στους οίνους Μαλαγουζιά. Ο εννεανοϊκός αιθυλεστέρας σύμφωνα με τη βιβλιογραφία προσδίδει φρουτώδες άρωμα που θυμίζει ρούμι, άρωμα τριαντάφυλλου (Furdikova et al., 2017).

Ακόμη, ο προπιονικός αιθυλεστέρας που προσδιορίστηκε στους οίνους Ρομπόλα διαφέρει στατιστικά με τους οίνους Ντεμπίνα. Η ένωση αυτή δίνει φρουτώδες άρωμα στους οίνους σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Komes et al., 2006). Οι ενώσεις: ο οξικός ισοβουτυλεστέρας και 2-βουτενοϊκός αιθυλεστέρας προσδιορίστηκαν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στους οίνους Ρομπόλα σε σχέση με τους οίνους Μαλαγουζιά. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η πρώτη ένωση δίνει στους οίνους φρουτώδες άρωμα που περιλαμβάνει νότες μπανάνες ή μήλο, μέλι και τόνους λουλουδιών (Carpena et al., 2020) και η δεύτερη πικάντικο άρωμα, σαν ρούμι και κονιάκ (Furdikova et al., 2017).

Κάποιες από τις ενώσεις του Πίνακα 29, αναφέρονται στη βιβλιογραφία σε ανάλυση GC x GC-MS για λευκούς οίνους (Shellie et al., 2001; Chin et al., 2011; Welke et al., 2014; Furdikova et al., 2017). Επίσης, αναφέρονται σε ανάλυση GC-MS για λευκούς οίνους (Demyttenaere et al., 2003; Chang et al., 2014; Dourtoglou et al., 2014; Siebert et al., 2018; ; Roussis et al., 2005a; Roussis et al., 2009; Kanavouras et al., 2019; Alti-

Palacios et al. 2023; Canalejo et al., 2023; Rossi et al., 2023; Slaghenaufi et al., 2023; Zhang et al., 2023).

Εστέρες όπως βουτανοϊκός, ισοβαλερικός εξανοϊκός γαλακτικός, οκτανοϊκός, δεκανοϊκός, ηλεκτρικός, 9-δεκανοϊκός, λαυρικός, αιθυλο-3-μεθυλοβουτυλο-βουτανοδιοϊκός, μυριστικός, παλμιτικός αιθυλεστέρας, οκτανοϊκό ισοαμύλιο, οξικός αιθυλεστέρας, οξικός ισοαμυλεστέρας, οξικός εξυλεστέρας, 2- οξικός φαινυλαιθυλεστέρας αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία σε ανάλυση GC-MS για οίνους Ντεμπίνα (Labropoulos & Roussis, 2007b; Roussis et al., 2007; Papadopoulou & Roussis, 2008; Sergianitis & Roussis, 2008; Karabagias et al., 2021).

Ενώσεις όπως βουτανοϊκός, ισοβαλερικός εξανοϊκός γαλακτικός, οκτανοϊκός, δεκανοϊκός, ηλεκτρικός, 9-δεκανοϊκός, λαυρικός, αιθυλο-3-μεθυλοβουτυλο-βουτανοδιοϊκός, οκτανοϊκό ισοαμύλιο, οξικός αιθυλεστέρας, οξικός ισοαμυλεστέρας, οξικός εξυλεστέρας, 2- οξικός φαινυλαιθυλεστέρας, βουτανοδιοϊκός μονοαιθυλεστέρας αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία σε ανάλυση GC-MS για οίνους Ρομπόλα (Voce et al., 2019).

Ακόμη, οξικός, 2-μεθυλοπροπανοϊκός, 2-μεθυλοβουτανοϊκός, 3-μεθυλο-βουτανοϊκός, εξανοϊκός, ηλεκτρικός, οκτανοϊκός και δεκανοϊκός και δωδεκανοϊκός αιθυλεστέρας αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία σε ανάλυση GC-MS για οίνους Μαλαγουζιά (Kapanouras et al., 2019; Karabagias et al., 2021).

Αλδεΐδες και κετόνες

Στον Πίνακα 30, παρουσιάζονται οι πτητικές ενώσεις οίνων ποικιλιών Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά που ανήκουν στην ομάδα των αλδεϋδών και κετονών.

Πίνακας 30. Αλδεΐδες και κετόνες (mg/L) για οίνους ποικιλιών Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά μέσω SPME GC x GC-TOF-MS.

Χρόνος κατακράτησης, min	Ενώσεις	Ντεμπίνα	Ρομπόλα	Μαλαγουζιά
6,08294	Μεθυλογλυοξάλη	0,05* ^{a**} ± 0,02	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00
8,58278	Μέθυλο-ισοβουτυλο κετόνη	0,20 ^a ± 0,04	0,27 ^a ± 0,03	0,34 ^a ± 0,02
9,91603	4,6-Διμέθυλο-5-επτεν-2-όνη	0,09 ^a ± 0,02	0,09 ^a ± 0,00	0,05 ^a ± 0,02
10,4993	5-Μέθυλο-3-εξανόνη	2,98 ^a ± 0,17	3,2 ^a ± 0,4	4,02 ^a ± 0,07
10,7493	2-Εξανόνη	0,25 ^a ± 0,02	0,19 ^a ± 0,05	0,27 ^a ± 0,00
10,8326	Εξανάλη	0,09 ^a ± 0,03	0,90 ^a ± 0,09	1,3 ^a ± 0,2
11,4993	3,4-Διμεθυλ-2-πεντανόνη	0,04 ^a ± 0,02	0,05 ^a ± 0,02	0,02 ^a ± 0,01
11,9159	4-Μεθυλ-2-εξανόνη	3,4 ^a ± 0,4	3,6 ^a ± 0,2	3,49 ^a ± 0,11
12,4992	4-Μεθυλ-3-πεντεν-2-όνη	0,25 ^a ± 0,12	0,30 ^a ± 0,19	0,24 ^a ± 0,11
14,2491	Επτανάλη	0,18 ^a ± 0,04	0,23 ^a ± 0,04	0,01 ^a ± 0,00
14,3324	2-Αιθυλ-εξανάλη	0,01 ^a ± 0,02	0,03 ^a ± 0,01	0,05 ^a ± 0,02
13,0825	2-Μεθυλ-4-επτανόνη	0,03 ^a ± 0,01	0,04 ^a ± 0,00	0,05 ^a ± 0,02

13,8324	2,6-Διμεθυλ-4-επτανόνη	2,98 ^a ± 0,12	2,69 ^a ± 0,25	3,14 ^a ± 0,12
14,1658	2-Επτανόνη	0,39 ^a ± 0,16	0,80 ^a ± 0,15	0,88 ^a ± 0,00
17,6655	2-Οκτανόνη	0,10 ^a ± 0,01	0,36 ^a ± 0,11	0,14 ^a ± 0,02
17,8322	Οκτανάλη	1,41 ^a ± 0,10	1,3 ^a ± 0,3	0,77 ^a ± 0,06
17,9988	Κυκλαζανόνη	0,02 ^a ± 0,00	0,03 ^a ± 0,01	0,02 ^a ± 0,01
19,4988	6-Μέθυλο-5-επτεν-2-όνη	0,37 ^a ± 0,03	0,44 ^a ± 0,02	0,41 ^a ± 0,08
21,1653	2-Εννεανόνη	0,35 ^a ± 0,04	0,44 ^a ± 0,9	0,37 ^a ± 0,03
21,332	Εννεανάλη	1,91 ^a ± 0,15	1,3 ^a ± 0,4	0,90 ^a ± 0,02
22,5819	(Z)- 2-Οκτενάλη	0,01 ^a ± 0,00	0,02 ^a ± 0,01	0,01 ^a ± 0,00
23,7485	Φουρφουράλη	0,15 ^a ± 0,01	0,68 ^a ± 0,08	0,24 ^a ± 0,02
24,1651	trans,trans-3,5-Επταδιεν-2-όνη	Δ.Π	Δ.Π	0,05 ± 0,02
24,7484	Δεκανάλη	0,55 ^a ± 0,03	0,53 ^a ± 0,02	0,40 ^a ± 0,04
25,0817	1-(2-φουρανυλο)-Αιθανόνη	0,05 ^a ± 0,01	0,09 ^a ± 0,03	0,04 ^a ± 0,01
25,7484	Βενζαλδεΐδη	0,75 ^a ± 0,08	1,12 ^a ± 0,28	1,16 ^a ± 0,07
27,7482	2-Ενδεκανόνη	0,03 ^a ± 0,02	0,02 ^a ± 0,00	0,07 ^a ± 0,03
27,9982	Ενδεκανάλη	0,02 ^a ± 0,01	0,02 ^a ± 0,01	0,01 ^a ± 0,00
28,7482	2-Μεθυλ-βενζαλδεΐδη	0,05 ^a ± 0,01	0,03 ^a ± 0,02	0,05 ^a ± 0,03
29,3315	Βενζακεταλδεΐδη	1,13 ^a ± 0,12	1,18 ^a ± 0,05	1,43 ^a ± 0,13
29,4981	(E)- 2-Δεκανάλη	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00
29,4981	Ακετοφαινόνη	0,03 ^a ± 0,01	0,14 ^a ± 0,2	0,01 ^a ± 0,00
29,4981	4-Μέθυλο-βενζαλδεΐδη	0,01 ^a ± 0,00	0,02 ^a ± 0,01	0,01 ^a ± 0,00
29,4981	2,2-Διυδροξυ-1-φαινυλ-αιθανόνη	0,22 ^a ± 0,02	0,12 ^a ± 0,03	0,23 ^a ± 0,00
30,998	Δωδεκανάλη	0,04 ^a ± 0,01	0,07 ^a ± 0,02	0,05 ^a ± 0,01
31,0813	5-Αιθυλδιϋδρο-2(3H)-φουρανόνη	0,02 ^a ± 0,01	0,04 ^a ± 0,06	0,04 ^a ± 0,01
31,1647	4-Αιθυλο-βενζαλδεΐδη	0,10 ^a ± 0,02	0,08 ^a ± 0,01	0,09 ^a ± 0,01
31,6646	3-Αιθυλο-βενζαλδεΐδη	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00	0,02 ^a ± 0,00
31,748	(E)-3,7-Διμεθυλο-,2,6-οκταδιενάλη ή β-Κιτράλη	Δ.Π	Δ.Π	0,03 ± 0,00
32,9979	1-(2-Μεθυλφαινυλ)-αιθανόνη	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00
33,9978	Τετραϋδρο-2H-πυραν-2-όνη	0,04 ^a ± 0,02	0,07 ^a ± 0,02	0,06 ^a ± 0,00
34,2478	Διυδρο-5-πεντυλο-2(3H)-φουρανόνη	0,01 ^a ± 0,00	0,03 ^a ± 0,01	0,01 ^a ± 0,00
34,4145	1-(2,6,6-Τριμέθυλο-1,3-κυκλοεξαδιεν-1-υλ)-2-βουτεν-1-όνη	0,15 ^a ± 0,02	0,16 ^a ± 0,00	0,04 ^a ± 0,01
34,4145	m-Αιθυλακετοφαινόνη	0,01 ^a ± 0,03	0,01 ^a ± 0,01	0,03 ^a ± 0,01
34,4978	(Z)-3-Φαινυλακρυλαλδεΐδη	Δ.Π	Δ.Π	0,09 ± 0,01
34,8311	6,10-Διμέθυλο-5,9-Ενδεκαδιεν-2-όνη-	0,09 ^a ± 0,01	0,11 ^a ± 0,02	0,10 ^a ± 0,01
34,8311	6,10-Διμέθυλο-5,9-Ενδεκαδιεν-2-όνη	0,08 ^a ± 0,03	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00
35,3311	(E)-Κιναμαλδεΐδη	0,09 ^a ± 0,06	0,11 ^a ± 0,01	0,14 ^a ± 0,01

35,3311	1-(4-Αιθυλοφαινυλο)- αιθανόνη	0,02 ^a ± 0,00	0,02 ^a ± 0,01	0,03 ^a ± 0,00
36,331	Τετραδεκανάλη	0,01 ^a ± 0,00	0,14 ^a ± 0,2	0,01 ^a ± 0,00
36,4977	5-Βουτυλοδιϋδρο-2(3H)- φουρανόνη	0,07 ^a ± 0,01	0,17 ^a ± 0,10	0,07 ^a ± 0,02
37,2476	4-Φαινυλο-3-βουτεν-2-όνη	0,12 ^a ± 0,02	0,12 ^a ± 0,00	0,15 ^a ± 0,00
38,0809	(E)-4-Φαινυλο- 3-βουτεν-2- όνη	0,01 ^a ± 0,00	0,02 ^a ± 0,00	0,06 ^a ± 0,00
38,1642	2H-Πυραν-2,6(3H)-διόνη	0,06 ^a ± 0,01	0,37 ^a ± 0,02	0,07 ^a ± 0,00
38,8308	Διϋδρο-5-πεντυλο-2(3H)- φουρανόνη	0,04 ^a ± 0,02	0,14 ^a ± 0,12	0,14 ^a ± 0,05
40,8307	Ισοφθαλαλδεϋδη	0,03 ^a ± 0,02	0,02 ^a ± 0,01	0,01 ^a ± 0,00
40,914	5-Εξυλ-διϋδρο-2(3H)- φουρανόνη	0,05 ^a ± 0,01	0,05 ^a ± 0,03	0,02 ^a ± 0,01
42,4973	1-(2,4-Διμεθυλφαινυλο)- αιθανόνη	0,15 ^a ± 0,03	0,14 ^a ± 0,02	0,19 ^a ± 0,01
42,9972	5,9,13-Τριμέθυλο-4,8,12- τετραδεκατριενάλη	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00
	Σύνολο	19 ± 2	22 ± 5	22 ± 2

Δ.Π= ένωση που δεν προσδιορίστηκε.

*Οι τιμές (ως mg/L 4-μεθυλο-2-πεντανόλη) που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από δυο εσοδείες και η τυπική απόκλιση. Για τους οίνους Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία (n=4), για τους οίνους Ρομπόλα (n=2) και για τους οίνους Μαλαγουζιά (n=2).

**Όπου δεν υπάρχει κοινός εκθέτης στην οριζόντια σύγκριση, σύμφωνα με το μη παραμετρικό Kruskal Wallis και pairwise συγκρίσεις, υπάρχει στατιστική διαφορά (p<0,05).

Οι καρβονυλικές ενώσεις είναι παρούσες σε σημαντικό ποσοστό στους οίνους (Styger et al., 2011). Πράγματι, και στις τρεις ποικιλίες, οι καρβονυλικές ενώσεις προσδιορίστηκαν σε συγκέντρωση (19-22 mg/L).

Προσδιορίστηκαν κυρίως κοινές ενώσεις που δεν διαφέρουν στατιστικά. Ωστόσο παρατηρούνται και κάποιες ενώσεις που έχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των οίνων Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά. Συγκεκριμένα, τέτοιες ενώσεις είναι: η trans,trans-3,5-επταδιεν-2-όνη, η 3,7-διμεθυλο-, η (Z)-3-Φαινυλακρυλαλδεϋδη και η (E)-2,6-οκταδιενάλη ή β-Κιτράλη, οι οποίες είναι σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στους οίνους Μαλαγουζιά, και σε μικρότερη στους οίνους Ντεμπίνα. Η β-κιτράλη σύμφωνα με τη βιβλιογραφία προσδίδει στους οίνους άρωμα που θυμίζει λεμόνι (Wang et al., 2023).

Κάποιες από τις ενώσεις του Πίνακα 30, αναφέρονται στη βιβλιογραφία σε ανάλυση GC x GC-MS για λευκούς οίνους (Shellie et al., 2001; Chin et al., 2011; Welke et al., 2014; Furdikova et al., 2017). Ενώσεις όπως 2-φουρφουράλη, βουτυρολακτόνη, βενζαλδεϋδη, εννενάλη και άλλες έχουν αναφερθεί επίσης στη βιβλιογραφία μέσω

ανάλυσης GC-MS για λευκούς οίνους (Komes et al., 2006; Chang et al., 2014; Siebert et al., 2018; Alti-Palacios et al. 2023; Rossi et al., 2023; Zhang et al., 2023).

Η ακεταλδεΰδη έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία σε ανάλυση GC-MS για οίνους Ντεμπίνα και Μαλαγουζιά (Karabagias et al., 2021). Επίσης, η ακετοΐνη, η φουρφουράλη, η βενζαλδεΰδη και η 3,4-διμεθυλο βενζαλδεΰδη αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία σε ανάλυση GC-MS για οίνους Ρομπόλα (Voce et al., 2019).

Πτητικά οξέα

Στον Πίνακα 31 παρουσιάζονται οι πτητικές ενώσεις οίνων ποικιλιών Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά που ανήκουν στην ομάδα των πτητικών οξέων.

Πίνακας 31. Πτητικά οξέα (mg/L) για οίνους ποικιλιών Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά μέσω SPME GC x GC-TOF-MS.

Χρόνος κατακράτησης, min		Ντεμπίνα	Ρομπόλα	Μαλαγουζιά
19,5821	L-γαλακτικό οξύ	Δ.Π	Δ.Π	4,7* ^{b**} ± 0,4
23,4985	Οξικό οξύ	1,4 ^a ± 0,2	1,3 ^a ± 0,4	1,50 ^a ± 0,03
26,165	Προπανοϊκό οξύ	0,05 ^a ± 0,01	0,06 ^a ± 0,04	0,05 ^a ± 0,02
26,9983	2- Μέθυλοπροπανοϊκό οξύ	0,61 ^{ab} ± 0,02	0,56 ^a ± 0,00	0,71 ^b ± 0,07
28,8315	Βουτανοϊκό οξύ	1,13 ^a ± 0,09	1,7 ^a ± 0,4	1,32 ^a ± 0,06
28,9981	4-Υδροξυ- βουτανοϊκό οξύ	2,03 ^a ± 0,2	Δ.Π	2,36 ^a ± 0,15
29,9981	2-Μέθυλοβουτανοϊκό οξύ	0,32 ^{ab} ± 0,04	0,13 ^a ± 0,08	0,39 ^b ± 0,05
30,4147	3-Μέθυλοβουτανοϊκό οξύ	0,85 ^a ± 0,06	0,26 ^a ± 0,09	0,22 ^a ± 0,10
34,5811	Πεντανοϊκό οξύ	0,09 ^a ± 0,04	0,11 ^a ± 0,07	0,98 ^a ± 0,09
34,6644	Εξανοϊκό οξύ	4,2 ^a ± 0,2	4,7 ^a ± 0,3	5,9 ^a ± 0,8
37,081	Επτανοϊκό οξύ	0,10 ^a ± 0,02	0,39 ^a ± 0,02	0,23 ^a ± 0,04
39,1642	Οκτανοϊκό οξύ	6,37 ^a ± 0,12	6,6 ^a ± 0,4	7,97 ^a ± 0,06
40,8307	Σορβικό οξύ	0,31 ^a ± 0,06	0,01 ^a ± 0,00	0,6 ^a ± 0,2
41,0807	Εννεανοϊκό οξύ	0,6 ^a ± 0,2	0,7 ^a ± 0,4	0,6 ^a ± 0,2
41,9973	8-Μεθυλοεννεανοϊκό οξύ	Δ.Π	Δ.Π	0,02 ± 0,01
42,7473	n-Δεκανοϊκό οξύ	2,8 ^{ab} ± 0,3	2,42 ^a ± 0,02	3,76 ^b ± 0,02
45,4971	Βενζοϊκό οξύ	0,61 ^a ± 0,06	0,62 ^a ± 0,11	0,69 ^a ± 0,14
45,9137	Δωδεκανοϊκό οξύ	0,19 ^a ± 0,02	0,37 ^a ± 0,14	0,23 ^a ± 0,01
48,8302	Τετραδεκανοϊκό οξύ	0,14 ^a ± 0,02	0,16 ^a ± 0,00	0,13 ^a ± 0,01
50,4968	Πενταδεκανοϊκό οξύ	0,11 ^a ± 0,04	0,11 ^a ± 0,05	0,10 ^a ± 0,02
	Σύνολο	21 ± 2	20 ± 2	33 ± 2

Δ.Π= ένωση που δεν προσδιορίστηκε.

*Οι τιμές (ως mg/L 4-μεθυλο-2-πεντανόλη) που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από δυο εσοδείες και η τυπική απόκλιση. Για τους οίνους Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία (n=4), για τους οίνους Ρομπόλα (n=2) και για τους οίνους Μαλαγουζιά (n=2).

**Όπου δεν υπάρχει κοινός εκθέτης στην οριζόντια σύγκριση, σύμφωνα με το μη παραμετρικό Kruskal Wallis και pairwise συγκρίσεις, υπάρχει στατιστική διαφορά ($p < 0,05$).

Τα συνολικά πτητικά οξέα έφταναν 21-33 mg/L, με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις πτητικών οξέων να προσδιορίστηκαν στους οίνους Μαλαγουζιά. Τα λιπαρά οξέα χαρακτηρίζονται από τυρώδεις και ιδρωμένες νότες (Slaghenaufi et al., 2023).

Προσδιορίστηκαν κυρίως κοινές ενώσεις που δεν διαφέρουν στατιστικά. Ωστόσο παρατηρούνται και κάποιες ενώσεις που έχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των οίνων Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά. Συγκεκριμένα, το L-γαλακτικό οξύ και το 8-μεθυλοεννεανοϊκό οξύ προσδιορίστηκαν στους οίνους Μαλαγουζιά και διέφεραν στατιστικά με τους οίνους Ντεμπίνα. Τα οξέα 2-μεθυλοπροπανοϊκό, 2-μεθυλοβουτανοϊκό και η-δεκανοϊκό προσδιορίστηκαν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στους οίνους Μαλαγουζιά και σε χαμηλότερες στους οίνους Ρομπόλα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το 2-μέθυλοπροπανοϊκό οξύ δίνει στους οίνους γλυκιά μυρωδιά παρόμοια με μήλο (Styger et al., 2011), το 2-μεθυλοβουτανοϊκό οξύ δίνει φρουτώδες και γλυκό άρωμα (Furdikova et al., 2017) και το η-δεκανοϊκό οξύ δυσάρεστη, ξινή, λιπαρή, οσμή εσπεριδοειδών (Furdikova et al., 2017).

Κάποιες από τις ενώσεις του Πίνακα 31, αναφέρονται στη βιβλιογραφία σε ανάλυση GC x GC-MS για λευκούς οίνους (Shellie et al., 2001; Chin et al., 2011; Welke et al., 2014; Furdikova et al., 2017). Επίσης, αναφέρονται σε ανάλυση GC-MS για λευκούς οίνους (Demyttenaere et al., 2003; Roussis et al., 2005c; Komes et al., 2006; Roussis et al., 2009; Patrianakou & Roussis, 2013; Chang et al., 2014; Siebert et al., 2018; Alti-Palacios et al. 2023; Rossi et al., 2023; Zhang et al., 2023).

Οξέα, όπως οξικό οξύ, βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλο-βουτανοϊκό οξύ, καπροϊκό οξύ, καπρυλικό οξύ, καπρικό οξύ, λαυρικό οξύ, μυριστικό οξύ, παλμιτικό οξύ έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία σε ανάλυση GC-MS για οίνους Ντεμπίνα (Papathanasiou et al., 2006; Roussis et al., 2007; Sergianitis & Roussis, 2008).

Ενώσεις όπως οξικό οξύ, βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλο-βουτανοϊκό οξύ, εξανοϊκό οξύ, επτανοϊκό οξύ, οκτανοϊκό οξύ, εννεανοϊκό οξύ, δεκανοϊκό οξύ, βενζοϊκό οξύ και δεκανοϊκό οξύ αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία σε ανάλυση GC-MS για οίνους Ρομπόλα (Voce et al., 2019).

Τερπενοειδή

Στον Πίνακα 32, παρουσιάζονται οι πτητικές ενώσεις οίνων ποικιλιών Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά που ανήκουν στην ομάδα των τερπενίων.

Πίνακας 32. Τερπενοειδή (mg/L) για οίνους ποικιλιών Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά μέσω SPME GC x GC-TOF-MS.

Χρόνος κατακράτησης, min	Ενώσεις	Ντεμπίνα	Ρομπόλα	Μαλαγουζιά
8,74944	α-Πινένιο	0,3* ± 0,01	Δ.Π	Δ.Π
9,99936	Καμφένιο	0,02 ^a ± 0,01	0,02 ^a ± 0,01	0,01 ^a ± 0,00
11,3326	β-Πινένιο	0,02 ± 0,00	Δ.Π	Δ.Π
12,8325	(E)-β-Οκιμένιο	Δ.Π	Δ.Π	0,02 ± 0,00
12,9992	3-Καρένιο	0,23 ^a ± 0,02	0,20 ^a ± 0,04	0,05 ^a ± 0,01
13,4991	α-Φελλανδρένιο	Δ.Π	0,02 ^a ± 0,01	0,07 ^a ± 0,01
13,4991	β-Μυρκένιο	0,24 ^a ± 0,05	0,28 ^a ± 0,04	1,32 ^a ± 0,05
14,6657	D-Λιμονένιο	0,34 ^a ± 0,07	0,44 ^a ± 0,08	0,90 ^a ± 0,12
14,8324	Ευκαλυπτόλη	Δ.Π	Δ.Π	0,03 ± 0,01
14,999	β-Φελλανδρένιο	0,03 ± 0,01	Δ.Π	Δ.Π
15,0824	Ισομυκορένιο	Δ.Π	Δ.Π	0,06 ± 0,00
15,9156	(Z)-β-Οκιμένιο	Δ.Π	Δ.Π	0,14 ± 0,02
16,249	γ-Τερπινένιο	0,21 ^a ± 0,03	0,19 ^a ± 0,14	0,08 ^a ± 0,02
17,2489	π-Κιμένιο	2,54 ^a ± 0,11	2,68 ^a ± 0,20	6,92 ^a ± 0,10
17,6655	Μεσιτιλένιο	4,3 ^a ± 0,3	4,4 ^a ± 0,4	3,8 ^a ± 0,4
19,9154	Τετραϋδρο-4- μεθυλο-2-(2-μεθυλο- 1-προπενυλο)-cis- οξείδιο τριανταφύλλου- 2H- πυράνιου	Δ.Π	Δ.Π	0,04 ± 0,02
19,9154	trans-Οξείδιο του τριανταφύλλου	0,03 ± 0,01	Δ.Π	Δ.Π
22,8319	cis-οξείδιο λιναλοόλης	Δ.Π	Δ.Π	0,04 ± 0,01
25,415	Καμφορά	Δ.Π	Δ.Π	0,02 ± 0,01
25,665	1,2-Διυδρολιναλόλη	Δ.Π	Δ.Π	0,05 ± 0,00
26,0817	Λιναλοόλη	0,28 ^a ± 0,04	0,33 ^a ± 0,11	2,6 ^a ± 1,1
26,9983	Λονγκιφολένιο	0,01 ± 0,0	Δ.Π	Δ.Π
28,1649	Καρυοφυλλένιο	Δ.Π	0,01 ± 0,00	Δ.Π
28,3315	Τερπινεν-4-όλη	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00	0,02 ^a ± 0,00
29,6648	(E)- β-Φαρνεσένιο	0,01 ^a ± 0,00	Δ.Π	0,01 ^a ± 0,00
29,6648	cis-β-Φαρνεσένιο	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00
30,6647	α-Τερπινεόλη	0,05 ^a ± 0,02	0,11 ^a ± 0,00	0,69 ^a ± 0,01
30,998	γ-Μουρολένιο	Δ.Π	Δ.Π	0,01 ± 0,00
32,4146	Κιτρονελλόλη	0,02 ^a ± 0,01	0,01 ^a ± 0,00	Δ.Π
34,4978	Γερανιόλη	Δ.Π	Δ.Π	0,13 ± 0,04
41,2474	Ευγενόλη	0,01 ± 0,00	Δ.Π	Δ.Π

	Σύνολο	8,6 ± 0,7	8,7 ± 1,1	17,1 ± 1,9
--	--------	-----------	-----------	------------

Δ.Π= ένωση που δεν προσδιορίστηκε.

*Οι τιμές (ως mg/L 4-μεθυλο-2-πεντανόλη) που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από δυο εσοδείες και η τυπική απόκλιση. Για τους οίνους Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία (n=4), για τους οίνους Ρομπόλα (n=2) και για τους οίνους Μαλαγουζιά (n=2).

**Όπου δεν υπάρχει κοινός εκθέτης στην οριζόντια σύγκριση, σύμφωνα με το μη παραμετρικό Kruskal Wallis και pairwise συγκρίσεις, υπάρχει στατιστική διαφορά (p<0,05).

Ενώσεις που ανήκουν στην κατηγορία των τερπενοειδών προσδιορίστηκαν και στις τρεις ποικιλίες σε συγκέντρωση (8,6-17,1 mg/L). Τα τερπένια είναι μια σημαντική ομάδα αρωματικών ενώσεων, δίνοντας άρωμα σε αρκετές ποικιλίες σταφυλιού και οίνων (Roussis et al., 2005a; Labropoulos & Roussis, 2007b).

Οι οίνοι της ποικιλίας Μαλαγουζιά παρουσίασαν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση τερπενοειδών (17,1 mg/L), σχεδόν διπλάσια από τις συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν στους οίνους ποικιλιών Ντεμπίνα (8,6 mg/L) και Ρομπόλα (8,7 mg/L). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι μονοτερπενικές αλκοόλες όπως η λιναλοόλη, η γερανιόλη, η κιτρονελλόλη και η α-τερπινόλη είναι υπεύθυνες για τις λουλουδένιες, φρουτώδεις νότες στις αρωματικές ποικιλίες σταφυλιού (Kostrz & Satora, 2018).

Προσδιορίστηκαν κυρίως κοινές ενώσεις που δεν διαφέρουν στατιστικά. Ωστόσο παρατηρούνται και κάποιες ενώσεις που έχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των οίνων Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά. Συγκεκριμένα, οι ενώσεις: α-φελλανδρένιο, ισομυκορένιο, (Z)-β-οκιμένιο, 1,2-διυδρολιναλοόλη και γερανιόλη εμφάνισαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των οίνων Μαλαγουζιά και Ντεμπίνα, όπου στη Μαλαγουζιά παρουσιάστηκαν υψηλότερες τιμές.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το α-φελλανδρένιο προσδίδει στους οίνους οσμή εσπεριδοειδών, πράσινου, μαύρου πιπεριού (Alti-Palacios et al., 2023), η 1,2-διυδρολιναλοόλη δίνει λουλουδένιο άρωμα (Tyagi et al., 2020), το (Z)-β-οκιμένιο δίνει άρωμα λουλουδιών και βοτάνων (Furdikova et al., 2017) και η γερανιόλη προσδίδει αρωματικές νότες τριαντάφυλλου, γερανιού στους οίνους (Kostrz & Satora, 2018).

Κάποιες από τις ενώσεις του Πίνακα 32, για λευκούς οίνους (Shellie et al., 2001; Chin et al., 2011; Welke et al., 2014; Furdikova et al., 2017). Επίσης, αναφέρονται σε ανάλυση GC-MS για λευκούς οίνους (Demyttenaere et al., 2003; Roussis et al., 2005a; Komes et al., 2006; Roussis et al., 2009; Chang et al., 2014; Siebert et al., 2018; Karabagias et al., 2021; Alti-Palacios et al. 2023; Zhang et al., 2023).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία στο χυμό του σταφυλιού αναφέρονται κι' άλλα τερπένια, όπως α-φελλανδρένιο, cis-οξείδιο της λιναλοόλης, β-μυρκένιο, trans-λιναλοόλη και οκιμένιο. Κάποια τερπένια κατά τη διάρκεια της ζύμωσης σχηματίστηκαν σε άλλα τερπένια όπως λιμονένιο, λιναλοόλη, trans-οξείδιου του τριανταφύλλου και κιτρονελλόλη (Kostrz & Satora, 2018).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η λιναλοόλη, η α-τερπινελόλη και το λιμονένιο έχουν αναφερθεί μέσω ανάλυσης GC-MS για οίνους Ντεμπίνα (Labropoulos & Roussis, 2007b; Roussis et al., 2007; Papadopoulou & Roussis, 2008; Sergianitis & Roussis, 2008). Ακόμη, στη βιβλιογραφία για οίνους Ντεμπίνα αναφέρεται η ένωση τερπινολένιο (Labropoulos & Roussis, 2007b; Papadopoulou & Roussis, 2008; Sergianitis & Roussis, 2008) που δεν προσδιορίστηκε πειραματικά στους συγκεκριμένους οίνους Ντεμπίνα μέσω ανάλυσης GC x GC-TOF-MS.

Ακόμη, ενώσεις όπως λιμονένιο, λιναλοόλη, τριπιν-4-όλη, β-κιτρονελλόλη αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία σε ανάλυση GC-MS για οίνους Ρομπόλα (Voce et al., 2019).

Επιπλέον, οι ενώσεις D-λιμονένιο και Α-τερπινολένιο αναφέρονται στη βιβλιογραφία σε οίνους Μαλαγουζιά (Karabagias et al., 2021). Το Α-τερπινολένιο δεν προσδιορίστηκε πειραματικά στους συγκεκριμένους οίνους Μαλαγουζιά μέσω ανάλυσης GC x GC-TOF-MS.

Θειούχες ενώσεις

Στον Πίνακα 33, παρουσιάζονται οι πτητικές ενώσεις οίνων ποικιλιών Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά που ανήκουν στην ομάδα των θειούχων ενώσεων

Πίνακας 33. Θειούχες ενώσεις (mg/L) για οίνους ποικιλιών Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά μέσω SPME GC x GC-TOF-MS.

Χρόνος κατακρά- τησης, min	Ενώσεις	Ντεμπίνα	Ρομπόλα	Μαλαγουζιά
7,41619	Διοξείδιο του θείου	0,01* ^a ***± 0,00	0,05 ^a ± 0,01	1,68 ^a ± 0,09
25,8317	Διυδρο-2-μεθυλ-3(2H)- θειοφαινόνη	0,17 ± 0,01	0,18 ^a ± 0,03	0,35 ^a ± 0,09
26,9149	Αιθυλεστέρας 3-(μεθυλο- θειο) προπανοϊκού οξέος	0,04 ^a ± 0,01	0,03 ^a ± 0,02	0,03 ^a ± 0,00
28,7482	Οξικός 3-(Μέθυλο-θειο) προπυλεστέρας	0,03 ^a ± 0,02	0,05 ^a ± 0,01	0,03 ^a ± 0,01
30,3314	Αιθυλεστέρας μεθανοσουλφονικού οξέος	0,03 ^a ± 0,01	0,05 ^a ± 0,02	0,03 ^a ± 0,00
30,8314	2- Θειοφαινοκαρβοξαλδεϋδη	0,04 ^a ± 0,02	0,02 ^a ± 0,00	0,02 ^a ± 0,00
31,248	3-(Μεθυλο-θειο)-1- προπανόλη	0,43 ^a ± 0,05	0,31 ^a ± 0,04	0,41 ^a ± 0,02
37,3309	Βενζοθειαζόλη	0,03 ^a ± 0,01	0,04 ^a ± 0,02	0,01 ^a ± 0,00
	Συνολο	0,78 ± 0,13	1,0 ± 0,5	2,6 ± 0,2

0=δεν προσδιορίστηκε.

*Οι τιμές (ως mg/L 4-μεθυλο-2-πεντανόλη) που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από δυο εσοδείες και η τυπική απόκλιση. Για τους οίνους Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία (n=4), για τους οίνους Ρομπόλα (n=2) και για τους οίνους Μαλαγουζιά (n=2).

**Όπου δεν υπάρχει κοινός εκθέτης στην οριζόντια σύγκριση, σύμφωνα με το μη παραμετρικό Kruskal Wallis και pairwise συγκρίσεις, υπάρχει στατιστική διαφορά (p<0,05).

Οι ενώσεις που περιέχουν θείο μπορούν να επηρεάσουν το άρωμα και τη γεύση του οίνου, είτε θετικά είτε αρνητικά (Ebelier & Thorngate, 2009).

Δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των θειούχων ενώσεων των οίνων Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά.

Κάποιες από τις ενώσεις του Πίνακα 33, αναφέρονται στη βιβλιογραφία με ανάλυση GC x GC-MS για λευκούς οίνους (Shellie et al., 2001; Chin et al., 2011; Welke et al., 2014; Furdikova et al., 2017). Επίσης, αναφέρονται σε ανάλυση GC-MS για λευκούς οίνους (Chang et al., 2014; Siebert et al., 2018; Alti-Palacios et al. 2023; Zhang et al., 2023).

Θειούχες ενώσεις όπως μεθειονόλη έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία μέσω ανάλυσης GC-MS για οίνους Ντεμπίνα (Roussis et al., 2007). Επίσης, ενώσεις όπως μεθειονόλη και διυδρο-2-μεθυλο-3(2H)-θειοφαινόνη αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία σε ανάλυση GC-MS για οίνους Ρομπόλα (Voce et al., 2019).

Άλλες ενώσεις

Στον Πίνακα 34, παρουσιάζονται ενώσεις οι πτητικές ενώσεις οίνων ποικιλιών Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά που ανήκουν σε άλλες ομάδες πτητικών.

Πίνακας 34. Άλλες πτητικές ενώσεις (mg/L) για οίνους ποικιλιών Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά μέσω SPME GC x GC-TOF-MS.

Χρόνος κατακράτησης, min	Ενώσεις	Ντεμπίνα	Ρομπόλα	Μαλαγουζιά
5,49965	Τετραϋδροφουράνιο	0,47* ^{a**} ± 0,03	0,47 ^a ± 0,04	0,57 ^a ± 0,02
8,74944	(1S)-2,6,6-Τριμέθυλοβικυκλο[3.1.1]-επτ-2-ενιο	0,74 ^a ± 0,07	0,68 ^a ± 0,03	0,66 ^a ± 0,03
9,16608	3-Αιθυλο-3-μέθυλοεπτάνιο	Δ.Π	0,06 ± 0,02	Δ.Π
9,49939	Τολουόλιο	0,02 ^a ± 0,00	0,37 ^a ± 0,08	0,39 ^a ± 0,09
12,3325	Αιθυλοβενζόλιο	0,89 ^a ± 0,06	1,47 ^a ± 0,05	0,97 ^a ± 0,13
12,8325	p-Ξυλένιο	1,83 ^a ± 0,19	3,6 ^a ± 0,4	2,15 ^a ± 0,13
12,7492	1,3,3-τριμεθυλο-[2.2.1.0(2,6)]τρικυκλο-	0,01 ^a ± 0,03	0,38 ^b ± 0,06	0,04 ^{ab} ± 0,00

	επτάνιο			
14,3324	ο-Ξυλένιο	Δ.Π	0,06 ± 0,02	Δ.Π
15,6657	1-Αιθυλο-3-μεθύλο-βενζόλιο	0,33 ^a ± 0,03	0,41 ^a ± 0,08	0,42 ^a ± 0,02
15,749	2-Πεντυλο φουράνιο	0,02 ^a ± 0,00	0,04 ^a ± 0,01	Δ.Π
16,8323	Δικυκλο-[4.2.0]οκτα-1,3,5-τριένιο	3,36 ^a ± 0,09	3,08 ^a ± 0,19	2,85 ^a ± 0,18
18,9155	Στυρένιο	0,03 ^a ± 0,02	0,10 ^a ± 0,02	0,10 ^a ± 0,00
19,3321	α-Μέθυλοστυρένιο	0,04 ^a ± 0,02	0,02 ^a ± 0,01	0,02 ^a ± 0,01
22,9152	1-Αιθενυλο-3-αιθυλο-βενζόλιο	0,41 ^a ± 0,02	0,41 ^a ± 0,02	0,52 ^a ± 0,05
23,2485	1-Αιθενυλο-4-αιθυλο-βενζόλιο	0,64 ^a ± 0,08	0,61 ^a ± 0,07	0,58 ^a ± 0,04
24,9984	Γερανυλο- αιθυλαιθέρας 1	Δ.Π	0,01 ± 0,00	Δ.Π
24,9984	Γερανυλο- αιθυλαιθέρας 2	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00	0,08 ± 0,00
28,2482	Βενζονιτρίλιο	0,18 ^a ± 0,02	0,24 ^a ± 0,04	0,23 ^a ± 0,07
29,9981	Υδραζίδιο μυρμηκικού οξέος	0,08 ^a ± 0,01	0,34 ^a ± 0,11	0,46 ^a ± 0,04
31,5813	N(N'-μέθυλο-N'-νιτροσο-(αμινομέθυλο)βενζαμίδιο	Δ.Π	0,01 ± 0,00	Δ.Π
32,4979	Μεθοξυ-φαινυλο-οξιμένιο	1,00 ^a ± 0,09	0,94 ^a ± 0,04	1,3 ^a ± 0,1
32,1646	TDN (1,1,6-τριμέθυλο-1,2-δωδροναφθαλίνιο)	0,01 ^a ± 0,00	0,23 ^a ± 0,05	0,05 ^a ± 0,01
34,0812	(Ε)-β-Δαμασκηνόνη	Δ.Π	0,01 ^a ± 0,00	0,24 ^a ± 0,01
34,3311	Ανηθόλη	0 ^a	0,02 ± 0,00	Δ.Π
36,8310	β-Ιονόνη	0,01 ± 0,0	Δ.Π	Δ.Π
37,9976	Διφαινύλιο	0,05 ^a ± 0,00	0,06 ^a ± 0,01	0,07 ^a ± 0,00
40,0808	4-Μέθυλο-1,1-διφαινυλιο	Δ.Π	0,01 ^a ± 0,00	0,02 ^a ± 0,00
43,4972	Γλυκερίνη	0,39 ^a ± 0,03	0,83 ^a ± 0,19	0,91 ^a ± 0,07
45,7471	Ινδόλη	Δ.Π	0,02 ^a ± 0,01	0,01 ^a ± 0,00
46,6637	Στιλβένιο	0,04 ^a ± 0,02	0,02 ^a ± 0,00	0,02 ^a ± 0,00
	Σύνολο	18,3 ± 1,1	21 ± 3	20,6 ± 1,3

Δ.Π= ένωση που δεν προσδιορίστηκε.

*Οι τιμές (ως mg/L 4-μεθυλο-2-πεντανόλη) που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από δυο εσοδείες και η τυπική απόκλιση. Για τους οίνους Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία (n=4), για τους οίνους Ρομπόλα (n=2) και για τους οίνους Μαλαγουζιά (n=2).

**Όπου δεν υπάρχει κοινός εκθέτης στην οριζόντια σύγκριση, σύμφωνα με το μη παραμετρικό Kruskal Wallis και pairwise συγκρίσεις, υπάρχει στατιστική διαφορά (p<0,05).

Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν όλες οι άλλες ενώσεις που προσδιορίστηκαν. Προσδιορίστηκαν κυρίως κοινές ενώσεις που δεν διαφέρουν στατιστικά. Ωστόσο παρατηρούνται και κάποιες ενώσεις που έχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των οίνων Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά

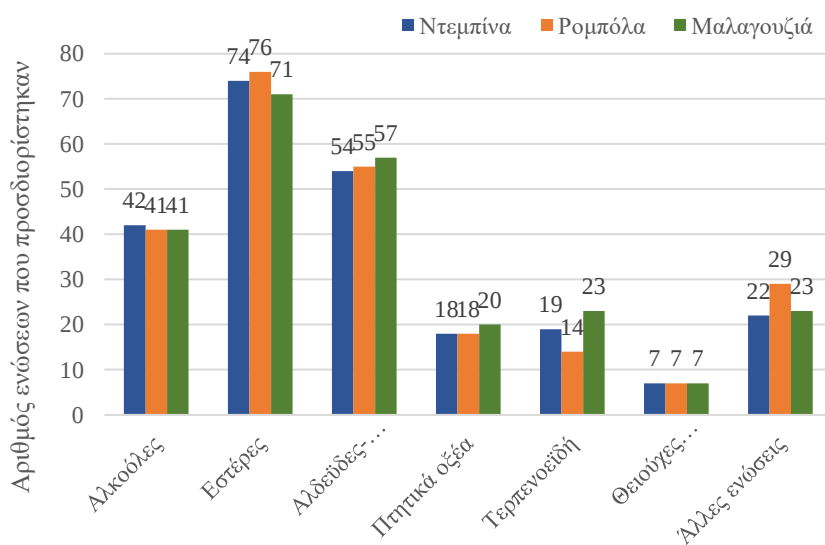
Συγκεκριμένα, οι ενώσεις 3-αιθυλο-3-μέθυλοεπτάνιο, ο-ξυλένιο, 1,3,3-τριμεθυλο-[2.2.1.0(2,6)]τρικυκλο-επτάνιο προσδιορίστηκαν σε υψηλότερα επίπεδα σε οίνους Ρομπόλα και σε χαμηλότερες στους οίνους Ντεμπίνα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το 3-αιθυλο-3-μέθυλο-επτάνιο προσδίδει στους οίνους άρωμα μπανάνας (Styger et al., 2011) και το ο-ξυλένιο ελαιώδη και πικάντικη μυρωδιά (Chang et al., 2014).

Επιπλέον, η (Ε)-β-δαμασκηνόνη προσδιορίστηκε σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στους οίνους Μαλαγουζιά και χαμηλότερες στους οίνους Ντεμπίνα. Η ένωση αυτή σύμφωνα με τη βιβλιογραφία δίνει στους οίνους άρωμα που μοιάζει με χυμό σταφυλιού μυρωδιά μήλου, τριαντάφυλλου μελιού (Kortz & Satora, 2018).

Κάποιες από τις ενώσεις του Πίνακα 34, αναφέρονται στη βιβλιογραφία με ανάλυση GC x GC-MS για λευκούς οίνους (Shellie et al., 2001; Chin et al., 2011; Welke et al., 2014; Furdikova et al., 2017). Επίσης, αναφέρονται σε ανάλυση GC-MS για λευκούς οίνους (Chang et al., 2014). Η ένωση β-δαμασκηνόνη αναφέρθηκε στη βιβλιογραφία σε ανάλυση GC-MS για οίνους Ρομπόλα (Voce et al., 2019).

7.2.5 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Μελετώντας τα επίπεδα πτητικών ενώσεων των οίνων Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά, προσδιορίστηκαν ημι-ποσοτικά 236 πτητικές ενώσεις για οίνους Ντεμπίνα, 240 για οίνους Ρομπόλα και 242 για οίνους Μαλαγουζιά. Αυτές οι ενώσεις παρουσιάζονται στο Γράφημα 2.



Γράφημα 2. Ομάδες πτητικών ενώσεων και ο αριθμός των ενώσεων που προσδιορίστηκαν στους οίνους Ντεμπίνα, Ρομπόλα, Μαλαγουζιά. Με μπλε χρώμα συμβολίζονται οι οίνοι Ντεμπίνα, με πορτοκαλί χρώμα οι οίνοι Ρομπόλα και με πράσινο χρώμα οι οίνοι Μαλαγουζιά.

Προσδιορίστηκε ένας μεγάλος αριθμός ενώσεων που ήταν κοινές στους οίνους Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά και δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των οίνων και σύμφωνα με τη βιβλιογραφία συνεισφέρουν στο άρωμα των λευκών οίνων (79 ενώσεις) (Πίνακας 35).

Πίνακας 35. Κοινές ενώσεις οίνων Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά που είναι γνωστές στη βιβλιογραφία για λευκούς οίνους.

Ομάδες Ενώσεων	Ενώσεις	Ντεμπίνα	Ρομπόλα	Μαλαγουζιά	Περιγραφή αρώματος από τη βιβλιογραφία
Αλκο- όλες	1-Προπανόλη	0,05* ^a **± 0,01	0,06 ^a ± 0,02	0,06 ^a ± 0,01	Γλυκιά οσμή (Furdikova et al., 2017)
	2-Μέθυλο-1-προπανόλη	1,52 ^a ± 0,20	7,63 ^a ± 0,08	4,38 ^a ± 0,20	Άρωμα φρούτων, θερμή αίσθηση της αλκοόλης και ένα είδος διαλυτικού χαρακτήρα (Styger et al., 2011)
	2-Μέθυλο-1-βουτανόλη	5,9 ^a ± 0,3	5,13 ^a ± 0,05	5,18 ^a ± 0,08	Νότες λουλουδιών, μελιού και φρούτων (σε συγκεντρώσεις (Carpene et al., 2020)
	3-Μέθυλο-1-βουτανόλη ή Ισοαμυλική αλκοόλη	32,9 ^a ± 0,4	29,5 ^a ± 1,5	22,9 ^a ± 1,3	Πικάντικη, φρουτώδης οσμή μυρωδιά μπανάνας (Furdikova et al., 2017)
	2-Εξανόλη	3,25 ^a ± 0,06	3,0 ^a ± 0,15	2,92 ^a ± 0,04	Ποώδη, πικάντικη μυρωδιά και οσμή κουνουπιδιού (Chin et al., 2011)
	3-Μεθυλο-1-πεντανόλη	1,5 ^a ± 0,4	1,0 ^a ± 0,2	1,35 ^a ± 0,12	Άρωμα που θυμίζει κονιάκ, κρασί, φρουτώδης μυρωδιά (Furdikova et al., 2017)
	1-Εξανόλη	13,5 ^a ± 0,4	7,2 ^a ± 0,5	13,2 ^a ± 0,5	Αρώματα πράσινου, βοτανικά αρώματα (Komes et al., 2006)
	3-Εξεν-1-όλη	3,7 ^a ± 0,8	0,2 ^a ± 0,0	2,8 ^a ± 0,2	Φρέσκο άρωμα (Furdikova et al., 2017)
	1-Οκτεν-3-όλη	0,33 ^a ± 0,03	0,11 ^a ± 0,02	0,26 ^a ± 0,03	Δυνατή μυρωδιά, οσμή μανιταριού, γήινη, πράσινη, ζωώδης μυρωδιά

					(Chin et al., 2011).
	1-Επτανόλη	0,32 ^a ± 0,06	0,19 ^a ± 0,05	0,22 ^a ± 0,03	Μυρωδάτη φυλλώδης, φυτική οσμή (Furdikova et al., 2017)
	2-Αιθυλο-1-εξανόλη	1,6 ^a ± 0,2	1,9 ^a ± 0,7	1,79 ^a ± 0,17	Αρώματα από εσπεριδοειδή, φρέσκια οσμή, λουλουδάτη, λιπαρή γλυκιά μυρωδιά (Furdikova et al., 2017)
	2,3-Βουτανοδιολη	3,4 ^a ± 0,3	3,5 ^a ± 0,3	4,45 ^a ± 0,02	Φρουτώδης, κρεμώδης, βουτυρώδης οσμή (Furdikova et al., 2017).
	1-Οκτανόλη	0,46 ^a ± 0,02	0,45 ^a ± 0,03	0,47 ^a ± 0,01	Οσμή που θυμίζει ορτοκάλι, τριαντάφυλλο, λιπαρή, γλυκιά, ποώδη μυρωδιά (Chin et al., 2011).
	2-Φουρανο-μεθανόλη	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00	Γλυκιά οσμή που θυμίζει καραμέλα (Furdikova et al., 2017).
	1-Δεκανόλη	0,11 ^a ± 0,02	0,13 ^a ± 0,06	0,10 ^a ± 0,01	Λιπαρή, γλυκιά, λουλουδάτη, οσμή πορτοκαλιού (Furdikova et al., 2017)
	Βενζυλική αλκοόλη	0,09 ^a ± 0,01	0,13 ^a ± 0,07	0,05 ^a ± 0,02	Φρουτώδης, πικάντικη, γλυκιά, χημική μυρωδιά (Chin et al., 2011).
	2-Φαινυλαιθανόλη	31,5 ^a ± 0,9	23,0 ^a ± 1,4	28,7 ^a ± 1,1	Αρώματα που θυμίζουν τριαντάφυλλο (Zhang et al., 2023).
	Φαινόλη	0,56 ^a ± 0,04	0,78 ^a ± 0,12	0,65 ^a ± 0,01	Φαινολική οσμή που μοιάζει με μελάνι (Ghadinasli et al., 2018).
Εστέρες	Οξικός αιθυλεστέρας	12 ^a ± 6	11 ^a ± 8	11 ^a ± 7	Ευχάριστο άρωμα είτε ξινό, ελαττωματικό άρωμα, οσμή από βερνίκι νυχιών (Ebeler&Thorngate, 2009; Furdikova et al., 2019).
	Βουτανοϊκός αιθυλεστέρας	19,5 ^b ± 0,9	13,0 ^{ab} ± 0,8	6,00 ^a ± 0,10	Γλυκό, φρουτώδες άρωμα (Furdikova et al., 2017).
	3-Μεθυλο-βουτανοϊκός αιθυλεστέρας ή ισοβαλερικός αιθυλεστέρας	1,5 ^a ± 0,4	0,73 ^a ± 0,07	0,25 ^a ± 0,04	Γλυκό, άρωμα ανανά, μήλου, πορτοκαλιού (Furdikova et al., 2017).

Οξικός 3-μεθυλο-βουτυλεστέρας ή Οξικός εστέρας της ισοαμυλικής αλκοόλης	26,5 ^a ± 0,4	14,2 ^a ± 0,6	19,3 ^a ± 0,6	Άρωμα μπανάνας (Ebeler & Thorngate, 2009).
Εξανοϊκός αιθυλεστέρας ή καπροϊκός αιθυλεστέρας	12,2 ^a ± 0,8	17,4 ^a ± 1,9	13,8 ^a ± 0,3	Γλυκιά, φρουτώδης οσμή (Chin et al., 2011).
Επτανοϊκός αιθυλεστέρας	0,71 ^a ± 0,05	0,2 ^a ± 0,04	0,13 ^a ± 0,02	Φρουτώδες άρωμα, ανανά, μπανάνα, κονιακ (Furdikova et al., 2017).
Οκτανοϊκός αιθυλεστέρας ή Καπρυλικός αιθυλεστέρας	29,0 ^a ± 2,0	32,1 ^a ± 0,5	31 ^a ± 4	Φρουτώδης οσμή, άρωμα μήλου (Furdikova et al., 2017).
3-Υδροξυ-βουτανοϊκός αιθυλεστέρας	0,04 ^a ± 0,02	0,11 ^a ± 0,05	0,03 ^a ± 0,01	Φρουτώδες άρωμα, πράσινου, σταφυλιού, μήλου (Furdikova et al., 2017).
2-Υδροξυ-4-μεθυλο-πεντανοϊκός αιθυλεστέρας	0,23 ^a ± 0,02	0,32 ^a ± 0,03	0,22 ^a ± 0,04	Οσμή φρέσκου βατόμουρου (Furdikova et al., 2017).
Γαλακτικό ισοαμύλιο	0,09 ^a ± 0,04	0,14 ^a ± 0,00	0,09 ^a ± 0,01	Φρουτώδες, κρεμώδες άρωμα (Furdikova et al., 2017).
Δεκανοϊκός αιθυλεστέρας	36,0 ^a ± 0,5	29,8 ^a ± 1,3	23,1 ^a ± 0,2	Φρουτώδες, γλυκό άρωμα (Carpena et al., 2020).
γ-Βουτυρολακτόνη	2,1 ^a ± 0,17	1,47 ^a ± 0,85	2,33 ^a ± 0,01	Κρεμώδες και λιπαρό άρωμα (Furdikova et al., 2017).
Ηλεκτρικός διαθυλεστέρας ή βουτανοδιοϊκός διαιθυλεστέρας	5,6 ^a ± 0,5	6,2 ^a ± 0,8	5,12 ^a ± 0,02	Ήπια, φρουτώδης, μαγειρεμένη μυρωδιά μήλου (Furdikova et al., 2017).
9-Δεκενοϊκός αιθυλεστέρας	3,9 ^a ± 0,3	1,0 ^a ± 0,3	2,1 ^a ± 0,3	Φρουτώδες, λιπαρό άρωμα (Furdikova et al., 2017).
Οξικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας (2PA)	4,8 ^a ± 0,3	6,3 ^a ± 1,5	7,9 ^a ± 0,2	Οσμές από τριαντάφυλλο, μέλι, λουλούδια (Styger et al., 2011).
Δωδεκανοϊκός αιθυλεστέρας	4,0 ^a ± 1,5	6 ^a ± 3	7 ^a ± 3	Άρωμα από σαπούνι (Gonzalez-Barreiro et al., 2015).
Βουτανοδιοϊκός μονοαιθυλεστέρας	2,17 ^a ± 0,31	2,13 ^a ± 0,44	2,69 ^a ± 0,19	Άρωμα σοκολάτας (Chang et al., 2014).

Αλδεϋ- δες και κετόνες	Εξανάλη	0,09 ^a ± 0,03	0,90 ^a ± 0,09	1,3 ^a ± 0,2	Λιπαρή, πράσινη και χλωώδης μυρωδιά (Chin et al., 2011).
	Οκτανάλη	1,41 ^a ± 0,10	1,3 ^a ± 0,3	0,77 ^a ± 0,06	Γήινη οσμή (Chin et al., 2011).
	Εννεανάλη	1,91 ^a ± 0,15	1,3 ^a ± 0,4	0,90 ^a ± 0,02	Λιπαρή οσμή (Chin et al., 2011).
	(Z)- 2-Οκτενάλη	0,01 ^a ± 0,00	0,02 ^a ± 0,01	0,01 ^a ± 0,00	Οσμή πράσινου, φυλλώδη οσμή (Chin et al., 2011).
	Φουρφουράλη	0,15 ^a ± 0,01	0,68 ^a ± 0,08	0,24 ^a ± 0,02	Άρωμα από βούτυρο, καμμένη ζάχαρη, ανθισμένη μυρωδιά (Aznar et al., 2021).
	Δεκανάλη	0,55 ^a ± 0,03	0,53 ^a ± 0,02	0,40 ^a ± 0,04	Γλυκό άρωμα, θυμίζει πορτοκάλι, κηρώδη, οσμή φλοιού εσπεριδοειδών (Furdikova et al., 2017).
	Βενζαλδεϋδη	0,75 ^a ± 0,08	1,12 ^a ± 0,28	1,16 ^a ± 0,07	Μυρωδιά αμυγδάλου (Furdikova et al., 2017)
	Βενζακεταλδεϋδη	1,13 ^a ± 0,12	1,18 ^a ± 0,05	1,43 ^a ± 0,13	Μέλι, τριαντάφυλλο, άρωμα λουλουδιών (Chang et al., 2014)
	Ακετοφαινόνη	0,03 ^a ± 0,01	0,14 ^a ± 0,2	0,01 ^a ± 0,00	Γλυκό, αμυγδαλωτό, άρωμα βανίλιας (Furdikova et al., 2017).
	Δωδεκανάλη	0,04 ^a ± 0,01	0,07 ^a ± 0,02	0,05 ^a ± 0,01	Γλυκό, κέρινο, λιπαρό άρωμα, άρωμα από εσπεριδοειδή (Furdikova et al., 2017; Alti-Palacios et al. 2023).
	Διυδρο-5-πεντυλο- 2(3H)-φουρανόνη	0,04 ^a ± 0,02	0,14 ^a ± 0,12	0,14 ^a ± 0,05	Βουτυρώδη αρώματα στον οίνο (Furdikova et al., 2017)
	4-Μέθυλο- βενζαλδεϋδη	0,01 ^a ± 0,00	0,02 ^a ± 0,01	0,01 ^a ± 0,00	Φρουτώδης οσμή, κεράσι, φαινολική οσμή (Alti- Palacios et al. 2023).
Οξέα	Οξικό οξύ	1,4 ^a ± 0,2	1,3 ^a ± 0,4	1,50 ^a ± 0,03	Οσμή ξυδιού (Furdikova et al., 2017)
	Προπανοϊκό οξύ	0,05 ^a ± 0,01	0,06 ^a ± 0,04	0,05 ^a ± 0,02	Δυνατή όξινη και σαν γαλακτοκομική μυρωδιά (Furdikova et al., 2017).
	Βουτανοϊκό οξύ	1,13 ^a ± 0,09	1,7 ^a ± 0,4	1,32 ^a ± 0,06	Αιχμηρή, τυρώδης, βουτυρώδης μυρωδιά (Furdikova et al., 2017).
	Πεντανοϊκό οξύ	0,09 ^a ± 0,04	0,11 ^a ± 0,07	0,98 ^a ± 0,09	Έντονη μυρωδιά σαν τυρί (Furdikova et al., 2017).

	Εξανοϊκό οξύ	4,2 ^a ± 0,2	4,7 ^a ± 0,3	5,9 ^a ± 0,8	Ιδρωμένη, πικάντικη, τυρώδης, ταγγισμένη μυρωδιά (Alti-Palacios et al. 2023).
	Επτανοϊκό οξύ	0,10 ^a ± 0,02	0,39 ^a ± 0,02	0,23 ^a ± 0,04	Τυρώδης, κηρώδης, ιδρωμένη μυρωδιά (Furdikova et al., 2017).
	Οκτανοϊκό οξύ	6,37 ^a ± 0,12	6,6 ^a ± 0,4	7,97 ^a ± 0,06	Λιπαρή, τυρώδης, φρέσκια, μυρωδιά (Alti-Palacios et al. 2023)
	Σορβικό οξύ	0,31 ^a ± 0,06	0,01 ^a ± 0,00	0,6 ^a ± 0,2	Ήπια μυρωδιά (Mendes et al., 2012).
	Εννεανοϊκό οξύ	0,6 ^a ± 0,2	0,7 ^a ± 0,4	0,6 ^a ± 0,2	Κέρινη, βρώμικη, τυρώδης μυρωδιά (Furdikova et al., 2017).
Τερπε- νοειδή	Καμφένιο	0,02 ^a ± 0,01	0,02 ^a ± 0,01	0,01 ^a ± 0,00	Οσμή πράσινου, ξυλώδης, θυμίζει καμφορά (Furdikova et al., 2017)
	3-Καρένιο	0,23 ^a ± 0,02	0,20 ^a ± 0,04	0,05 ^a ± 0,01	Εσπεριδοειδή, οσμή φλούδας πορτοκαλιού (Alti-Palacios et al., 2023).
	β-Μυρκενίο	0,24 ^a ± 0,05	0,28 ^a ± 0,04	1,32 ^a ± 0,05	Πιπεράτη, πικάντικη, βαλσάμικη, πλαστική μυρωδιά (Alti-Palacios et al., 2023).
	D-Λιμονένιο	0,34 ^a ± 0,07	0,44 ^a ± 0,08	0,90 ^a ± 0,12	Οσμή λουλουιδών, οσμή λεμονιού (Komes et al., 2006),
	γ-Τερπινένιο	0,21 ^a ± 0,03	0,19 ^a ± 0,14	0,08 ^a ± 0,02	Άρωμα από εσπεριδοειδή, ελαιώδης μυρωδιά (Wang et al., 2023).
	π-Κιμένιο	2,54 ^a ± 0,11	2,68 ^a ± 0,20	6,92 ^a ± 0,10	Ξυλώδης οσμή, αρώματα από εσπεριδοειδή, λεμόνι, πικάντικη μυρωδιά (Furdikova et al., 2017)
	Μεσιτιλένιο	4,3 ^a ± 0,3	4,4 ^a ± 0,4	3,8 ^a ± 0,4	Χαρακτηριστική γλυκιά ελαφριά οσμή (Karimali et al., 2019).
	Λιναλοόλη	0,28 ^a ± 0,04	0,33 ^a ± 0,11	2,6 ^a ± 1,1	Λουλουδένιο, φρουτώδες, μοσχάτο άρωμα (Papadopoulou & Roussis, 2001; Styger et al., 2011).
	Τερπινεν-4-όλη	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00	0,02 ^a ± 0,00	Οσμή μοσχοκάρυδου (Wang et al., 2023)

	cis-β-Φαρνεσένιο	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00	Ξυλώδη οσμή και οσμή πράσινου (Furdikova et al., 2017)
	α-Τερπινεόλη	0,05 ^a ± 0,02	0,11 ^a ± 0,00	0,69 ^a ± 0,01	Λουλουδένιο, ξυλώδες άρωμα στον οίνο (Kostrz & Satora, 2018)
Θειού- χες Ενώσεις	Διυδρο-2-μεθυλ-3(2H)-θειοφαινόνη	0,17 ± 0,01	0,18 ^a ± 0,03	0,35 ^a ± 0,09	Πικάντικες οσμές, οσμή καφέ και βενζίνης (Chin et al., 2011).
	3-(Μεθυλο-θειο)-προπανοϊκός αιθυλεστέρας	0,04 ^a ± 0,01	0,03 ^a ± 0,02	0,03 ^a ± 0,00	Αρώματα θείου, φρουτώδη οσμή και άρωμα ντομάτας (Furdikova et al., 2017).
	3-(Μεθυλο-θειο)-1-προπανόλη	0,43 ^a ± 0,05	0,31 ^a ± 0,04	0,41 ^a ± 0,02	Ανεπιθύμητα αρώματα πατάτας, κουνουπιδιού και βραστού λαχανικού (Lan et al., 2019) και δυνατές οσμές σαν σούπα ή κρέας (Chin et al., 2011).
Άλλες Ενώσεις	Τολουόλιο	0,02 ^a ± 0,00	0,37 ^a ± 0,08	0,39 ^a ± 0,09	Πικάντικη, φρουτώδης μυρωδιά (Chang et al., 2014).
	Αιθυλοβενζόλιο	0,89 ^a ± 0,06	1,47 ^a ± 0,05	0,97 ^a ± 0,13	Δυνατή μυρωδιά (Yan et al., 2020).
	Βενζονιτρίλιο	0,18 ^a ± 0,02	0,24 ^a ± 0,04	0,23 ^a ± 0,07	Ποώδης, πράσινη οσμή (Chang et al., 2014)
	TDN (1,1,6-τριμέθυλο-1,2-διυδροναφθαλίνιο)	0,01 ^a ± 0,00	0,23 ^a ± 0,05	0,05 ^a ± 0,01	Άρωμα πετρελαίου κηροζίνης ιδιαίτερα στα παλαιά κρασιά Riesling (Ebeler&Thorngate,2009).

*Οι τιμές (ως mg/L 4-μεθυλο-2-πεντανόλη) που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από δυο εσοδείες και η τυπική απόκλιση. Για τους οίνους Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία (n=4), για τους οίνους Ρομπόλα (n=2) και για τους οίνους Μαλαγουζιά (n=2).

**Όπου δεν υπάρχει κοινός εκθέτης στην οριζόντια σύγκριση, σύμφωνα με το μη παραμετρικό Kruskal Wallis και pairwise συγκρίσεις, υπάρχει στατιστική διαφορά (p<0,05).

Επίσης, προσδιορίστηκε ένας άλλος αριθμός ενώσεων που ήταν κοινές στους τρεις οίνους, δεν παρουσιάζουν στατιστικές διαφορές μεταξύ των οίνων και δεν υπάρχει αναφορά στη βιβλιογραφία ότι συνεισφέρουν στο άρωμα των λευκών οίνων.

Ακόμη, Ακόμη, προσδιορίστηκαν ενώσεις που διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ των οίνων (10 ενώσεις), η πλειονότητα των οποίων σύμφωνα με τη βιβλιογραφία συμβάλλει στο άρωμα των λευκών οίνων (Πίνακας 36).

Πίνακας 36. Κοινές ενώσεις που διαφέρουν στατιστικά σημαντικά (p<0,05) και προσδιορίστηκαν στους οίνους Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά.

Ομάδες Ενώσεων	Ενώσεις	Ντεμπίνα	Ρομπόλα	Μαλαγουζιά	Περιγραφή αρώματος από τη βιβλιογραφία
Αλκοό- λες	3,7-Διμεθυλο-1,5,7- οκτατριεν-3-ολη	0,04* ^{ab} ** ± 0,01	0,01 ^a ± 0,00	0,59 ^b ± 0,12	Αρώματα λουλουδιών (Stoj et al., 2023).
Εστέρες	Οξικός ισοβουτυλεστέρας	0,92 ^{ab} ± 0,07	1,31 ^b ± 0,22	0,52 ^a ± 0,01	Φρουτώδες άρωμα , περιλαμβάνει νότες μπανάνες ή μήλο, μέλι και τόνους λουλουδιών (Carpena et al., 2020).
	Βουτανοϊκός αιθυλεστέρας	19,5 ^b ± 0,9	13,0 ^{ab} ± 0,8	6,00 ^a ± 0,10	Άρωμα μήλου (Carpena et al., 2020).
	2-Βουτενοϊκός αιθυλεστέρας	1,24 ^{ab} ± 0,06	2,3 ^b ± 0,4	1,02 ^a ± 0,1	Πικάντικο άρωμα, σαν ρούμι και κονιάκ (Furdikova et al., 2017).
	Οξικός εξυλεστέρας	0,99 ^a ± 0,18	9,8 ^b ± 0,9	12,2 ^b ± 0,7	Φρουτώδες, βοτανικό άρωμα (Carpena et al., 2020).
	Εννεανοϊκός αιθυλεστέρας	0,69 ^{ab} ± 0,06	3,4 ^b ± 0,3	0,30 ^a ± 0,02	Φρουτώδες άρωμα , τριαντάφυλλο, κέρνιο, ρούμι, (Furdikova et al., 2017).
Οξέα	2-Μεθυλοπροπανοϊκό οξύ	0,61 ^{ab} ± 0,02	0,56 ^a ± 0,00	0,71 ^b ± 0,07	Γλυκιά μυρωδιά παρόμοια με μήλο (Styger et al., 2011).
	2-Μεθυλοβουτανοϊκό οξύ	0,32 ^{ab} ± 0,04	0,13 ^a ± 0,03	0,39 ^b ± 0,05	Φρουτώδες, γλυκό άρωμα (Furdikova et al., 2017).
	n-Δεκανοϊκό οξύ	2,8 ^{ab} ± 0,3	2,42 ^a ± 0,02	3,76 ^b ± 0,02	Δυσάρεστη, ξινή, λιπαρή, οσμή εσπεριδοειδών (Furdikova et al., 2017).
Άλλες ενώσεις	1,3,3-Τριμεθυλο- [2.2.1.0(2,6)]τρικυκλο- επτάνιο	0,01 ^a ± 0,00	0,38 ^b ± 0,06	0,04 ^{ab} ± 0,00	-

*Οι τιμές (ως mg/L 4-μεθυλο-2-πεντανόλη) που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από δυο εσοδείες και η τυπική απόκλιση. Για τους οίνους Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία (n=4), για τους οίνους Ρομπόλα (n=2) και για τους οίνους Μαλαγουζιά (n=2).

**Όπου δεν υπάρχει κοινός εκθέτης στην οριζόντια σύγκριση, σύμφωνα με το μη παραμετρικό Kruskal Wallis και pairwise συγκρίσεις, υπάρχει στατιστική διαφορά ($p < 0,05$).

Σύμφωνα με τον Πίνακα 36, αξίζει να σημειωθούν κάποιες ενώσεις που έχουν μεγάλη διαφορά στις συγκεντρώσεις μεταξύ των οίνων Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά. Συγκεκριμένα, η ένωση οξικός εξυλεστέρας προσδιορίστηκε σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στους οίνους Ρομπόλα (9,8 mg/L) και Μαλαγουζιά (12,2 mg/L), σε σχέση με τους οίνους Ντεμπίνα (0,99 mg/L). Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η ένωση αυτή προσδίδει φρουτώδες, βοτανικό άρωμα στους οίνους (Carpena et al., 2020). Ακόμη, ο αιθυλεστέρας βουτανοϊκού οξέος προσδιορίστηκε σε υψηλότερη συγκέντρωση στους οίνους Ντεμπίνα (19,5 mg/L) σε σχέση με τους οίνους Μαλαγουζιά (6,00 mg/L) και σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η ένωση αυτή δίνει άρωμα μήλου στους οίνους (Carpena et al., 2020). Επιπλέον, αξίζει να αναφερθούν ο εννεανοϊκός αιθυλεστέρας που στους οίνους Ρομπόλα είναι σε υψηλότερη συγκέντρωση (3,4 mg/L), ενώ στους οίνους Μαλαγουζιά σε χαμηλότερη (0,30 mg/L), καθώς και η 3,7-διμέθυλο-1,5,7-οκτατριεν-3-ολη που προσδιορίστηκε στους οίνους Μαλαγουζιά σε υψηλότερες συγκεντρώσεις (0,59 mg/L), ενώ στη Ρομπόλα σε χαμηλότερες (0,01 mg/L). Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι ο εννεανοϊκός αιθυλεστέρας δίνει στους οίνους φρουτώδες και κέρινο άρωμα, οσμή τριαντάφυλλου, άρωμα που θυμίζει ρούμι (Furdikova et al., 2017) και η 3,7-διμέθυλο-1,5,7-οκτατριεν-3-ολη δίνει αρώματα λουλουδιών (Stoj et al., 2023).

Τέλος, οι ενώσεις οξικός ισοβουτυλεστέρας, αιθυλεστέρας-2-βουτενοϊκού οξέος, 1,3,3-τριμεθυλο-[2.2.1.0(2,6)]τρικυκλο-επτάνιο προσδιορίστηκαν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στους οίνους Ρομπόλα και οι ενώσεις 2-μεθυλοπροπανοϊκό οξύ, 2-μεθυλοβουτανοϊκό οξύ, n-δεκανοϊκό οξύ προσδιορίστηκαν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στους οίνους Μαλαγουζιά.

Επιπλέον, προσδιορίστηκαν διάφορες ενώσεις σε έναν ή σε δυο από τους οίνους Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά, και πιθανόν διαφοροποιούν τους οίνους μεταξύ τους

Στον Πίνακα 37 παρουσιάζονται ενώσεις που προσδιορίστηκαν σε έναν ή σε δυο από τους οίνους Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά και πιθανά διαφοροποιούν τους οίνους μεταξύ τους.

Πίνακας 37. Ενώσεις που προσδιορίστηκαν σε έναν ή σε δυο από τους οίνους Ντεμπίνα, Ρομπόλα και Μαλαγουζιά.

Ομάδες Ενώσεων	Ενώσεις	Ντεμπίνα	Ρομπόλα	Μαλαγουζιά	Περιγραφή αρώματος από τη βιβλιογραφία
Αλκοόλες	(Z)-3-Εξεν-1-ολη	0,96* $\pm$ 0,06	0,64 $\pm$ 0,02	Δ.Π.	Αρώματα φρέσκου, κομμένου χόρτου (Aznar et al., 2001).

	3-Αιθυλο-4-μέθυλο-πενταν-1-όλη	0,24 ± 0,04	Δ.Π.	Δ.Π.	-
	(S)-1,3-Βουτανοδιόλη	Δ.Π.	Δ.Π.	0,14 ± 0,01	-
	4-Μεθυλο-φαινόλη ή π-κρεσόλη	Δ.Π.	0,01 ± 0,00	Δ.Π.	Θετικές αρωματικές νότες (Carpena et al., 2021).
	2-Αιθυλοφαινόλη	0,02 ± 0,01	Δ.Π.	0,02 ± 0,00	Γλυκό, λουλουδάτο άρωμα, τριαντάφυλλο, μέλι (Furdikova et al., 2017).
Εστέρες	2-Οξο-προπανοϊκός αιθυλεστέρας	0,61 ± 0,05	0,17 ± 0,05	Δ.Π.	-
	Προπιονικός αιθυλεστέρας	Δ.Π.	0,50 ± 0,15	Δ.Π.	Φρουτώδες άρωμα (Komes et al., 2006)
	Οξικός πεντυλεστέρας ή οξικός αμυλεστέρας	0,19 ± 0,04	0,22 ± 0,06	Δ.Π.	Φρουτώδες άρωμα, βοτανικό (Carpena et al., 2020).
	2,2,4-Τριμεθυλο-1,3-πεντανοδιολικό δισοβουτύλιο	0,04 ± 0,02	0,24 ± 0,11	Δ.Π.	-
	δ-Εννεανο-λακτόνη	Δ.Π.	0,01 ± 0,00	Δ.Π.	Δεν έχει μεγάλη συνεισφορά στο άρωμα (Siebert et al., 2018)
Καρβονυλικές Ενώσεις	trans,trans-3,5-Επταδιεν-2-όνη	Δ.Π.	0,01 ± 0,00	0,05 ± 0,02	-
	3,7-διμεθυλο-, (E)-2,6-οκταδιενάλη ή β-Κιτράλη	Δ.Π.	Δ.Π.	0,03 ± 0,00	Άρωμα που θυμίζει λεμόνι (Wang et al., 2023)
	(Z)-3-Φαινυλακρυλαλδεΰδη	Δ.Π.	Δ.Π.	0,09 ± 0,01	Φρουτώδες και λουλουδάτο άρωμα
Οξέα	L-Γαλακτικό οξύ	Δ.Π.	Δ.Π.	4,7 ± 0,4	-
	8-Μεθυλοεννεανοϊκό οξύ	Δ.Π.	Δ.Π.	0,02 ± 0,01	-
Τερπενοειδή	α-Πινένιο	0,06 ± 0,01	Δ.Π.	Δ.Π.	Ξυλώδες πεύκο, καμφορώδες, φρέσκια φυτική μυρωδιά (Alti-Palacios et al., 2023).
	β-Πινένιο	0,02 ± 0,00	Δ.Π.	Δ.Π.	Εσπεριδοειδή, λουλουδάτο, φρούτο, πράσινο, πεύκο, γλυκό,

					άρωμα ξύλου (Alti-Palacios et al., 2023).
	(E)-β-Οκιμένιο	Δ.Π.	Δ.Π.	0,02 ± 0,00	Γλυκό άρωμα, άρωμα βοτάνων (Furdikova et al., 2017).
	α-Φελλανδρένιο	Δ.Π.	0,02 ± 0,00	0,07 ± 0,01	Μυρωδιά εσπεριδοειδών, πράσινου, μαύρου πιπεριού (Alti-Palacios et al., 2023).
	Ευκαλυπτόλη	Δ.Π.	Δ.Π.	0,03 ± 0,01	Γλυκό άρωμα, άρωμα δυόσμου (Kostrz & Satora, 2018).
	β-Φελλανδρένιο	0,03 ± 0,01	Δ.Π.	Δ.Π.	Άρωμα από πιπεράτη μέντα και ελαφρώς οσμή εσπεριδοειδών (Alti-Palacios et al. 2023)
	Ισομυκορένιο	Δ.Π.	Δ.Π.	0,06 ± 0,00	-
	(Z)-β-Οκιμένιο	Δ.Π.	Δ.Π.	0,14 ± 0,02	Άρωμα λουλουδιών, βοτάνων (Furdikova et al., 2017).
	Τετραϋδρο-4-μεθυλο-2-(2-μεθυλο-1-προπενυλο)-cis-οξείδιο τριανταφύλλου- 2H-πυράνιου	Δ.Π.	Δ.Π.	0,04 ± 0,02	Άρωμα ελαίου γερανιού και λουλουδένιο πράσινο (Styger et al., 2011).
	trans-Οξείδιο του τριανταφύλλου	0,03 ± 0,01	Δ.Π.	Δ.Π.	Γήινο άρωμα, άρωμα λουλουδιού (Kostrz & Satora, 2018).
	cis-οξείδιο λιναλοόλης	Δ.Π.	Δ.Π.	0,04 ± 0,01	Γήινο, λουλουδάτο, ξυλώδες άρωμα (Chin et al., 2011).
	Καμφορά	Δ.Π.	Δ.Π.	0,02 ± 0,01	Ξυλώδη οσμή, οσμή βοτάνου, μέντας (Amaro et al., 2022)
	1,2-Διυδρολιναλοόλη	Δ.Π.	Δ.Π.	0,05 ± 0,00	Λουλουδένιο άρωμα (Tyagi et

					al., 2020).
	Λονγκιφολένιο	0,01 ± 0,0	Δ.Π.	Δ.Π.	Ξυλώδη οσμή (Wang et al., 2023)
	Καρυοφυλλένιο	Δ.Π.	0,01 ± 0,00	Δ.Π.	Ξηρό και ξυλώδες άρωμα (Duhamel, 2018).
	(E)- β-Φαρνεσένιο	0,01 ± 0,00	Δ.Π.	0,01 ± 0,00	Ξυλώδες γλυκό άρωμα (Wang et al., 2023)
	γ-Μουρολένιο	Δ.Π.	Δ.Π.	0,01 ± 0,00	-
	Κιτρονελλόλη	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,00	Δ.Π.	Άρωμα πράσινου λεμονιού (Ruiz et al., 2019).
	Γερανιόλη	Δ.Π.	Δ.Π.	0,13 ± 0,04	Αρωματικές νότες τριαντάφυλλου, γερανιού (Kostrz & Satora, 2018).
	Ευγενόλη	0,01 ± 0,00	Δ.Π.	Δ.Π.	Άρωμα από γαρύφαλλο και βαλσάμικο (Aznar et al., 2001).
Άλλες ενώσεις	3-Αιθυλο-3-μέθυλοεπτάνιο	Δ.Π.	0,06 ± 0,02	Δ.Π.	Άρωμα μπανάνας (Styger et al., 2011)
	2-Πεντυλο φουράνιο	0,02 ± 0,00	0,04 ± 0,01	Δ.Π.	Φρουτώδη αρώματα, γήινα, αρώματα πράσινου (Furdikova et al., 2017).
	ο-Ξυλένιο	Δ.Π.	0,06 ± 0,02	Δ.Π.	Ελαιώδης, πικάντικη μυρωδιά (Chang et al., 2014).
	Γερανυλο αιθυλαιθέρας 1	Δ.Π.	0,01 ± 0,00	Δ.Π.	Φρουτώδης οσμή (Tsapou et al., 2023)
	(E)-β- Δαμασκηνόνη	Δ.Π.	0,01 ± 0,00	0,24 ± 0,01	Μυρωδιά μήλου, τριαντάφυλλου μελιού (Kortz & Satora, 2018).
	Ανηθόλη	Δ.Π.	0,02 ± 0,00	Δ.Π.	Άρωμα γλυκάνισου (Tsachaki et al., 2010).
	β-Ιονόνη	0,01 ± 0,0	Δ.Π.	Δ.Π.	Άρωμα σαν βιολέτας (Kortz & Satora, 2018).
	Ινδόλη	Δ.Π.	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,00	Ανεπιθύμητη

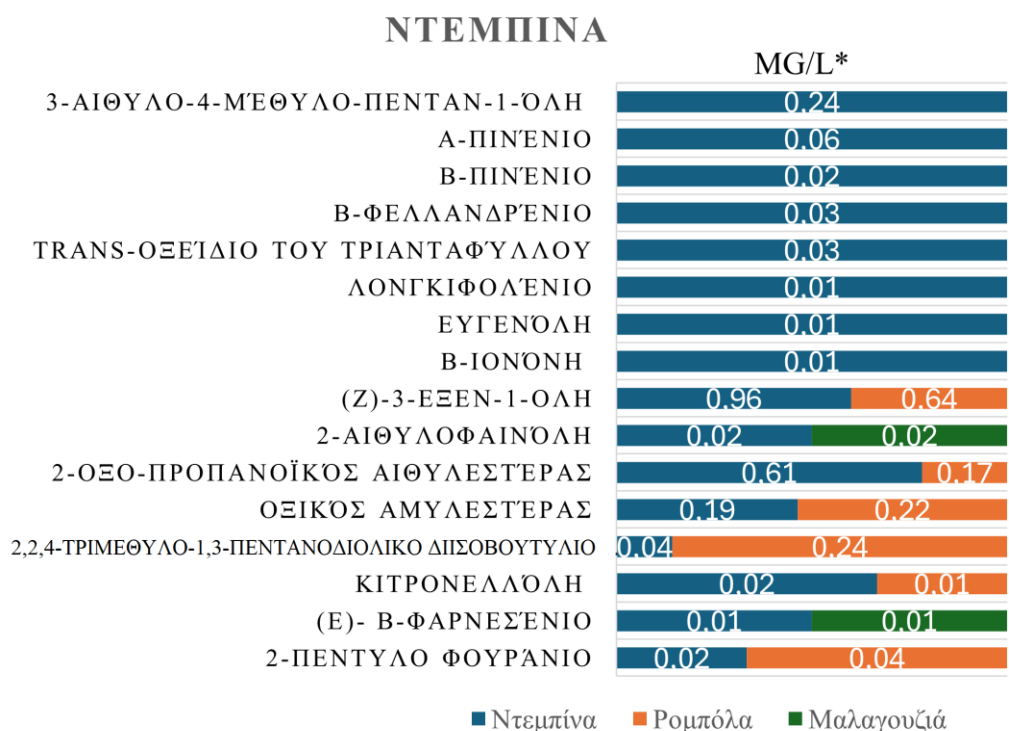
					οσμή (Engin, 2015)
--	--	--	--	--	--------------------

Δ.Π= ένωση που δεν προσδιορίστηκε.

Παύλα (-) =δεν βρέθηκε κάποιο στοιχείο στη βιβλιογραφία.

*Οι τιμές (ως mg/L 4-μεθυλο-2-πεντανόλη) που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από δυο εσοδείες και η τυπική απόκλιση. Για τους οίνους Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία (n=4), για τους οίνους Ρομπόλα (n=2)

Οι οίνοι Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα διαφοροποιούνται όσον αφορά τις παρακάτω 16 ενώσεις σε σχέση με τους άλλους οίνους. Οι ενώσεις που προσδιορίστηκαν στον οίνο Ντεμπίνα και σε έναν ή κανέναν από τους οίνους Ρομπόλα και Μαλαγουζιά παρουσιάζονται στο Γράφημα 3.



*Οι τιμές (ως mg/L 4-μεθυλο-2-πεντανόλη) που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από δυο εσοδείες. Για τους οίνους Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία (n=4), για τους οίνους Ρομπόλα (n=2) και για τους οίνους Μαλαγουζιά (n=2).

Γράφημα 3. Ενώσεις που προσδιορίστηκαν στους οίνους Ντεμπίνα και σε έναν από τους οίνους Ρομπόλα και Μαλαγουζιά. Με μπλε χρώμα είναι οι οίνοι Ντεμπίνα, με πορτοκαλί οι οίνοι Ρομπόλα και με πράσινο οι οίνοι Μαλαγουζιά.

Ενώσεις που προσδιορίστηκαν στους οίνους Ντεμπίνα και σε έναν από τους οίνους Ρομπόλα και Μαλαγουζιά είναι: 3-εξεν-1-ολη,(Ζ)-, 3-αιθυλο-4-μέθυλο-πενταν-1-όλη, 2-αιθυλοφαινόλη, 2-οξο-προπανοϊκός αιθυλεστέρας, οξικός αμυλεστέρας, 2,2,4-Τριμεθυλο-1,3-πεντανοδιολικό διισοβουτύλιο, 2-πεντυλο φουράνιο. Ακόμη, διαφοροποιούνται στις ενώσεις α-πινένιο, β-πινένιο, β-φελλανδρένιο, trans-οξείδιο

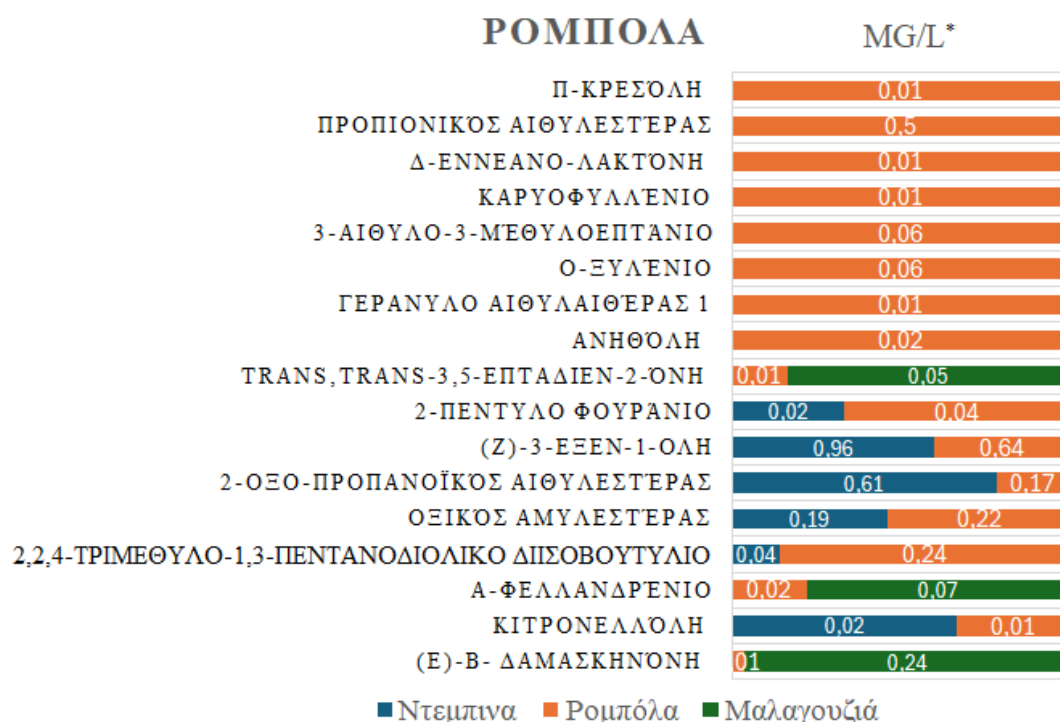
του τριανταφύλλου, λογκκιφολένιο, (E)- β-φαρνεσένιο, κιτρνελλόλη, ευγενόλη και β-ιονόνη.

Από αυτές τις ενώσεις, οι ενώσεις που προσδιορίστηκαν μόνο στους οίνους Ντεμπίνα είναι 8 και είναι οι παρακάτω: η 3-αιθυλο-4-μέθυλο-πενταν-1-όλη, το α-πινένιο, το β-πινένιο, το β-φελλανδρένιο, το trans-οξείδιο του τριανταφύλλου, το λογκκιφολένιο, η ευγενόλη και η β-ιονόνη. Στη βιβλιογραφία, οι ενώσεις αυτές αναφέρεται ότι προσδίδουν στους οίνους αρώματα αιθέρια, γήινα και πράσινα, ξυλώδη, φρουτώδη και λουλουδένια, καμφορένια αρώματα, οσμές πεύκου, πράσινο λεμόνι, γαρύφαλλο, βαλσάμικο και βιολέτας.

Οι περισσότερες από τις ενώσεις που προσδιορίστηκαν μόνο στους οίνους Ντεμπίνα, πιθανόν συνεισφέρουν στο ιδιαίτερο άρωμα των οίνων Ντεμπίνα, δεδομένου ότι σύμφωνα με τη βιβλιογραφία οι ενώσεις αυτές συνεισφέρουν στο άρωμα λευκών οίνων.

Οι οίνοι ΠΟΠ Ρομπόλα Κεφαλληνίας διαφοροποιούνται όσον αφορά τις παρακάτω 18 ενώσεις σε σχέση με τους άλλους οίνους.

Οι ενώσεις που προσδιορίστηκαν στους οίνους Ρομπόλα και σε έναν ή κανέναν από τους οίνους Ντεμπίνα και Μαλαγουζιά παρουσιάζονται στο Γράφημα 4.



*Οι τιμές (ως mg/L 4-μεθυλο-2-πεντανόλη) που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από δυο εσοδείες. Για τους οίνους Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία (n=4), για τους οίνους Ρομπόλα (n=2) και για τους οίνους Μαλαγουζιά (n=2).

Γράφημα 4. Ενώσεις που προσδιορίστηκαν στους οίνους Ρομπόλα και σε έναν από τους οίνους Ντεμπίνα και Μαλαγουζιά. Με μπλε χρώμα είναι οι οίνοι Ντεμπίνα, με πορτοκαλί οι οίνοι Ρομπόλα και με πράσινο οι οίνοι Μαλαγουζιά.

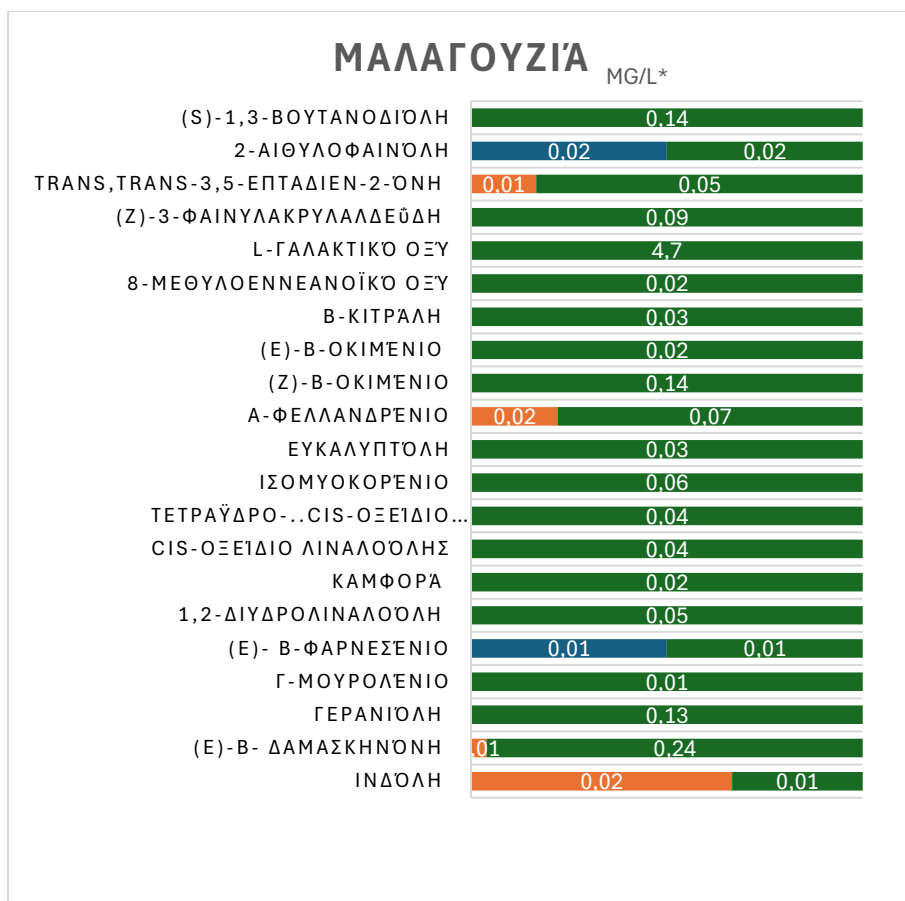
Ενώσεις που προσδιορίστηκαν στους οίνους Ρομπόλα και σε έναν από τους οίνους Ντεμπίνα και Μαλαγουζιά είναι: Ζ)-3-εξεν-1-ολη, π-κρεσόλη, 2-οξο-προπανοϊκός αιθυλεστέρας, προπιονικός αιθυλεστέρας, οξικός αμυλεστέρας, 2,2,4-Τριμεθυλο-1,3-πεντανοδιολικό διυσοβουτύλιο, δ-εννεανο-λακτόνη, trans,trans-3,5-επταδιεν-2-όνη, γερανυλο αιθυλαιθέρας 1, ο-ξυλένιο, 2-πεντυλο φουράνιο και 3-αιθυλο-3-μέθυλοεπτάνιο. Ακόμη, διαφοροποιούνται στις ενώσεις α-φελλανδρένιο, καρυοφυλλένιο, κιτρνελλόλη, (E)-β- δαμασκηνόνη, ανηθόλη, ινδόλη.

Από αυτές τις ενώσεις, οι ενώσεις που προσδιορίστηκαν μόνο στους οίνους Ρομπόλα είναι οι παρακάτω: π-κρεσόλη, προπιονικός αιθυλεστέρας, δ-εννεανο-λακτόνη, γερανυλο αιθυλαιθέρας 1, ο-ξυλένιο, 3-αιθυλο-3-μέθυλοεπτάνιο, καρυοφυλλένιο και ανηθόλη. Στη βιβλιογραφία, οι ενώσεις αυτές αναφέρεται ότι προσδίδουν στους οίνους αρώματα ξυλώδη, γήινα και αρώματα πράσινου, φρούτα όπως μήλο, μπανάνα, πράσινο λεμόνι και άρωμα γλυκάνισου.

Οι περισσότερες από τις ενώσεις που προσδιορίστηκαν μόνο στους οίνους Ρομπόλα, πιθανόν συνεισφέρουν στο ιδιαίτερο άρωμα των οίνων Ρομπόλα, δεδομένου ότι σύμφωνα με τη βιβλιογραφία οι ενώσεις αυτές συνεισφέρουν στο άρωμα λευκών οίνων.

Οι οίνοι Μαλαγουζιά διαφοροποιούνται όσον αφορά τις παρακάτω 21 ενώσεις σε σχέση με τους άλλους οίνους.

Οι ενώσεις που προσδιορίστηκαν στους οίνους Μαλαγουζιά και σε έναν ή κανέναν από τους οίνους Ντεμπίνα και Ρομπόλα παρουσιάζονται στο Γράφημα 5.



*Οι τιμές (ως mg/L 4-μεθυλο-2-πεντανόλη) που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος από δυο εσοδείες. Για τους οίνους Ντεμπίνα από διαφορετικά οινοποιεία (n=4), για τους οίνους Ρομπόλα (n=2) και για τους οίνους Μαλαγουζιά (n=2).

Γράφημα 5. Ενώσεις που προσδιορίστηκαν στους οίνους Μαλαγουζιά και σε έναν από τους οίνους Ντεμπίνα και Ρομπόλα.

Ενώσεις που προσδιορίστηκαν στους οίνους Μαλαγουζιά και σε έναν από τους οίνους Ντεμπίνα και Ρομπόλα είναι: (S)-1,3-Βουτανودیόλη, 2-αιθυλοφαινόλη, trans,trans-3,5-επταδιεν-2-όνη, (Z)-3-φαινυλακρυλαλδεΰδη, L-γαλακτικό οξύ, 8-μεθυλοεννεανοϊκό οξύ. Ακόμη, διαφοροποιούνται στις ενώσεις β-κιτράλη, (E)-β-οκιμένιο, α-φελλανδρένιο, ευκαλυπτόλη, ισομυοκορένιο, (Z)-β-οκιμένιο, τετραϋδρο-4-μεθυλο-2-(2-μεθυλο-1-προπενυλο)-cis-οξείδιο τριανταφύλλου- 2H-πυράνιου cis-οξείδιο λιναλοόλης, καμφορά, 1,2-διυδρολιναλοόλη, (E)- β-φαρνεσένιο, γ-μουρολένιο, γερανιόλη, (E)-β- δαμασκηνόνη, ινδόλη.

Από αυτές τις ενώσεις, οι ενώσεις που προσδιορίστηκαν μόνο στους οίνους Μαλαγουζιά είναι (S)-1,3-βουτανودیόλη, (Z)-3-φαινυλακρυλαλδεΰδη, L-γαλακτικό οξύ, 8-μεθυλοεννεανοϊκό οξύ, β-κιτράλη, (E)-β-οκιμένιο, ευκαλυπτόλη, ισομυοκορένιο, (Z)-β-οκιμένιο, τετραϋδρο-4-μεθυλο-2-(2-μεθυλο-1-προπενυλο)-cis-οξείδιο τριανταφύλλου- 2H-πυράνιου, cis-οξείδιο λιναλοόλης, καμφορά, 1,2-διυδρολιναλοόλη, γ-μουρολένιο και γερανιόλη.

Στη βιβλιογραφία, οι ενώσεις αυτές αναφέρεται ότι προσδίδουν στους οίνους αρώματα ξυλώδη, γήινα, βοτανικά, μένα και δυόσμου, αρωματικές νότες από φρούτα όπως μήλο και εσπεριδοειδή, νότες από τριαντάφυλλο και γεράνι.

Οι περισσότερες από τις ενώσεις που προσδιορίστηκαν μόνο στους οίνους Μαλαγουζιά, πιθανόν συνεισφέρουν στο ιδιαίτερο άρωμα των οίνων Μαλαγουζιά, δεδομένου ότι σύμφωνα με τη βιβλιογραφία οι ενώσεις αυτές συνεισφέρουν στο άρωμα λευκών οίνων.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Οι οίνοι Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα από διαφορετικά οινοποιεία και διαφορετικές εσοδείες (2021 και 2022) παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές ομάδων φαινολικών ενώσεων, ολικών ελεύθερων σουλφιδρυλομάδων, αντιοξειδωτικής δράσης (μέθοδοι Folin-Ciocalteu και FRAP), δέσμευσης ριζών υδροξυλίου και αντιφλεγμονώδους δράσης. Επίσης, παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές στην πλειονότητα των πτητικών ενώσεων με ελάχιστες εξαιρέσεις. Τα παραπάνω δείχνουν ότι τα παραπάνω χαρακτηριστικά των οίνων ΠΟΠ Ζίτσα καθορίζονται κατά βάση από την ποικιλία Ντεμπίνα.
- Οι οίνοι Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα παρουσιάζουν υψηλότερα επίπεδα φλαβονολών και χαμηλότερα επίπεδα δείκτη φαινολικών σε σύγκριση με τους οίνους ΠΟΠ Ρομπόλα Κεφαλληνίας.
- Οι οίνοι Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα παρουσιάζουν υψηλότερα επίπεδα ολικών ελεύθερων σουλφιδρυλομάδων από τους οίνους Μαλαγουζιά.
- Οι οίνοι Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα και ΠΟΠ Ρομπόλα Κεφαλληνίας παρουσιάζουν παρόμοια αντιοξειδωτική δράση (μέθοδοι Folin-Ciocalteu και FRAP), ενώ οι οίνοι Μαλαγουζιά φαίνεται να παρουσιάζουν μικρότερη αντιοξειδωτική δράση.
- Οίνοι Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα, ΠΟΠ Ρομπόλα Κεφαλληνίας και Μαλαγουζιά παρουσιάζουν εκκαθάριση ριζών υδροξυλίου και αντιφλεγμονώδη δράση.
- Οι οίνοι Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα, παρουσιάζουν μεγαλύτερη ικανότητα εκκαθάρισης ριζών υδροξυλίου από τους οίνους Μαλαγουζιά.
- Οι οίνοι ΠΟΠ Ρομπόλα Κεφαλληνίας παρουσιάζουν υψηλότερη αντιφλεγμονώδη δράση από τους οίνους Μαλαγουζιά.
- Οι οίνοι Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα, οι οίνοι ΠΟΠ Ρομπόλα Κεφαλληνίας και οι οίνοι Μαλαγουζιά παρουσιάζουν πτητικές ενώσεις που βρίσκονται συνήθως σε λευκούς οίνους, όπως ισοαμυλική αλκοόλη, 2-φαινυλαιθανόλη, οξικός αιθυλεστέρας, οξικός εστέρας της ισοαμυλικής αλκοόλης, εξανοϊκός αιθυλεστέρας ή καπροϊκός αιθυλεστέρας, οκτανοϊκός αιθυλεστέρας ή καπρυλικός αιθυλεστέρας, δεκανοϊκός αιθυλεστέρας, φουρφουράλη, εξανοϊκό οξύ και οκτανοϊκό οξύ.
- Οι οίνοι Ντεμπίνα ΠΟΠ Ζίτσα παρουσιάζουν κάποιες ενώσεις που ενδεχομένως τους διαφοροποιούν από άλλους λευκούς οίνους, όπως α-πινένιο, β-πινένιο, β-φελλανδρένιο, trans-οξείδιο του τριανταφύλλου, λονγκιφολένιο, ευγενόλη και β-ιονόνη.
- Οι οίνοι ΠΟΠ Ρομπόλα Κεφαλληνίας παρουσιάζουν κάποιες ενώσεις που ενδεχομένως τους διαφοροποιούν από άλλους λευκούς οίνους, όπως γερανυλο αιθυλαιθέρας 1, ο-ξυλένιο, καρβοφυλλένιο και ανηθόλη.
- Οι οίνοι Μαλαγουζιά παρουσιάζουν κάποιες ενώσεις που ενδεχομένως τους διαφοροποιούν από άλλους λευκούς οίνους, όπως β-κιτράλη, (E)-β-οκιμένιο, ευκαλυπτόλη, ισομυκοκρένιο, (Z)-β-οκιμένιο, τετραϋδρο-4-μεθυλο-2-(2-μεθυλο-1-προπενυλο)-cis-οξείδιο τριανταφύλλου- 2H-πυράνιου, cis-οξείδιο λιναλοόλης, καμφορά, 1,2-διυδρολιναλοόλη, γ-μουρολένιο και γερανιόλη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

Alexandre H., Charpentier C. Biochemical aspects of stuck and sluggish fermentation in grape must. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 20 (1), 20-27, 1998.

Aleixandre-Tudo J.-L., Toit W. The role of uv-visible spectroscopy for phenolic compounds quantification in winemaking. *Frontiers and New Trends in the Science of Fermented Food and Beverages*, 1-21, 2019.

Amaro F., Almeida J., Oliviera A.-S., Furtado I., Bastos M., Guedes de Pinho P., Pinto J. Impact of cork closures on the volatile profile of sparkling wines during bottle aging. *Foods*, 11, 293, 2022.

Antalick G., Perello M.-C., De Revel G. Esters in wines: new insight through the establishment of a database of french wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 65 (3), 293-304, 2014.

Anti-Palacios L., Martinez J., Teixeira J.-A., Camara J.-S., Perestrelo R. Influence of Cold Pre-Fermentation Maceration on the Volatilomic Pattern and Aroma of White Wines. *Foods*, 12, 1135, 2023.

Arvaniti O.-S., Tsolou A., Sakantani E., Milla S., Kallinikou E., Petsini F., Choleva M., Detopoulou M., Fragopoulou E., Samaras Y. Quality characteristics, polyphenol profile and antioxidant capacity in red, rosé and white monovarietal wines from Ionian Islands of Greece. *Journal Food Sciences and Nutrition Acta Scientiarum*. 21 (4), 343-357, 2022

Aznar M., Lopez R., Cacho J.-F., Ferreira V. Identification and Quantification of impact odorants of aged red wines from Rioja. GC-olfactometry, quantitative GC-MS and odor evaluation of HPLC fractions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 49 (6), 2924-2929, 2001.

Balasubramanian S., Panigrahi S. Solid-phase microextraction (SPME) techniques for quality characterization of food products: a review. *Food Bioprocess Technology*, 4, 1-26, 2011.

Demyttenaere J.C.-R., Dagher C, Sandra P., Kallithraka S., Verhe R., Kimpe N.-D. F lavour analysis of Greek white wine by solid-phase microextraction–capillary gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 985, 233-246, 2003.

Benzie I.-F.-F., Strain J.-J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of antioxidant power: the FRAP assay. *Analytical Biochemistry*, 239, 70-76, 1996.

Balcerzak M. An overview of analytical applications of time of flight-mass spectrometric (TOF-MS) analyzers and an inductively coupled plasma-TOF-MS-technique. *Analytical Sciences*, 19 (7), 979-989, 2003.

Bandaranayake W.-M. Bioactivities, bioactive compounds and chemical constituents of mangrove plants. *Wetlands Ecology and Management*. 10, 421-452, 2002.

Butnariu M., Butu A. Qualitative and quantitative chemical composition of wine. *Quality Control in the Beverage Industry*. 385-417, 2019.

Canalejo D., Martinez-Lapuente L., Avestaran B., Perez-Magarino S., Doco T., Quadalupe Z.. Grape-Derived Polysaccharide Extracts Rich in Rhamnogalacturonans-II as Potential Modulators of White Wine Flavor Compounds. *Molecules*, 28, 6477, 2023.

Carpena M., Fraga-Corral M., Otero P., Nogueira R.-A. Garcia-Oliviera P., Prieto M.-A., Simal-Gandara J. Secondary Aroma: Influence of Wine Microorganisms in Their Aroma Profile. *Foods*, 10 (1), 51, 2020.

Chaintreau A. Analytical methods to determine potentially allergic fragrance-related substances in cosmetics. *Analysis of Cosmetic Products*, 257-275, 2007.

Chen L., Darriet P. Strategies for the identification and sensory evaluation of volatile constituents in wine. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 1-35, 2021.

Chin S.-T., Eyres G.-T, Marriott P.-J. Identification of potent odourants in wine and brewed coffee using gas chromatography-olfactometry and comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography A*. 1218 (42), 7487-7498, 2011.

Cotea V.-V., Focea M.-C., Luchian C.-E., Colibaba L.-C., Scutatasu E.-C., Marius N., Zamfir C.-I., Pupirda A. Influence of Different Commercial Yeasts on Volatile Fraction of Sparkling Wines. *Foods*. 101247, 2021.

Cretin B.-N., Dubourdieu D., Marchal A. Influence of ethanol content on sweetness and bitterness perception in dry wines. *LWT*. 87, 61-66, 2018.

Danilewicz J.-C. Folin-Ciocalteu, FRAP and DPPH assays for measuring polyphenol concentration in white wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 66 (4), 463-471, 2015.

De-La-Fuente-Blanco A., Saenz-Navajas M.-P. Ferreira V. On the effects of higher alcohols on red wine aroma. *Food Chemistry*, 210, 107-114, 2016.

Dennis E.-G., Keyzers R.-A., Kalua C.-M. Maffei S.-M., Nicholson E.-L., Boss P.-K. Grape contribution to wine aroma: production of hexyl acetate, octyl acetate, and benzyl acetate during yeast fermentation is dependent upon precursors in the must. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 60 (10), 2638-2646, 2012.

Deucher Z., Gourray K., Repoux M., Boulanger R., Laboure H., Le Quere J.-L. Key Aroma Compounds of Dark Chocolates Differing in Organoleptic Properties: A GC-O Comparative Study. *Molecules*. 25, 1809, 2020

Diaz-Fernandez A., Diaz-Losada E., Cortes-Dieguez S. Approach to the Chemotaxonomic Characterization of Traditional Cultivation Grape Varieties through Their Varietal Aroma Profile. *Foods*. 11. 1427, 2022.

Dourtoglou V., Antonopoulos A., Dourtoglou T., Lalas S. Discrimination of varietal wines according to their volatiles. *Food Chemistry*. 159, 181-187, 2014.

Duhamel N. Exploring obscure wine aroma compounds-thiols and sesquiterpenes. *Libraries and Learning Services*, University of Auckland, 1-20, 2018. Διαθέσιμο online: <https://researchspace.auckland.ac.nz/handle/2292/44499>

Ebeler S.-E., Thorngate J.-H. Wine chemistry and flavor: looking into the crystal glass. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 (18), 8098-2108, 2009.

El-Aneed A., Cohen A., Banoub J. Mass Spectrometry. Review of the Basics: Electrospray, MALDI and commonly used mass analyzers. *Applied Spectroscopy Reviews*. 44 (3), 210-230, 2009.

Endrizzi I., Aprea E., Betta E., Charles M., Zambanini J, Gasperi F. Investigating the Effect of Artificial Flavours and External Information on Consumer Liking of Apples. *Molecules*. 24. 4306, 2019.

Engin A. Wine flavor and tryptophan. In Tryptophan metabolism implications for biological processes, health and disease. *Molecular and Integrative Toxicology* (eds Engin A., Engin A.-B.), Chapter 15, 85 & 367, 2015.

Fernandez-Novales J., Lopez M.-I. Sanchez M.-T. Morales J. Gonzalex-Callero V. Shortwave-near infrared spectroscopy for determination of reducing sugar content during grape ripening, winemaking, and aging of white and red wines. *Food Research International*. 42 (2), 285-291, 2009.

Fernandez-Pachon M., Villano D., Garcia-Parrilla M., Troncoso A. Antioxidant activity of wines and relation with their polyphenolic composition. *Analytica Chimica Acta*. 513 (1), 113-118, 2004.

Furdikova K., Bajnociova L., Malik F., Spanik I. Investigation of volatiles profile of varietal Gewurztraminer wines using two dimensional gas chromatography. *Journal of Food and Nutrition Research*, 56 (1), 73-85, 2017.

Garcia-Esteban M., Ansorena D., Astiasaran I., Ruiz J. Study of the effect of different fiber coatings and extraction conditions on dry cured ham volatile compounds extracted by solid-phase microextraction (SPME). *Talanta*, 64 (2), 458-466, 2004.

German J.-B, Walzem R.-L. The health benefits of wine. *Annual Review of Nutrition*, 20 (1), 561-593, 2000

Giacosa R., Rio Segade S., Cagnasso E., Caudana A., Rolle L., Gerbi V. SO₂ in wines: rational use and possible alternatives. *Red Wine Technology*, (21), 309-321, 2019.

Gimenez-Gomez P., Gutierrez-Capitan M., Puig-Pujol A., Capdevila F., Munoz S., Tobena A., Miro A., Jimenez-Jorquera C. Analysis of free and total sulfur dioxide in wine by using a gas-diffusion analytical system with pH detection. *Food Chemistry*. 228, 518-525, 2017.

Ginter E., Simko V., Panakova V. Antioxidants in health and disease. *Bratislava Medical Journal*, 115 (10), 603-606, 2014.

Gnilomedova N.-V. Anikina N.-S. Gerzhikova V.-G. Profile of sugars in a grape-wine system as the identifying indicator of the authenticity of wine products. *Foods and Raw Materials*. 6 (1), 2018.

Grimm C.-C., Champagne E.-T. Analysis of volatile compounds in the headspace of rice using SPME/GC/MS. In: *Flavor Fragrance and Odor Analysis*, 8, 229-233, 2001.

Gonzalez-Barreiro C., Rial-Otero R., Cancho-Grande B., Simal-Gandara J. Wine aroma compounds in grapes: a critical review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55 (2), 202-218, 2014.

Gougoulas N. Polyphenol and antioxidant characteristics of some Greek wines of the ionian islands. *Oxidation Communications*. 32 (1), 78-84, 2009.

Gutierrez-Escobar R., Aliano-Gonzalez M.-J., Cantos-Villar E. Wine polyphenol content and its influence on wine quality and properties: a review. *Molecules*, 26 (3), 718, 2021.

Hernandez-Orte P., Cersosimo M., Loscos N., Cacho J., Garcia-Moruno E., Ferreira V. The development of varietal aroma from non-floral grapes by yeasts of different genera. *Food Chemistry*, 107 (3), 1064-1077, 2008.

Hall C.-A., Cuppett S.-L. Structure-activities of natural antioxidants. Antioxidant Methodology: In vivo and in vitro concepts. In: *Aruoma*, (eds O.I. and Cuppett S.-L.), AOCS Press Champaign, Illinois, 141-172, 1997.

Halliwell B. Antioxidant characterization- methodology and mechanism. *Biochemical Pharmacology*, 49 (10), 1341-1348, 1995.

Halliwell B., Aruoma O.-I. Free radicals and antioxidants: the need for in vivo markers of oxidative stress. Antioxidant Methodology: In vivo and in vitro concepts. : *Aruoma*, (eds O.I. and Cuppett S.-L.), AOCS Press Champaign, Illinois, 1-22, 1997.

Henderson P. Sulfur dioxide: science behind this anti-microbial, anti-oxidant wine additive. *Practical Winery and Vineyard Journal*, 1, 1-7, 2009.

Huang D., Ou B., Prior R.-L. The chemistry behind antioxidant capacity assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 1841-1856, 2005.

Humston-Fulmer E.-M., Alonso, D.-E. Binkley, J.-E. Improving cannabis differentiation by expanding coverage of the chemical profile with GC x GC-TOF-MS. *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier B.V., 2020.

Hussain S.-Z. Maqbool K. GC-MS: Principle, technique and its application in food science. *International Journal of Current Science*, 13, 116-126, 2014.

Jackson R-S. Wine Science: Principles, Practice, Perception. 2nd ed. Cambridge: Academic Press; 2000:645.

Jordao A.-M., Vilela A., Cosme F. From Sugar of Grape to Alcohol of Wine: Sensorial Impact of Alcohol in Wine. *Beverages*. 1 (4), 292-310, 2015.

Ju Y., Liu M., Tu T., Zhao X., Yue X., Zhang J., Meng J. Effect of regulated deficit irrigation on fatty acids and their derived volatiles in Cabernet Sauvignon grapes and wines of Ningxia, *Food Chemistry*, 245, 667-675, 2018.

Kanavouras A., Karanika E., Coutelieris F.-A., Kotseridis Y., Kallithraka S. Preliminary study of flavor compounds as oxidation markers in bottled white wines of Greek origin. *Oeno One*. 53 (3), 2019.

Karabagias I.-K. Badeka A. Volatilome of white wines as an indicator of authenticity and adulteration control using statistical analysis. *Australian Journal of Grape and Wine Research*. 27, 269-279, 2021.

Karimali D., Kosma I., Badeka A. Varietal classification of red wine samples from four native Greek varieties based on volatile compound analysis, color parameters and phenolic composition. *European Food Research and Technology*, 2019.

Kontaxakis E., Trantas E., Ververidis F. Resveratrol: a fair race towards replacing sulfites in wines. *Natural phenolics and health*, 25 (10), 2378, 2020.

Kontogeorgos N., Roussis, I.-G. Total free sulphydryls of several white and red wines. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 35, 125-127, 2014.

Komes D., Ulrich D., Lovric T. Characterization of odor-active compounds in Croatian Rhine Riesling wine, subregion Zagorje. *European Food Research and Technology*. 222, 1-7, 2006.

Kostrz M., Satora P. Formation of terpenes in grapes and wines. *Zootech*. 340 (45), 31-38, 2018.

Koulougliotis D., Eriotou E. Isolation and Identification of Endogenous Yeast Strains in Grapes and Must Solids of Mavrodafni Kefalonias and Antioxidant Activity of the Produced Red Wine. *Journal of Fermentation Technology*. 5 (1), 1000125, 2016.

Lachman J., Sulc M., Faitova K., Pivec V. Major factors influencing antioxidant content and antioxidant activity in grapes and wines. *International Journal of Wine Research*, 101, 2009.

Lambropoulos I., Roussis I.-G. Inhibition of the decrease of volatile esters and terpenes during storage of a white wine and a model wine medium by caffeic acid and gallic acid, *Food Research International*, 40, 176-181, 2007a.

Lambropoulos I., Roussis I.-G. Inhibition of the decrease of volatile esters and terpenes during storage of a white wine and a model wine medium by wine phenolic extracts, *Food Technology and Biotechnology*, 45 (2), 147-155, 2007b.

Lambropoulos I., Roussis I.-G. Antioxidant activity of red wine phenolic extracts towards oxidation of corn oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109, 623-628, 2007c.

Lan Y.-B. Xiang X.-F. Qian X. Wang J.-M. Ling M.-Q., Zhu B.-Q....Duan C.-Q. Characterization and differentiation of key odor-active compounds of Keibinghong ice wine and dry wine by gas chromatography-olfactometry and aroma reconstitution. *Food Chemistry*. 287, 186-196, 2019.

Lilly M., Lambrechts M.-G. Pretorius I.-S. Effect of increased yeast alcohol acetyltransferase activity on flavor profiles of wine and distillates. *Applied and Environmental Microbiology*, 66 (2), 744-753, 2000.

Louw L., Tredoux A.-G.-J., Van Rensburg P., Kidd M., Naes T., Nieuwoudt H.-H. Fermentation-derived aroma compounds in varietal young wines from South Africa. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 31, 213-225, 2010.

Lubbers S., Verret C., Voilley A. The effect of glycerol on the perceived aroma of a model wine and a white wine. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 34, 262–326, 2001.

Lukic I., Carlin S., Vrhovsek U. Comprehensive 2D Gas Chromatography with TOF-MS Detection Confirms the Matchless Discriminatory Power of Monoterpenes and Provides In-Depth Volatile Profile Information for Highly Efficient White Wine Varietal Differentiation. *Foods*, 9(12), 1787, 2020.

Mattivi F., Guzzon R., Vrhovsek U., et al.. Metabolite profiling of grape: flavonols and anthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54 (20), 7692–7702, 2006.

Markopoulos T., Stougiannidou D., Kontakos S., Staboulis C. Wine Quality Control Parameters and Effects of Regional Climate Variation on Sustainable Production, *Sustainability*, 15, 3512, 2023.

Marinaki M., Sampsonidis I., Lioupi A., Arapitsas P., Thomaidis N., Znviadou K., Theodoridis G. Development of two-level Design of Experiments for

the optimization of a HS-SPME-GC-MS method to study Greek monovarietal PDO and PGI wines. *Talanta*. 253, 2023.

Marriott P., Shellie R. Principles and applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21 (9-10), 573–583, 2002.

Mendes B., Goncalves J., Camara J.-S. Effectiveness of high-throughput miniaturized sorbent- and solid phase microextraction techniques combined with gas chromatography–mass spectrometry analysis for a rapid screening of volatile and semi-volatile composition of wines-A comparative study. *Talanta*. 88, 79-94, 2012.

Mishra R., Bisht S.-S. Antioxidants and their characterization. *Journal of Pharmacy*, 4 (8), 2744-2746, 2011.

Monagas M., Bartolome B., Gomez-Cordoves C. Updated knowledge about the presence of phenolic compounds in wine. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45(2), 85–118, 2005.

Monagas M., Gomez-Cordoves C., Bartolome B. Evolution of the Phenolic Content of Red Wines from *Vinifera L.* during Ageing in Bottle, *Food Chemistry*, 95, 405-412, 2006.

Munteanu I.-G., Apetrei C. Analytical Methods Used in Determining Antioxidant Activity: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*, 22 (7),

OIV. Compendium of international methods of wine and must analysis, Edition 2021. OIV-MA-AS312-02 : R2009 . 1 (Measurement of the alcoholic strength of the distillate), 1–8, 2021a.

OIV. Compendium of international methods of wine and must analysis. OIV-MA-AS311-01A: R2009. 1 (Reducing substances), 1–5, 2021b.

OIV. Compendium of international methods of wine and must analysis. OIV-MA-AS313-01 : R2015. 1 (Total acidity), 1–3, 2021c.

OIV. Compendium of international methods of wine and must analysis. OIV-MA-AS2-03B : R2012 . 1 (Total dry matter): 1–5, 2021d.

OIV. Compendium of international methods of wine and must analysis. OIV-MA-AS2-04 : R2009, 1 (Ash), 1–2, 2021e

OIV. Compendium of international methods of wine and must analysis. OIV-MA-AS323-04B: R2009. 2 (Sulfur dioxide (Iodometry)), 1–5, 2021f..

OIV. Compendium of international methods of wine and must analysis. OIV-MA-AS2-07B : R2009. 1 (Chromatic Characteristics), 1–10, 2021g.

Oliveira C.-M., Ferreira A.-C.-S., De Freitas V., Silva A.-M.-S. Oxidation mechanisms occurring in wines. *Food Research International*, 44 (5), 1115–1126, 2011.

Pagay V., Cheng L. Variability in berry maturation of Concord and Cabernet franc in a cool climate. *American Journal of Enology and Viticulture*, 61 (1), 61–67, 2010.

Paixao N., Perestrelo R., Marques J.-C., Camara J.-S. Relationship between Antioxidant Capacity and Total Phenolic Content of Red, Rose and White Wines, *Food Chemistry*, 105, 204-214, 2007.

Panighel A., Flamini R. Applications of Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry (SPME-GC/MS) in the Study of Grape and Wine Volatile Compounds. *Molecules*, 19, 21291-21309, 2014

Papadopoulou D., Roussis I.G. Inhibition of the decrease of volatile esters and terpenes during storage of a white wine and a model wine medium by glutathione and N-acetylcysteine. *International Journal of Food Science and Technology*, 43, 1053-1057, 2008.

Papathanasiou I., Selvagini R., Servili M. Vaughan-Martini A. Roussis I.-G. Winemaking Ability of Wild Yeast Strains and Comparative Volatile Profiles of Wines Fermented at 12° or 20° C. *Food Science and Technology Research*, 12 (3), 194-198, 2006.

Patrianakou M., Roussis I.-G. Decrease of wine volatile aroma esters by oxidation. *South African Journal Enology and Viticulture*, 34, 241-245, 2013.

Phaniendra A., Jestadi D.- B., Periyasamy L. Free radicals: properties, sources, targets, and their implication in various diseases. *Indian journal of clinical biochemistry: IJCB*, 30(1), 11–26, 2015

Piperidi C.-I. Vlahavas G., Demertzis P.-G., Demertzi K.-A. Effect of Storage Time, Storage Temperature and Packaging Material on the Composition of Major Volatile Compounds of White Wines from Ionian Islands (Greece). *Journal of Agriculture and Veterinary Science*, 10 (2), 33-40, 2017.

Prior R.-L., Wu X., Schaich K. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (10), 4290–302, 2005.

Pu D., ShanY., Duan W., Huang Y., Liang Y., Liang L., Yan Y., Zhang Y., Sun B., Hu G. Characterization of the Key Aroma Compounds by GC-MS/O, OAV, and Sensory Techniques. *Journal of Food Quality*. 2021

Pulido R., Bravo L., Saura-Calixto F. Antioxidant activity of dietary polyphenols as determined by a modified ferric reducing/antioxidant power assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48 (8): 3396–402, 2000.

Rapp A., Mandery H. Wine aroma. *Experimentia* 42, 873-884, 1986.

Roginsky V., Lissi E.-A. Review of methods to determine chain-breaking antioxidant activity in food. *Food Chemistry*, 92, 235–254, 2005.

Roland A., Schneider R., Razungles A. Cavelier, F. Varietal Thiols in Wine: Discovery, Analysis and Applications. *Chemical Reviews*, 111 (11), 7355-7376, 2011.

Romano P., Suzzi G. Sulfur dioxide and wine microorganisms. In: *Wine Microbiology and Biotechnology*, Taylor & Francis, 13, 374-375 & 383-385, 1993.

Rossi L., Foschi M., Biancolillo A., Maggi M.-A., Archivio A.-A.-D. Optimization of HS-SPME-GC/MS Analysis of Wine Volatiles Supported by Chemometrics for the Aroma Profiling of Trebbiano d'Abruzzo and Pecorino White Wines Produced in Abruzzo (Italy). *Molecules*. 28, 1534, 2023.

Roussou I., Labropoulos I., Pagoulatos G.-N, Fotsis T., Roussis I.-G. Decrease of Heat Shock Protein Levels and Cell Populations by Wine Phenolic Extracts, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 1017-1024, 2004.

Roussis I.-G., Kouki A., Papadopoulou D. Inhibition of oxidative browning in white wines by homocysteine. *Viticultural and Enological Sciences (Die Wein Wissenschaft)*, 55 (1), 30-33, 2000.

Roussis I.-G., Lambropoulos I., Papadopoulou D. Inhibition of the decline of volatile esters and terpenols during oxidative storage of Muscat-white and Xinomavro-red wine by caffeic acid and N-acetyl-cysteine, *Food Chemistry*, 93, 485-492, 2005a.

Roussis, I.-G., Lambropoulos, I. Soulti, K. Scavenging Capacities of Some Wines and Wine Phenolic Extracts. *Food technology and Biotechnology*, 43, 351–358, 2005b.

Roussis I.G., Lambropoulos I., Tzimas P., Gkoulioti A., Marinos V., Tsoupeis D., Boutaris, I. Antioxidant activities of some Greek wines and wine phenolic extracts. *Journal of Food Composition and Analysis*, 21(8), 614–621, 2008.

Roussis I.-G., Lambropoulos I., Tzimas P. Protection of volatiles in a wine with low sulfur dioxide by caffeic acid or glutathione. Research Note, *American Journal of Enology and Viticulture*, 58 (2), 2007.

Roussis I.-G., Soulti K., Tzimas P. Inhibition of the Decrease of Linalool in Muscat Wine by Phenolic Acids, *Food Technology and Biotechnology*, 43 (4), 389-392, 2005c.

Roussis I.-G., Papadopoulou D., Sakarellos-Daitsiotis M.. Protective effect of thiols on wine aroma volatiles. *The Open Food Science Journal*, 3, 98-102, 2009.

Ribereau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D. Handbook of Enology: *The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments* (eds John Wiley & Sons Ltd), England, 2, 2006.

Ribereau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D. Handbook of Enology: *The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments* (eds John Wiley & Sons Ltd), England, 2, 2000

Rivero-Perez M.-D., Muniz P., Gonzalez-SanJose M.-L. Antioxidant Profile of Red Wines Evaluated by Total Antioxidant Capacity, Scavenger Activity, and Biomarkers of Oxidative Stress Methodologies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 55 (14), 5476-5483, 2007.

Rustioni L., Failla O. Grape seed ripening evaluation by ortho-diphenol quantification. *Italian Journal of Food Science*, 28(3), 510–6, 2016.

Ruiz J., Kiene F., Belda I., Fracassetti D., Marquina D., Navascues E.,... Benito S. Effects on varietal aromas during wine making: a review of the impact of varietal aromas on the flavor of wine. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2019.

Santos M., Nunes C., Saraiva J.-M.-A., Coimbra M.-A. Chemical and physical methodologies for the replacement-reduction of sulfur dioxide use during winemaking: Review of their potentialities and limitations. *European Food Research and Technology*, 234,1–12, 2012.

Salacha M.-I., Kallithraka S., Tsourou I. Browning of white wines: correlation with antioxidant characteristics, total polyphenolic composition and flavanol content. *International Journal of Food Science and Technology*. 43 (6), 1073-1077, 2008.

Sardesai V.-M. Role of Antioxidants in Health Maintenance. *Nutrition in Clinical Practice*, 10 (1), 19-25, 1995.

Sergianitis S., Roussis, I.-G. Protection of volatile esters and terpenes during storage of a white wine and a model wine medium by a mixture of N-acetyl-cysteine and caffeic acid. *European Food Research and Technology*, 227 (2), 643–647, 2007.

Semard G., Adahchour M., Focant, J.-F. Basic Instrumentation for GC × GC. *Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography*, 2, 15–48, 2009.

Shellie R., Marriott P., Morrison P. Concepts and Preliminary Observations on the Triple-Dimensional Analysis of Complex Volatile Samples by Using GC×GC–TOF MS. *Analytical Chemistry*, 73, 6, 1336–1344, 2001.

Shepherd G.-M. Neuroenology: how the brain creates the taste of wine. *Flavour*, 4(1), 19. doi:10.1186/s13411-014-0030-9, 2015.

Sheskin D.-J. Handbook of Parametric and Nonparametric statistical Procedures, Chapman and Hall/CRC, 5th Edition, 2011.

Skiada F., Grigoriadou K., Eleftheriou E. Micropropagation of *Vitis vinifera* L. cv. ‘Malagouzia’ and ‘Xinomavro’. *Central European Journal of Biology*. 5(6), 839-852, 2010.

Slaghenauhi D., Luzzini G., Borgato M., Boscaini A., Dal Cin A., Zandonà V., Ugliano M. Characterization of the Aroma Profile of Commercial Prosecco Sparkling Wines. *Applied Sciences*, 13, 3609, 2023

- Spence C. On the psychological impact of food colour. *Flavour*. 4(21), 2015.
- Stoj A., Czernecki T., Domagała D. Authentication of Polish Red Wines Produced from Zweigelt and Rondo Grape Varieties Based on Volatile Compounds Analysis in Combination with Machine Learning Algorithms: Hotrienol as a Marker of the Zweigelt Variety. *Molecules*, 28, 1961, 2023.
- Strati I.-F., Tataridis P., Shehadeh A., Chatzilazarou A., Bartzis V. Batrinou A., Sinanoglou V.-J. Impact of tannin addition on the antioxidant activity and sensory character of Malagousia white wine. *Current Research in Food Science*. 4, 937-945, 2021.
- Styger G., Prior B., Bauer F.- F. Wine flavor and aroma. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 38(9), 1145–1159, 2011.
- Sujang G.-B, Ramaiya S.-D., Saupi N., Lee S.-Y. Profiling of Volatile Organic Compounds (VOCs) of Wild Edible Durians from Sarawak, Borneo Associated with Its Aroma Properties. *Horticulturae*, 9 (2), 257, 2023.
- Suklje K., Carlin S., Stanstrup J., Antalick G., Blackman J. W., Meeks C., Deloire A. Schmidtke L.-M. Vrhovsek U. Unravelling wine volatile evolution during shiraz grape ripening by untargeted hs-spme-GC×GC-tof ms. *Food Chemistry*, 2018
- Thibaud F., Courregelongue M., Darriet P. Contribution of Volatile Odorous Terpenoid Compounds to Aged Cognac Spirits Aroma in a Context of Multicomponent Odor Mixtures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 68 (47), 13310-13318, 2020
- Tourtoglou C., Nenadis N. Paraskevopoulou A. Phenolic composition and radical scavenging of commercial Greek white wines from Vitis vinifera L.cv Malagouzia. *Journal of Food Composition and Analysis*. 33 (2), 166-174, 2014.
- Tsachaki M., Arnaoutopoulou A.-P., Margomenou L., Roubedakis S.-C., Zabetakis I. Development of a suitable lexicon for sensory studies of the anise-flavoured spirits ouzo and tsipouro. *Flavour and Fragrance Journal*, 25, 468-474, 2010.
- Tsapou E.-A, Dourtoglou V., Dourtoglou T., Sinanoglou V., Koussissi E. Volatile Profile in Greek Grape Marc Spirits with HS-SPME-GC-MS and Chemometrics: Evaluation of Terroir Impact. *Omega*. 8(45), 42803-42814, 2023.
- Tsiraki M.-I., Savvaidis I.-N. Quality study of PDO (Protected Designation of Origin) Greek white wines of the grape variety ‘Debina’. *Notulac Botanicae Horti Agrobotanici Cluj Napoca*. 50 (3), 12823, 2022.
- Tyagi K., Maoz I., Vinokur Y., Rodov V., Lewinsohn E., Lichter A. Enhancement of table grape flavor by postharvest application of monoterpenes in modified atmosphere. *Postharvest Biology and Technology*. 159, 111018, 2020.

Xanthopoulou M.-N., Asimakopoulos D., Antonopoulou S., Demopoulos C.-A. Fragopoulou E. Effect of Robola and Cabernet Sauvignon extracts on platelet activating factor enzymes on U937 cells. *Food Chemistry*. 165, 50-59, 2014.

Xanthopoulou M.-N., Fragopoulou E., Kalathara K., Nomikos T., Karantonis H.C., Antonopoulou S. Antioxidant and anti-inflammatory activity of red and white wine extracts. *Food Chemistry*, 120 (3): 665–72, 2010.

Xu M.-L., Gao Y., Wang X., Han X.-X., Zhao B. Comprehensive Strategy for Sample Preparation for the Analysis of Food Contaminants and Residues by GC–MS/MS: A Review of Recent Research Trends, *Foods*, 10 (10), 2473, 2021.

Vaimakis V., Evmiridis N.-P., Papamichael E.-M. and Roussis I.-G. Effect of must oxygenation and cysteine addition on the oxidation of white wine. *Viticultural and Enological Sciences (Die Wein Wissenschaft)*, 52(2), 109-112, 1997.

Vaimakis V., Roussis I.-G. Effect of grape blanching on the oxidation of white wine. *Viticultural and Enological Sciences (Die Wein Wissenschaft)*, 52(2), 113-114, 1997.

Vaimakis V., Roussis I.-G. Must oxygenation and polyphenoloxidase inhibition and the oxidation of white wine. *Food Science and Technology (Lebensmittel Wissenschaft Technologie)*, 26 (2), 133-137, 1993.

Vaimakis V., Roussis, I.-G. Must oxygenation together with glutathione addition in the oxidation of white wine. *Food Chemistry*, 57 (3), 419-422, 1996.

Vicente J., Baran Y., Navascues E. Santos A., Calderon F., Marquina D., Rauhut D., Benito S. Biological management of acidity in wine industry: A review. *International Journal of Journal of Food Microbiology*. 375, 109726, 2022.

Vinson J.-A., Hontz B.-A. Phenol Antioxidant Index: Comparative Antioxidant Effectiveness of Red and White Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 43, 401-403, 1995.

Valaer P. Determination of the alkalinity of the Ash. *Association of Official Agricultural Chemists*. 38 (3), 758, 1955.

Vilela-Moura A., Schuller D., Mendes-Faia A., Corte-Real M. Reduction of volatile acidity of wines by selected yeast strains. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 80(5), 881–890, 2008.

Vose S., Skrab D., Vrhocsek U., Battistutta F., Comuzzo P., Sivilotti P. Compositional characterization of commercial sparkling wines from cv. Ribolla Gialla produced in Friuli Venezia Giulia. *European Food Research and Technology*, 2019.

Wang X., Zhu L., Song X., Jing S., Zheng F., Huang M., Feng S., La L. Characterization of terpenoids and norisoprenoids from base and retail Qingke Baijiu by GC × GC-TOFMS and multivariate statistical analysis. *Food Science and Food Wellness*. 12 (1), 192-199, 2023.

Welke J.-E., Zanusi M., Lazzarotto M., Alcaraz Zini C. Quantitative analysis of headspace volatile compounds using comprehensive two-dimensional gas chromatography and their contribution to the aroma of Chardonnay wine. *Food Research International*. 59, 85-99, 2014.

Wilhelmy C., Pavez C., Bordeu E., Brossard N. A Review of Tannin Determination Methods Using Spectrophotometric Detection in Red Wines and Their Ability to Predict Astringency. *South African Journal of Enology and Viticulture* 42 (1), 1–9, 2021.

Yan J., Alewijn M., Ruth S.-M. From Extra Virgin Olive Oil to Refined Products: Intensity and Balance Shifts of the Volatile Compounds versus Odor Molecules. 25, 2469, 2020.

Zhai H.-Y., Li S.-Y., Zhao X., Lan Y.-B., Zhang X.-K., Shi Y., Duan C.-Q. The compositional characteristics, influencing factors, effects on wine quality and relevant analytical methods of wine polysaccharides: A review. *Food Chemistry*. 403, 134467, 2023.

Zhang K.-Z., Deng K., Luo H.-B., Zhou J., Wu Z.-Y., Zhang W.-X. Antioxidant properties and phenolic profiles of four Chinese Za wines produced from hull-less barley or maize. *Journal of the Institute of Brewing*, 119 (3), 182–90, 2013.

Zhang L., Liu Q., Li Y., Liu S., Tu Q., Yuan C. Characterization of wine volatile compounds from different regions and varieties by HS-SPME/GC-MS coupled with chemometrics, *Current Research in Food Science*, 6, 100418, 2023.

Ηλεκτρονικές πηγές

Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, nd. Ανακτήθηκε από: https://www.minagric.gr/images/stories/docs/agrotis/POP-PGE/2021/lista_POP_170122.pdf (17 Φεβρουαρίου 2024).

National Institute of Standards and Technology (NIST), Contour Plot, n.d. Ανακτήθηκε από: <https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/eda/section3/eda33a.htm> (25 Ιανουαρίου 2024).