



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

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΤΟΥ

ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΖΙΑΡΚΑ
ΧΗΜΙΚΟΣ – ΤΕΧΝ. ΓΕΩΠΟΝΟΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΕΡΥΘΡΟΥ ΟΙΝΟΥ ΚΑΤΑ
ΤΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΤΟΥ ΣΕ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ BAG-IN-BOX

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ ΜΠΑΔΕΚΑ, ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΡΙΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Π.Ι. (ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ)

ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΒΛΕΣΙΔΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Π.Ι.

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ, ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Π.Ι.

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2020

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε κατά το χρονικό διάστημα 2017 στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την απόκτηση Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης.

Η μελέτη πραγματοποιήθηκε στα ερευνητικά εργαστήρια του Τμήματος Χημείας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων υπό την καθοδήγηση και επίβλεψη της Αναπληρώτριας Καθηγήτριας Αναστασίας Μπαδέκας και την οποία θέλω να ευχαριστήσω θερμά για την εποικοδομητική συνεργασία, την υποστήριξη και την συνεχή επιμόρφωσή μου σε όλη την διάρκεια εκπόνησης της Μεταπτυχιακής μου Διατριβής.

Θα ήθελα να ευχαριστώ θερμά το οινοποιείο ZOINOS A.E. που εδρεύει την ΖΙΤΣΑ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ, για την ευγενή χορηγία των δειγμάτων του οίνου Αγιωργίτικο καθώς και για τις πληροφορίες που προσέφεραν για τον οίνο της ποικιλίας Αγιωργίτικο και την συσκευασία του σε γυάλινη φιάλη και σε συσκευασία BIB.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Διδάκτορα Ιωάννα Κοσμά για τις χρήσιμες πληροφορίες που μου παρείχε τόσο κατά την διάρκεια του πειράματος όσο και κατά για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων, καθώς και τις συμφοιτήτριές μου Έφη Σούρδη και Βασιλική Θανάση για την υποστήριξη και τις χρήσιμες συμβουλές τους.

Εν κατακλείδι, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, για τη απaráμιλλη υπομονή και ψυχολογική υποστήριξη καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της Μεταπτυχιακής μου Διατριβής και όλους αυτούς που με στήριξαν και με πίστεψαν στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας και προπάντων τα ανίψια μου Κωνσταντίνο και Νεφέλη Σταύρου που με στερήθηκαν όλο αυτό το χρονικό διάστημα.

<u>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ</u>	<u>Σελ.</u>
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	2
ABSTRACT	4
1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ	5
2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	8
2.1. Η ποικιλία Αγιωργίτικο	8
2.2. Αμπελογραφικοί χαρακτήρες και φαινολογικά στάδια	8
2.3. Τα χαρακτηριστικά του σταφυλιού και η χημική του σύσταση	9
3. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	15
3.1. Σύσταση οίνου	15
3.1.1. Νερό	15
3.1.2. Οργανικά οξέα	15
3.1.3. Αλκοόλες	16
3.1.3.1. Μονο-αλκοόλες	16
3.1.3.2. Ανώτερες αλκοόλες	17
3.1.3.3. Πολυαλκοόλες	19
3.1.4. Σάκχαρα	20
3.1.5. Πολυσακχαρίτες	21
3.1.6. Φαινολικές ενώσεις	21
3.1.6.1. Φαινολικά οξέα	22
3.1.6.2. Φλαβόνες	23
3.1.6.3. Ανθοκυάνες	24
3.1.6.4. Τανίνες	24
3.1.7. Αζωτούχες ενώσεις	25
3.1.8. Βιταμίνες	25
3.1.9. Ανόργανα συστατικά	25
3.1.10. Το χρώμα του ερυθρού οίνου	26
3.1.11. Αρωματικές ενώσεις του οίνου	27
3.1.11.1. Ανώτερες αλκοόλες	27
3.1.11.2. Εστέρες	28
3.1.11.3. Καρβονυλικές ενώσεις	29
3.1.11.4. Τερπενικές ενώσεις	30
3.2. Συσκευασία οίνου	32
3.2.1. Η Γυάλινη φιάλη του οίνου	32
3.2.1.1. Είδη πωμάτων	33
3.2.1.2. Επιστόμιο (καψύλλιο)	37
3.3. Bag-in-box	37
3.3.1. Το δοχείο στήριξης (χαρτοκυτίο)	38
3.3.2. Ο ασκός ή Σακούλα	38
3.3.3. Βαλβίδα ή κάνουλα εκροής	40
3.4. Συσκευασία οίνου και νέες τάσεις	40
3.5. Η αλληλοεπίδραση της συσκευασίας με το τρόφιμο	42
3.5.1. Διαπερατότητα	43
3.5.2. Μετανάστευση (migration)	43
3.5.2.1. Μηχανισμός μετανάστευσης	44
3.5.2.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την μετανάστευση	45
3.5.2.3. Είδος μετανάστευσης σύμφωνα με τη φύση του τροφίμου	46
3.5.2.4. Συνολική και ειδική μετανάστευση	46
3.5.3. Ρόφηση ενώσεων flavor	47

3.5.3.1. Παράγοντες που επηρεάζουν την ρόφηση ενώσεων flavor	47
3.5.3.2. Επιδράσεις από την ρόφηση ενώσεων flavor	50
3.5.3.3. Επίδραση επί της διαπερατότητας του οξυγόνου από την πλαστική συσκευασία	51
3.5.3.2. Επίδραση στις οργανοληπτικές ιδιότητες του συσκευασμένου τροφίμου	51
3.5.4. Γυάλινη φιάλη	51
3.5.5. Bag-in-box	54
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	56
4.1. Σκοπός της μελέτης	56
4.2. Συνθήκες πειράματος	56
4.3. Πειραματικές πορείες	56
4.3.1. Ταυτοποίηση υλικών συσκευασίας	56
4.3.1.1. Λήψη φάσματος FT-IR (Fourier Transform Infrared)	57
4.3.1.2. Λήψη φάσματος DSC (Differential Scanning Calorimeter)	57
4.3.2. Προσδιορισμός αιθανόλης στον οίνο - SPME - GC/FID	57
4.3.3. Προσδιορισμός ολικής (ογκομετρούμενης) οξύτητας	59
4.3.4. Προσδιορισμός πτητικής οξύτητας (απόσταξη μεθ' υδρατμών)	60
4.3.5. Προσδιορισμός ολικού θειώδους	61
4.3.6. Προσδιορισμός ελεύθερου θειώδους	61
4.3.7. Προσδιορισμός ενεργός οξύτητας (pH)	62
4.3.8. Προσδιορισμός χρώματος οίνου	62
4.3.9. Προσδιορισμός φαινολικών ενώσεων - H.P.L.C.	62
4.3.10. Προσδιορισμός πτητικών ενώσεων - SPME - GC/MS	66
4.3.11. Ποιοτικός προσδιορισμός των πτητικών ενώσεων που προσροφήθηκαν από πολυμερικό υλικό της συσκευασίας BIB	68
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	70
5.1. Ταυτοποίηση-δομή της συσκευασίας bag-in-box	70
5.2. Αιθανόλη	73
5.3. Ολική (ογκομετρούμενη) οξύτητα	74
5.4. Πτητική οξύτητα	77
5.5. Ολικό θειώδες	80
5.6. Ελεύθερο θειώδες	84
5.7. Ενεργός οξύτητα (pH)	88
5.8. Χρώμα οίνου	92
5.9. Φαινολικές ενώσεις	95
5.10. Πτητικές ενώσεις	109
5.11. Ρόφηση πτητικών ενώσεων από το πολυμερικό υλικό	138
6. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	142
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	145

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η χρήση συσκευασιών για την μεταφορά και την αποθήκευση του οίνου έχει αλλάξει μέσα στους αιώνες, από τον οξυπύθμενο αμφορέα , το ξύλινο βαρέλι, την γυάλινη φιάλη μέχρι και τις σύγχρονες συσκευασίες από πολυμερικά υλικά όπως η φιάλη PET, η συσκευασία Bag-in-box και η συσκευασία Pouch Tap.

Σήμερα τα οινοποιεία και οι μεγάλες εταιρείες χρησιμοποιούν όλο και περισσότερο συσκευασίες από πολυμερικά υλικά, όπως η συσκευασία BIB, διότι είναι η πιο οικονομική λύση (λόγω του χαμηλού βάρους της και το μικρότερο ποσό ενέργειας που απαιτείται για την παραγωγή της σε σχέση με την γυάλινη φιάλη), είναι εύχρηστη, διατίθεται σε μεγάλες συσκευασίες (20 L) με εύκολη μεταφορά και ότι δίνεται η δυνατότητα στον καταναλωτή να κάνει παροδική αφαίρεση του οίνου χωρίς να υποβαθμίζεται η ποιότητα του οίνου από φαινόμενα οξείδωσης μέσα σε μερικές εβδομάδες, όπως θα γινόταν σε μία άκαμπτη συσκευασία όπως η γυάλινη φιάλη και η φιάλη PET. Όμως η συσκευασία BIB έχει και πολλά μειονεκτήματα, όπως η κατάρρευση της συσκευασίας (απώλεια οίνου από τις ραφές και την κάνουλα) καθώς και ότι πρέπει να καταναλώνεται μέσα σε ένα σύντομο χρονικό διάστημα μετά την εμφιάλωσή του, διότι αρχίζει η υποβάθμιση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του οίνου που οφείλονται στο φαινόμενο “flavor scalping” και σε φαινόμενα οξείδωσης. Συνεπώς η συσκευασία ενδείκνυται για νέους οίνους επιτραπέζιους, οι οποίοι πρόκειται να καταναλωθούν άμεσα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μελέτη αναλύεται η αλληλεπίδραση του οίνου με την συσκευασία BIB καθώς η διάρκεια ζωής του οίνου μετά το άνοιγμα της συσκευασίας BIB σε δύο θερμοκρασίες αποθήκευσης (20 ± 2 °C και 4 ± 1 °C).

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι μεταβολές των οινολογικών παραμέτρων, της ολικής οξύτητας, της πτητικής οξύτητας, του ολικού θειώδους, του ελεύθερου θειώδους, του pH και των φαινολικών ενώσεων (γαλλικό οξύ, συριγγικό οξύ, καφεϊκό οξύ, κερκετίνη και ρεσβερατρόλη) μετά το άνοιγμα της συσκευασίας BIB

Επίσης μελετήθηκε η μεταβολή του χρώματος του οίνου καθώς και η μεταβολή των πτητικών ενώσεων “flavor scalping” συναρτήσει του χρόνου συντήρησης, με μάρτυρες του οίνους σε γυάλινες φιάλες.

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι παρατήρηση των μεταβολών του οίνου και της συσκευασίας και η συλλογή δεδομένων, έτσι ώστε να δώσει πληροφορίες απαραίτητες για την βελτίωση των ιδιοτήτων της συσκευασίας BIB.

Από τους οινολογικούς παραμέτρους που μελετήθηκαν, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) στην συγκέντρωση της αιθανόλης, στην ολική οξύτητα, την πτητική οξύτητα, το ελεύθερο θειώδες και το pH μεταξύ των οίνων (μεταξύ των διαφορετικών περιπτώσεων συσκευασίας και θερμοκρασίας συντήρησης) μετά από 60 ημέρες συντήρησης.

Η περιεκτικότητα σε ολικό θειώδες των οίνων επηρεάστηκε τόσο από τη θερμοκρασία συντήρησης όσο και από το είδος της συσκευασίας.

Το χρώμα των οίνων επηρεάστηκε από τη θερμοκρασία συντήρησης και όχι από το είδος της συσκευασίας μετά από 60 ημέρες συντήρησης.

Οι συγκεντρώσεις των φαινολικών ενώσεων, γαλλικό οξύ, καφεϊκό οξύ και ρεσβερατρόλη σε γενικές γραμμές παρέμειναν σταθερές συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (60 ημέρες).

Η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων συριγγικό οξύ και κερκετίνη, μειώθηκε στατιστικά σημαντικά συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους του οίνους.

Η συγκέντρωση των ολικών εστέρων και των ολικών αλκοολών μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους.

Η συγκέντρωση των ολικών εστέρων και των ολικών αλκοολών επηρεάστηκε τόσο από τη θερμοκρασία συντήρησης όσο και από το είδος της συσκευασίας.

Τέλος παρατηρήθηκαν απώλειες πτητικών ενώσεων από τους οίνους σε BIBs, οι οποίες οφείλονται στο φαινόμενο flavor scalping. Συνολικά ταυτοποιήθηκαν 11 ενώσεις, οι οποίες ροφήθηκαν από το πολυμερικό υλικό LDPE των BIBs και συγκεκριμένα 7 εστέρες (οξικός αιθυλεστέρας, οξικός ισοαμυλεστέρας, εξανικός αιθυλεστέρας, οκτανικός αιθυλεστέρας, οξικός - 2 - φαινυλαιθυλεστέρας, δεκανικός αιθυλεστέρας και ο λανθάνων αιθυλεστέρας), 3 αλκοόλες (ισοαμυλική αλκοόλη, 2 – μέθυλο – βουτανόλη και η 2,3 - βουτανεδιόλη) και η ένωση βιτισπιράνιο.

Abstract

We analyze the interaction of wine with BIB packaging, and the shelf life of wine after opening the BIB packaging at two storage temperatures (20 ± 2 °C and 4 ± 1 °C).

We also study, the changes in oenological parameters, total acidity, volatile acidity, total sulfur dioxide, free sulfur dioxide, pH and phenolic compounds (gallic acid, syringic acid, caffeic acid, quercetin and resveratrol) after opening the BIB packaging.

Changes in the color of the wine as well as the change in volatile "flavor scalping" as a function of shelf life were also studied, with the wine being in glass bottles.

The purpose of the present work is to observe changes in wine and packaging and to collect data in order to provide information necessary to improve the properties of the BIB packaging.

From oenological parameters studied, no statistically significant differences ($p > 0.05$) were observed in concentration of ethanol, total acidity, volatile acidity, free sulfur dioxide and pH between wines (between different packaging cases and storage temperature) after 60 days of storage.

The total sulfur dioxide content of the wines was affected by both the preservation temperature and the type of packaging.

The color of the wines was affected by the storage temperature and not by the type of packaging after 60 days of storage.

The concentrations of phenolic compounds, gallic acid, caffeic acid, and resveratrol, remained generally constant over the storage time (60 days).

The concentration of phenolic compounds, syringic acid and quercetin decreased statistically significantly ($p < 0.05$) with storage time for all wines (between different packaging cases and storage temperature).

The concentration of total esters and total alcohols decreased statistically significantly ($p < 0.05$) with storage time for all wines (between different packaging cases and storage temperature).

The concentration of total esters and total alcohols was influenced by both the storage temperature and the type of packaging.

Finally, there was a loss of volatile compounds from the wines in BIBs, due to the flavor "scalping effect". A total of 11 compounds were identified, which were adsorbed on the LDPE polymeric material of the BIBs and specifically 7 esters (ethyl acetate, isoamyl acetate, ethyl hexanoate, ethyl octanoate, 2-phenylethyl acetate, ethyl decanoate and ethyl laurate), 3 alcohols (isoamyl alcohol, 2-methyl-butanol, and 2,3-butanediol), and the Vitispirane compound.

Συντομογραφίες

Γ.Φ. :	Γυάλινη φιάλη
BIB:	Bag – in box
GC/MS:	αέρια χρωματογραφία / φασματομετρία μάζας
GC/FID:	αέρια χρωματογραφία / ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας
EVA:	οξικός αιθυλενοβινυλεστέρας
EVOH:	αιθυλενο βινυλική αλκοόλη
HDPE:	υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο
LDPE:	χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο
PET:	πολυαιθυλενοτερεφθαλικός εστέρας
PP:	πολυπροπυλένιο
PVC:	πολυβινυλοχλωρίδιο
SPME:	μικροεκχύλιση στερεής φάσης

1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Ο Άμπελος, κατά την μυθολογία ήταν ο ευνοούμενος νεαρός Σάτυρος του Διόνυσου, υιός Σατύρου και μίας Νύμφης. Εκτός από εξαιρετικά ωραίος ήταν και πολύ τολμηρός και άφοβος και συχνά καβαλούσε ένα ταύρο και έτρεχε. Κάποια φορά ο ταύρος τον έριξε και τον σκότωσε. Ο Διόνυσος παρακάλεσε τον Δία, προτού περάσει η ψυχή του στον Αχέροντα, να τον μεταμορφώσει σε φυτό. Έτσι δημιουργήθηκε η Άμπελος που ο Διόνυσος αγάπησε όσο και το νέο που είχε το όνομά της (Θεόφραστος). Η άμπελος θεωρείται ότι είναι ένα από τα παλαιότερα φυτά πάνω στη γη και σύμφωνα με ορισμένους ερευνητές η ηλικία της ανέρχεται στα 140 εκατομμύρια έτη. (Σουφλερός, 2012). Η καταγωγή της αμπέλου δεν έχει προσδιορισθεί πλήρως. Σύμφωνα με ευρήματα η άμπελος προ της εποχής των παγετώνων ευδοκίμωσε στην πολική ζώνη και κυρίως στην Ισλανδία, την βόρεια Ευρώπη και την βορειοδυτική Ασία. Η εξάπλωσή της όμως περιορίστηκε από τους παγετώνες, με συνέπεια, την ώθηση διαφόρων ειδών άγριας αμπέλου προς θερμότερες ζώνες, όπως η κεντρική και ανατολική Ασία, η κεντρική και νότια Ευρώπη και την ευρύτερη περιοχή του Καυκάσου (Πετροπούλου, 2016). Οι περισσότερες ενδείξεις συγκλίνουν στην υπόθεση ότι οι περιοχές της Καυκάσου (σημερινή Αρμενία) ή και πιο ανατολικά (σημερινό Αφγανιστάν) είναι ο χώρος της πρώτης εμφάνισης της καλλιεργούμενης αμπέλου (*V. Vinifera sativa*) περί το 6000-5000 π.Χ., όπου και βρήκαν καταφύγιο τα άγρια είδη της αμπέλου κατά την εποχή των παγετώνων (Σταυρακάκης, 2010). Η καλλιέργεια της αμπέλου και συνεπώς η τέχνη της αμπελουργίας θεωρείται ότι ξεκίνησε περίπου το 5000 π.Χ. μαζί με την αγροτική ανάπτυξη. Οι Άριοι (απόγονοι των Περσών και των Ινδών), οι Σημιτικοί λαοί και οι Ασσύριοι θεωρούνται οι πρώτοι γνωστοί καλλιεργητές της αμπέλου. Η τέχνη της αμπελουργίας και της οινοποιίας πέρασε μετά στους Αιγύπτιους, στους λαούς της Παλαιστίνης, της Φοινίκης και στους Έλληνες. Η άμπελος εμφανίστηκε στην Ελλάδα περίπου το 4000 π.Χ. (Πετροπούλου, 2016). Από την ελληνική αρχαιότητα έχουμε πληροφορίες από φιλόσοφους, συγγραφείς και ποιητές για το πλήθος των ποικιλιών, την τέχνη της αμπελουργίας και της οινοποίησης. Έχουν καταγραφεί πάνω από 90 ποικιλίες σταφυλιού που υπήρχαν στην αρχαία Ελλάδα, μεταξύ των οποίων το Λήμνεον, Κάπνεον, Πράμνειον, Βιβλία, Ανθηδονιάδα, Υπερεία, Αλφηθιάδα, Άμπελον κ.α. (Σταυρακάκης, 2010). Η καλλιέργεια της αμπέλου στην Ελλάδα δεν έχει διαλευκανθεί από πού ξεκίνησε. Ορισμένοι εικάζουν ότι προήλθε από την Κρήτη, διαδόθηκε στην Νάξο, την Χίο και στην συνέχεια σε ολόκληρη την χώρα. Άλλοι δίνουν την προτεραιότητα προέλευσης στην Αιτωλία και άλλοι στην Θράκη, όπου κατά τη διάρκεια του Τρωικού πολέμου οι Έλληνες προμηθευόντουσαν οίνο. Στην Θράκη παρασκευάζονταν ο ονομαστός οίνος Ίσμαρος (με τον οποίο ο Οδυσσέας μέθυσε τον Πολύφημο) και ο Βυβλίνος για τον οποίο μιλάει ο Ησίοδος (Σουφλερός, 2012). Η αμπελοκαλλιέργεια διαδόθηκε πολύ γρήγορα σε όλη την Ελλάδα και αυτό αποδεικνύεται από πλήθος νομισμάτων που απεικονίζουν σταφύλια στη μια όψη και το Διόνυσο στην άλλη (Πετροπούλου, 2016).

Αρχικά το πρώτο σκεύος συντήρησης του οίνου ήταν ο αμφορέας. Η χρήση του αμφορέα διατηρήθηκε μέχρι και τον 3ο αιώνα μ.Χ., όπου και αντικαταστάθηκε από το ξύλινο βαρέλι, το οποίο χρησιμοποιείται έως και σήμερα για την ωρίμανση του οίνου. Το γυάλινο σκεύος σε μορφή φλασκίου εμφανίστηκε τον 13^ο αιώνα (Σουφλερός, 2012). Η

εφεύρεση του γυαλιού έγινε περίπου πριν από 4000 χρόνια από τους Φοίνικες. Η εφεύρεση αυτή έγινε τελείως τυχαία, όταν οι Φοίνικες ναυτικοί παρατήρησαν την άμμο να τήκεται, μετά από φωτιά που έβαλαν στην ακτή παρουσία σόδας προερχόμενη από το πλοίο. Ευρήματα μας φανερώνουν την ύπαρξη του γυαλιού από την αρχαιότητα, τα οποία βρέθηκαν σε τάφους Αιγύπτιων και Ετρούσκων καθώς και σε παραστάσεις στην Θήβα και την Αίγυπτο (Σουφλερός, 2012).



Εικόνα 1.1. Οξυπύθμενος αμφορέας (αριστερά), Παναθηναϊκός αμφορέας (δεξιά) (Φωτογραφίες : Ναταλία Τζομπανάκη, <http://users.sch.gr>)

Η γυάλινη συσκευασία στη σημερινή μορφή της άρχισε να χρησιμοποιείται ως σκεύος συντήρησης του οίνου τον 18^ο αιώνα (Τσακίρης, 1998). Σήμερα υπάρχουν πολυάριθμα σχήματα γυάλινων φιαλών και χρωμάτων. Οι πιο συνηθισμένοι τύποι γυάλινων φιαλών (με βάση το σχήμα τους) είναι η φιάλη Βουργουνδίας, Μπορντό, Αλσατίας (Mosel) και Rhone, οι οποίες απεικονίζονται στην εικόνα 1.2.



1. Βουργουνδίας

2. Μπορντό

3. Αλσατίας

4. Rhone

Εικόνα 1.2. Τύποι γυάλινων φιαλών με βάση το σχήμα τους (φωτογραφίες: <http://www.krasiagr.com>)

Αρχικά τα πόματα που χρησιμοποιήθηκαν για την γυάλινη συσκευασία ήταν ξύλινα μέχρι και τον 19^ο αιώνα όπου και ξεκίνησε η χρήση του φυσικού φελλού (κυλινδρικού σχήματος). Στις μέρες μας υπάρχουν πολλοί τύποι πωμάτων που χρησιμοποιούνται για το πωμάτισμα του μπουκαλιού, κατασκευασμένα από διάφορα υλικά (φυσικός φελλός, τεχνητός

φελλός, βιδωτό πλαστικό πώμα ή μεταλλικό, γυάλινο πώμα κ.α.) και σε διάφορα σχήματα (Σουφλερός, 2012).

Η γυάλινη συσκευασία αν και είναι ένα αδρανές υλικό και το καταλληλότερο υλικό για την συντήρηση του οίνου, απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας για την παρασκευή της, έχει μεγάλο βάρος (αυξάνει το κόστος μεταφοράς) και είναι εύθραυστη. Μειονεκτήματα που έστρεψαν τους ερευνητές στη μελέτη ανεύρεσης νέου τύπου συσκευασιών για τους κοινούς οίνους. Συνεπώς κατά καιρούς έχουν χρησιμοποιηθεί ή χρησιμοποιούνται ακόμη, πλαστικές φιάλες (από PVC ή και αργότερα από PET), σύνθετα κουτιά διπλής στοιβάδας (χαρτιού/αλουμινίου, χαρτιού/πολυαιθυλενίου, χαρτιού/Surlin, γνωστά ως Elopak, PKL και Tetra pack) και η συσκευασία bag-in-box (Μπλούκας, 2004).

2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

2.1. Η ποικιλία Αγιωργίτικο

Η ποικιλία Αγιωργίτικο είναι μία από τις ελληνικές ποικιλίες οινοποίησης και είναι γνωστή ως Μαύρο Νεμέας ή Μαυρούδι (Νεμέας). Αναφερόμενα συνώνυμα της ποικιλίας Αγιωργίτικο, όπως Μαυρούδι, Μαυράκι, Μαυροστάφυλο και Καρβουνιάρης, όπως έδειξαν έρευνες με βιοχημικές μεθόδους (Σταυρακάκης, 1990) είναι διαφορετικές ποικιλίες (Σταυρακάκης, 2010). Η ποικιλία Αγιωργίτικο είναι γνωστή και ως Αίμα του Ηρακλή, εξαιτίας του βαθυκόκκινου χρώματος που φέρουν οι παραγόμενοι οίνοι από αυτή την ποικιλία. Είναι μία από τις ερυθρές ποικιλίες, η οποία καλλιεργείται στην περιοχή της Νεμέας. Η περιοχή αυτή αρχικά ονομαζόταν περιοχή του Αϊ-Γιώργη, απ' όπου και προέρχεται και η ονομασία της ποικιλίας (Πετροπούλου, 2016). Η αμπελουργική ζώνη παραγωγής των ερυθρών οίνων ΟΠΑΠ (Οίνοι Ονομασίας Προελεύσεως Ανωτέρας Ποιότητας) «Νεμέα» είναι η μεγαλύτερη στην Ελλάδα και χαρακτηρίζεται από μεγάλη ετερογένεια εδαφικών και κλιματικών συνθηκών (υψόμετρο 250-850 μ.) λόγω της μεγάλης έκτασής της. Η καλλιέργεια της ποικιλίας Αγιωργίτικο, σύμφωνα με την 336045/16/11/2007 ΦΕΚ 2255/Β/26.11.07 απόφαση του Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων για την ταξινόμηση των ποικιλιών αμπέλου, καθόρισε 11 αμπελουργικά διαμερίσματα στη χώρα και τις Διοικητικές μονάδες της. Στα 11 αμπελουργικά διαμερίσματα συμπεριλαμβάνεται και η περιοχή της Ηπείρου (Ν. Άρτας, Ν. Θεσπρωτίας, Ν. Ιωαννίνων, Ν. Πρέβεζας) (Σταυρακάκης, 2010).

2.2. Αμπελογραφικοί χαρακτήρες και φαινολογικά στάδια

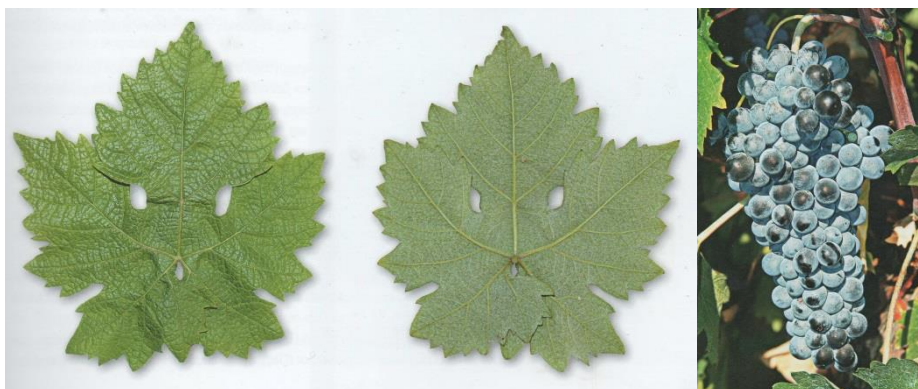
Η κορυφή της νεαρής βλάστησης είναι μετρίως ανοιχτή έως ανοιχτή, κιτρινοπράσινη, χνοώδης, κατά τόπους βαμβακώδης, με ρόδινη παρυφή.

Τα νεαρά φύλλα είναι πράσινα, χνοώδη-βαμβακώδη στην κάτω επιφάνεια, στιλπνά, με μικρές ροδόχροες και ορειχάλκινες περιοχές, μεταξώδη στην πάνω επιφάνεια του ελάσματος. **Το ανεπτυγμένο φύλλο** είναι μέτριο έως μεγάλο, σφηνοειδές, πεντάκολπο. Έλασμα κυματώδες, ελαφρώς πομφολυγώδες, παχύ, με αναδιπλώσεις κατά μήκος των κύριων νευρώσεων, βαθυπράσινο και λείο στην άνω επιφάνεια, φαιοπράσινο και χνοώδες στην κάτω επιφάνεια. Μισχίκος κόλπος κλειστός, σχήματος V, με επικαλυπτόμενους λοβούς. Οι ανώτεροι κόλποι είναι βαθείς, κλειστοί, σχήματος V, με επικαλυπτόμενους λοβούς. Οι κατώτεροι κόλποι είναι μετρίου βάθους, με συγκλίνοντα χείλη, σχήματος U ή V. Οι νευρώσεις είναι κιτρινοπράσινες και χνοώδεις στην κάτω επιφάνεια του ελάσματος. Οι οδόντες είναι μέτριοι έως μεγάλοι, με τις πλευρές σχεδόν ευθείες. Ο μίσχος είναι μετρίου μήκους και πάχους, πράσινος με ερυθροϊώδεις ραβδώσεις, χνοώδης, με αραιά όρθια τριχίδια.

Ο ποώδης βλαστός είναι οριζόντιος, αραχνοϋφής, πράσινος έως κιτρινοπράσινος στην κοιλιακή πλευρά και πράσινος με ερυθρές ραβδώσεις στη νωτιαία πλευρά. Κόμβοι, αραχνοϋφείς, ερυθροί με πράσινα στίγματα. Οφθαλμοί πράσινοι με ερυθρές περιοχές.

Οι έλικες είναι διαλείποντες, λείοι, πράσινοι, δισχιδείς και πολυσχιδείς, μετρίου έως μεγάλου μήκους. **Η σταφυλή** είναι μέτρια, κωνική ή κυλινδροκωνική, συχνά διπλή, πυκνή έως πολύ πυκνή. Ο ποδίσκος είναι βραχύς έως μέτριος που κατά κανόνα ξυλοποιείται πλήρως (δυσχερούς αποκοπής). **Η ράγα** είναι μικρή έως μέτρια, σφαιρική, ενίοτε ωοειδής.

Ο φλοιός είναι μετρίως παχύς έως παχύς, μετρίως ανθεκτικός κυανομέλας, πλούσιος σε ανθοκυάνες, καλυμμένος με άφθονη ανθηρότητα. Η σάρκα είναι χυμώδης, γλυκιά έως ελαφρώς υπόξινη και μετρίως μαλακή. Ο ποδίσκος είναι βραχύς, πράσινος, χαλαρής πρόσφυσης και ευχερούς απόσπασης. **Τα γίγαρτα** είναι συνήθως δύο ανά ράγα (2-3), μέτρια απιοειδή, με ράμφος παχύ. **Η κληματίδα** είναι ερυθροκαστανή έως ερυθροϊώδης με φακίδια, κυκλικής έως ελλειψοειδούς τομής, γωνιώδης και λεία.



Εικόνα 2.1. Άνω και κάτω επιφάνεια του φύλλου και η σταφυλή της ποικιλίας Αγιωργίτικου

Η βλάστηση αρχίζει κατά το τέλος του 3^{ου} δεκαήμερου του Μαρτίου και ολοκληρώνεται (πλήρης βλάστηση) στις αρχές του 3^{ου} δεκαήμερου του Απριλίου. Η άνθηση ολοκληρώνεται το 2^ο δεκαήμερο του Μαΐου. Η έναρξη της ωρίμανσης γίνεται κατά τα τέλη του Ιουλίου (3^ο δεκαήμερο) και ολοκληρώνεται κατά το 3^ο δεκαήμερο του Σεπτεμβρίου (Σταυρακάκης, 2010).

Είναι ποικιλία μέτριας ζωηρότητας και ευρωστίας, γόνιμη και πολύ παραγωγική. Η καλλιέργεια της ποικιλίας σε εδάφη μέσης μηχανικής σύστασης, καλής γονιμότητας και στράγγισης και σε υψόμετρο που να εξασφαλίζει την αργή και σωστή ωρίμανση του σταφυλιού, δίνει προϊόν καλύτερης ποιότητας (Πετροπούλου, 2016).

Η ποικιλία Αγιωργίτικο δίνει γλεύκος το οποίο χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα (220-240 g/L), χαμηλή οξύτητα (4,4-6,4 g/L σε τρυγικό οξύ) και το pH του κυμαίνεται από 3,4 έως 3,8 (Σταυρακάκης, 2010). Είναι από τις πλουσιότερες ελληνικές ποικιλίες σε ανθοκυάνες (900 – 2500 mg/Kg ραγών). Τα ποσοστά αυτά μεταβάλλονται έντονα από τον κλώνο, την εφαρμοζόμενη καλλιεργητική πρακτική, τις εδαφικές και κλιματικές συνθήκες. Οι οίνοι από την ποικιλία Αγιωργίτικο χαρακτηρίζονται από ένα πλούσιο και βαθύ ερυθρό χρώμα με ιώδεις αποχρώσεις και μπορούν να παλαιωθούν. Χαρακτηριστικό της ποικιλίας αυτής είναι ότι μετά την παλαίωση αποκτούν άρωμα και σώμα (Σταυρακάκης, 2010). Συνεπώς για την απόκτηση λεπτών οργανοληπτικών χαρακτηριστικών επιβάλλεται η παλαίωση των οίνων Νεμέας σε δρύινα βαρέλια, τουλάχιστον για ένα χρόνο.

2.3. Τα χαρακτηριστικά του σταφυλιού και η χημική του σύσταση

Ο οίνος είναι το αλκοολικό προϊόν (ποτό) που προέρχεται από τη μερική ή ολική ζύμωση σταφυλιών. Η Ευρωπαϊκή Ένωση θέτει τον παρακάτω ορισμό: «κρασί καλείται το

προϊόν που παράγεται αποκλειστικά με αλκοολική ζύμωση ολική ή μερική νωπών σταφυλιών, σπασμένων ή όχι, ή γλεύκους σταφυλιών» (Τσέτουρας, 2003).

Ο σημαντικότερος παράγοντας για την παραγωγή ενός ποιοτικού οίνου, είναι η ποιότητα της πρώτης ύλης που διαθέτει ο οινοπαραγωγός, δηλαδή, η ποιότητα του σταφυλιού που διαθέτει και μετά ο τρόπος με τον οποίο αυτός θα μεταχειρισθεί το σταφύλι (οινοποίηση). Ο βότρυς του σταφυλιού απαρτίζεται από δύο κύρια μέρη:

- Το βόστρυχα (ή τσαμπί), ο οποίος είναι το ξυλώδες μέρος
- Τις ράγες, οι οποίες αποτελούν το οινοποιήσιμο τμήμα του σταφυλιού

Η επί της % αναλογία μεταξύ βόστρυχα-ραγών δεν είναι σταθερή και εξαρτάται από την ποικιλία, τις κλιματολογικές συνθήκες, το έδαφος, την ηλικία των πρεμνών, το χρόνο τρυγητού, την προσβολή από διάφορες ασθένειες και από πολλούς άλλους παράγοντες που επηρεάζουν το μέγεθος του βότρυ. Όσο μεγαλύτερος είναι ο βότρυς τόσο μικρότερος είναι ο βόστρυχας σε σχέση με το σύνολο των ραγών. Κατά μέσο όρο η αναλογία κυμαίνεται 3-7 % κατά βάρος βόστρυχα (30% κατά όγκο) και 93-97% κατά βάρος ράγες (70% κατά όγκο) (Σουφλερός, 2012).

Ο βόστρυχας

Το νερό είναι το συστατικό που απαντά σε μεγαλύτερη αναλογία στον βόστρυχα. Η περιεκτικότητα σε νερό κυμαίνεται από 65 έως 90 % και εξαρτάται από το βαθμό ωρίμανσης. Αρχικά η περιεκτικότητα του νερού είναι μεγάλη αλλά σταδιακά με την πάροδο του χρόνου μειώνεται και περιορίζεται στο 65% περίπου, ανάλογα με το βαθμό ξυλοποίησης των ιστών ή την ξήρανσή του. Το μεγαλύτερο μέρος της ξηρής ουσίας του βόστρυχα αποτελείται από ξυλώδεις ουσίες, ενώ τα υπόλοιπα επιμέρους συστατικά του δίνονται στον πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1. Σύσταση του βόστρυχα

Συστατικά	% κατά βάρος
Τανίνες	2-4
Ρητίνες	1
Αζωτούχες ουσίες	1-2
Ανόργανα συστατικά	2-3
Οργανικά οξέα (ελεύθερα και ενωμένα)	1-2
Σάκχαρα	1

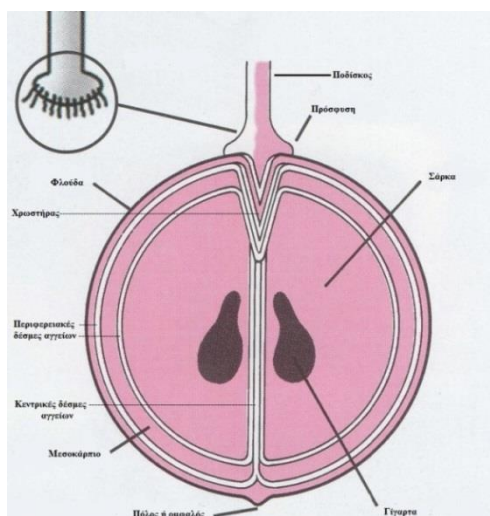
(Σουφλερός, 2012)

Πρακτικά δεν υπάρχουν σάκχαρα στον βόστρυχα, αλλά ο βόστρυχας αποτελεί το μέσο διέλευσης των σακχάρων προς τις ράγες και σε ορισμένα χρονικά διαστήματα η περιεκτικότητα του μπορεί να ανέλθει στο 1% κατά βάρος (Σουφλερός, 2012). Ο βόστρυχας είναι πλούσιος σε πολυφαινόλες και ο κυτταρικός χυμός του έχει pH μεγαλύτερο του 4. Κατά την οινοποίηση οι βόστρυχες απομακρύνονται και δεν περιέχονται στην σταφυλόμαζα, όμως στην ερυθρή οινοποίηση, η σταφυλόμαζα και οι βόστρυχες παραμένουν μαζί για ένα μικρό διάστημα κατά την ζύμωση του γλεύκους. Η συμμετοχή αυτή των βοστρύχων

στην ερυθρή οينوποίηση έχει ως αποτέλεσμα, τη μείωση της ολικής οξύτητας και την αύξηση της ενεργού οξύτητας (pH) (Τσακίρης, 1998).

Η ράγα

Ο καρπός της αμπέλου, η ράγα, αποτελείται από το φλοιό (περικάρπιο), τη σάρκα (μεσοκάρπιο) και το ενδοκάρπιο που περικλείει τα γίγαρτα (εικόνα 2.2). Το μέγεθος της ράγας εξαρτάται από την ποικιλία, από τις συνθήκες θρέψης, το μέγεθος του φορτίου, τον αριθμό των γιγάρτων και το βαθμό ωριμότητας κατά τον τρυγητό (Σταυρακάκης, 2010). Η επί της % αναλογία (κατά βάρος) της επιμέρους δομή της ράγας είναι, φλοιός 10-20%, σάρκα 74-87% και γίγαρτα 3-6% (Σουφλερός, 2012).



Εικόνα 2.2. Δομή του σταφυλιού (Sicheri, 2008)

Ο φλοιός

Ο φλοιός της ράγας περιέχει ένα πολύ μικρό ποσοστό σακχάρων και οξέων (κυρίως σε μορφή αλάτων, κυρίως κιτρικό και λίγο τρυγικό), ενώ είναι πλούσιος σε πολυφαινόλες (οι ερυθρές ποικιλίες περιέχουν μεγαλύτερη ποσότητα απ' ότι οι λευκές ποικιλίες), κυτταρίνες, αδιάλυτες πηκτίνες και σε πρωτεΐνες. Ο φλοιός της ράγας δομείται από τρία επιμέρους στρώματα, την εφυμενίδα, την επιδερμίδα και το υπόδερμα. Η εφυμενίδα βρίσκεται στην εξωτερική πλευρά της ράγας και φέρει κηρώδεις ουσίες που προσδίδουν στη ράγα την χαρακτηριστική γυαλάδα. Οι κηρώδεις ουσίες εκτός της γυαλάδας συμβάλλουν στην παρεμπόδιση της εξατμίσεως του χυμού της ράγας, προστατεύουν την ράγα από τους μικροοργανισμούς που μεταφέρονται από τον αέρα, στην αποφυγή εγκαυμάτων από τον ήλιο, απομακρύνουν το νερό της βροχής και αποτελούν συστατικό με μεγάλη θρεπτική αξία για τους ζυμομύκητες. Οι κηρώδεις ουσίες αποτελούνται κατά κύριο λόγο από ολεανικό οξύ (τα 2/3) (Τσακίρης, 1998 · Σουφλερός, 2012). Στην επιδερμίδα περιέχονται αρωματικά έλαια, χαρακτηριστικά της κάθε ποικιλίας. Το υπόδερμα συγκροτείται από 6-10 στοιβάδες κυττάρων, εκ των οποίων οι 2-3 πρώτες περιέχουν τις ανθοκυάνες ή τις φλαβόνες, χρωστικές στις οποίες οφείλεται το χρώμα των λευκών και ερυθρών ποικιλιών αντίστοιχα (Σουφλερός, 2012). Υπάρχουν ποικιλίες, όπου οι χρωστικές ουσίες εκτός από τον φλοιό βρίσκονται και σε όλη τη σάρκα της ράγας και αποκαλούνται βαφικές ποικιλίες,

όπως πχ. η ελληνική ποικιλία Βερτζάμι, που εντοπίζεται στην Λευκάδα (Μπεκατώρου, 2016).

Το κύριο συστατικό του φλοιού είναι το νερό (75-80 % κατά βάρος), ενώ η υπόλοιπα συστατικά που τον απαρτίζουν δίνονται στον πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2. Μέση σύσταση του φλοιού της ράγας

Συστατικά	% κατά βάρος
Τανίνες	1-2
Όξινες ενώσεις	1-1,5
Ανόργανες ενώσεις	1,5-2
Αζωτούχες ενώσεις	1,5-2
Λοιπές ουσίες	10-15

(Σουφλερός, 2012)

Η περιεκτικότητα του φλοιού σε τανίνες αυξάνει ανάλογα με το χρώμα των σταφυλιών, και περιέχεται σε πολύ μεγαλύτερη περιεκτικότητα στις ερυθρές ποικιλίες.

Η σάρκα

Η σάρκα είναι το τμήμα της ράγας που φέρει αποκλειστικά το χυμό του σταφυλιού, ο οποίος με την κατάλληλη επεξεργασία μας δίνει το οиноποιήσιμο γλεύκος.

Η σάρκα αποτελείται από το μεσοκάρπιο (Α και Β) και το ενδοκάρπιο. Το μεσοκάρπιο Α είναι η συνέχεια της υποδερμίδας του φλοιού, ακολουθεί το μεσοκάρπιο Β και το ενδοκάρπιο το οποίο περικλείει τα γίγαρτα (Τσακίρης, 1998). Η μεταφορά των θρεπτικών συστατικών στα διάφορα τμήματα της σάρκας γίνεται με τις διάφορες δέσμες αγγείων, οι οποίες διαχωρίζονται σε δύο ομάδες, στις αξονικές ή κεντρικές (2 δέσμες) και στις περιφερειακές (8-10 δέσμες). Οι αξονικές προέρχονται από τον βλαστό και διαπερνούν τον ποδίσκο της ράγας, ενώ οι περιφερειακές βρίσκονται ανάμεσα από τον φλοιό και τη σάρκα και διασκορπίζονται μέσα στη πρώτη ζώνη του σαρκώδους μέρους της ράγας.

Η χημική σύσταση της σάρκας ομοιάζει με εκείνη του γλεύκους, διότι ο κύριος όγκος του γλεύκους αποτελείται από την σάρκα. Τα κυριότερα συστατικά της σάρκας δίνονται στον πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3. Σύσταση της σάρκας της ράγας

Συστατικά	% κατά βάρος
Νερό	65-80
Σάκχαρα	10-30
Άλλες ουσίες	
Οργανικά οξέα (ελεύθερα και δεσμευμένα) Ανόργανα συστατικά Αζωτούχες ουσίες Πηκτινικές ύλες Αρωματικές ουσίες Χρωστικές Τανίνες	5-6

(Σουφλερός, 2012)

Τα σάκχαρα της σάρκας

Τα σάκχαρα της σάρκας καθώς και του γλεύκους και του οίνου διακρίνονται σε :

1. σάκχαρα που ανάγουν το φελίγγειο υγρό καλούνται **αναγωγικά** ή **ανάγοντα**
 - α. ζυμώσιμα σάκχαρα (εξόζες - C₆)
 - β. μη ζυμώσιμα σάκχαρα (πεντόζες - C₅)
2. σάκχαρα που δεν ανάγουν το φελίγγειο υγρό (ζαχαρόζη) και καλούνται **μη αναγωγικά** (μη ζυμώσιμα).

Η περιεκτικότητα των σακχάρων της σάρκας ποικίλει ανάλογα με την ποικιλία και το βαθμό ωρίμανσης. Τα κυριότερα σάκχαρα που απαντούν στην σάρκα είναι τα εξής:

1. Αναγωγικά σάκχαρα

α. ζυμώσιμα σάκχαρα (εξόζες - C₆)

D - Γλυκόζη
D - Φρουκτόζη
D - Γαλακτόζη

β. μη ζυμώσιμα σάκχαρα (πεντόζες - C₅)

L - Αραβινόζη
D - Ριβόζη
D - Ξυλόζη
L - Ραμνόζη

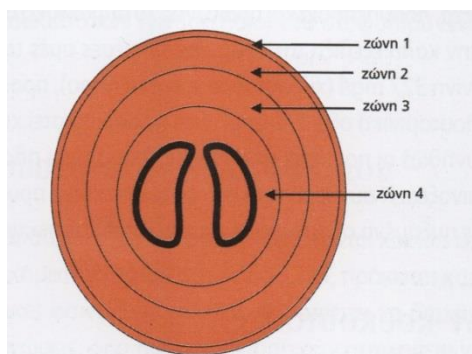
2. Μη αναγωγικά (μη ζυμώσιμα)

Ζαχαρόζη
Σταχυόζη
Ραφινόζη

Τα κυριότερα σάκχαρα που απαντούν στην σάρκα είναι η γλυκόζη και η φρουκτόζη (Σουφλερός, 2012).

Τα οξέα της σάρκας

Η ράγα μπορεί να διαχωριστεί σε 4 ζώνες με βάση την κατανομή των διαφόρων συστατικών της. Στην εικόνα 2.3 και στον πίνακα 2.4 δίνονται οι ζώνες και η περιεκτικότητά συστατικών αυτών.



Εικόνα 2.3. Ζώνες της ράγας (Τσακίρης, 1998)

Πίνακας 2.4. Κατανομή των συστατικών στις 4 ζώνες της ράγας

Ζώνη	Σάκχαρο g/L	Τρυγικό οξύ g/L	Μηλικό οξύ g/L	Κάλιο g/L	Ασβέστιο g/L
1	125	5,5	10,2	7,5	5,5
2	175	4,4	2,0	2,5	1,5
3	127	6,1	2,5	2,0	2,0
4	225	8,0	8,0	4,0	3,2

(Τσακίρης, 1998)

Όπως παρατηρείται στον πίνακα 2.4. τα οξέα τρυγικό και μηλικό βρίσκονται κυρίως στην σάρκα του σταφυλιού (Τσακίρης, 1998).

Τα γίγαρτα

Τα γίγαρτα βρίσκονται στο εσωτερικό (κέντρο) της ράγας και περικλείονται από το ενδοκάρπιο. Ο αριθμός των γιγάρτων εξαρτάται από το πόσα ωάρια του άνθους θα γονιμοποιηθούν. Αν γονιμοποιηθούν όλα, η ράγα φέρει 4 γίγαρτα, κάτι που στην πραγματικότητα είναι πολύ σπάνιο. Συνήθως απαντούν στην ράγα 2 γίγαρτα ή και καμιά φορά καθόλου. Η ύπαρξή τους είναι σημαντική για την σωστή ανάπτυξη της ράγας. Σε περίπτωση απουσίας τους, η ράγα δεν αναπτύσσεται σωστά, το μέγεθός της είναι μικρό και συνεπώς επέρχεται μία μεταβολή στην χημική της σύσταση. Η σύσταση των γιγάρτων δίνεται στον πίνακα 2.5.

Πίνακας 2.5. Χημική σύσταση των γιγάρτων

Συστατικά	% κατά βάρος
Νερό	25-45
Υδρογονάνθρακες	34-36
Ελαιώδεις ουσίες	13-20
Τανίνες	4-6
Αζωτούχες	4-6,5
Ανόργανες ουσίες	2-4
Λιπαρά οξέα	1

(Σουφλερός, 2012)

Όπως παρατηρείται στον πίνακα 2.5 τα γίγαρτα είναι πλούσια σε περιεκτικότητα τανίνης. Η τανίνη καθώς και άλλες φαινολικές ενώσεις διαλυτοποιούνται κατά την ερυθρή οينوποίηση με αποτέλεσμα να επιδρούν στην ποιότητα του οίνου. Συνεπώς η γρήγορη απομάκρυνσή τους είναι αναγκαία, όπου αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί. Κατά την έκθλιψη των ραγών και την πίεση των στέμφυλων πρέπει να αποφεύγεται το σπάσιμο των γιγάρτων, διότι τα γίγαρτα στο εσωτερικό τους τμήμα φέρουν ελαιώδεις ουσίες, οι οποίες αποτελούν το υπόστρωμα της βουτυρικής ζύμωσης, η οποία προσδίδει χαρακτηριστική οσμή στους οίνους.

3. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1. Σύσταση οίνου

Τα κύρια συστατικά του οίνου είναι το νερό, οι αλκοόλες (κυρίως αιθανόλη), τα οργανικά οξέα, τα σάκχαρα, οι πολυσακχαρίτες, οι αζωτούχες ουσίες, οι φαινολικές ενώσεις, οι πτητικές ενώσεις (κυρίως ανώτεροι εστέρες και ανώτερες αλκοόλες), τα ένζυμα, οι βιταμίνες και τα ανόργανα συστατικά (ανιόντα και κατιόντα), οι περιεκτικότητες των οποίων εξαρτώνται από το είδος του οίνου, και από πολλούς άλλους παράγοντες, όπως, η ποικιλία του σταφυλιού, η μέθοδος οινοποίησης του, η παλαίωση του κ.α. (Σουφλερός, 2012).

3.1.1. Νερό

Το κύριο συστατικό του οίνου, το οποίο περιέχεται και σε μεγαλύτερη ποσότητα είναι το νερό (80 – 85 %) και προέρχεται από το σταφύλι. Η πυκνότητα του οίνου είναι παραπλήσια με εκείνη του νερού, διότι η ύπαρξη της αλκοόλης (με πυκνότητα μικρότερη από το νερό) ισοσταθμίζει την πυκνότητα των άλλων βαρύτερων συστατικών του οίνου (Σουφλερός, 2012).

3.1.2. Οργανικά οξέα

Η περιεκτικότητα των οργανικών οξέων στον οίνο, είναι πολύ σημαντική, διότι συμβάλλουν άμεσα στο flavor και έμμεσα, επιδρούν στο pH, το χρώμα, την σταθερότητα και την διάρκεια ζωής του οίνου (προστασία αυτού από μικροβιολογικές ή χημικές προσβολές) (Zoecklein et al., 1995). Τα οργανικά οξέα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο κύριες κατηγορίες. Σε εκείνα που προέρχονται από το σταφύλι και σε εκείνα που προέρχονται από τις ζυμώσεις και τις προσβολές του οίνου (Σουφλερός, 2012). Στον πίνακα 3.1. δίνονται τα κυριότερα οξέα που απαντούν στον οίνο.

Πίνακας 3.1. Οργανικά οξέα του σταφυλιού και του οίνου (Σουφλερός, 2012)

Οξέα σταφυλιού	Οξέα
Τρυγικό οξύ	
Μηλικό οξύ	
Κιτρικό οξύ	
Ουρονικά οξέα	
Γλυκονικό οξύ	
Οξαλικό οξύ	
Ασκορβικό οξύ	
Οξέα ζυμώσεων και προσβολών	
Ηλεκτρικό οξύ	
Γαλακτικό οξύ	
Κιτρομηλικό οξύ	
Διμεθυλογλυκερικό οξύ	
Πυροσταφυλικό οξύ	
Α-Κετογλουταρικό	
Οξικό οξύ	Πτητικά οξέα
Μυρμηκικό οξύ	
Προπιονικό οξύ	
Ισοβουτυρικό οξύ	
Βουτυρικό οξύ	

Η ογκομετρούμενη οξύτητα στο σταφύλι φυσιολογικά κυμαίνεται από 5 έως 16 g / L, η συγκέντρωση της οποίας επηρεάζεται από την ποικιλία, τις κλιματολογικές συνθήκες, τις καλλιεργητικές πρακτικές και την ωριμότητα του φρούτου (Zoecklein et al., 1995).

3.1.3. Αλκοόλες

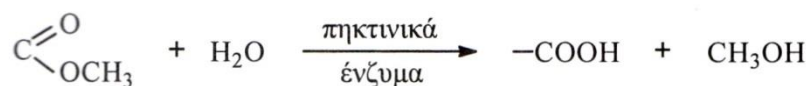
3.1.3.1. Μονο-αλκοόλες

Αιθανόλη

Η αιθανόλη είναι το κυριότερο συστατικό του οίνου, μετά το νερό, που απαντά σε μεγαλύτερη αναλογία, και αποτελεί το 10-16% του όγκου του. Η αιθανόλη παράγεται κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης, όπου λαμβάνει χώρα ο μεταβολισμός των σακχάρων από τις ζύμες. Η περιεκτικότητα του οίνου σε αιθανόλη κυμαίνεται από 10 έως 16% V/V και σπανίως ξεπερνά το 16% (Σουφλερός, 2012), διότι η δράση των περισσότερων στελεχών του *Saccharomyces cerevisiae*, αναστέλλεται σε επίπεδα αλκοόλης 14 με 15% V/V (Zoecklein et al. , 1995). Οι οίνοι που φέρουν αλκοολικό τίτλο άνω του 16% Vol είναι αποτέλεσμα « άγριων ζυμών », όπως ο *Saccharomyces bayanus*. Η αιθανόλη παίζει σημαντικό ρόλο στη δομή του οίνου και κυρίως στο άρωμά του (μπουκέτο), ενώ μαζί με τα αναγωγικά σάκχαρα και την γλυκερόλη αποτελούν τα γλυκά συστατικά του οίνου, τα οποία, ισοσταθμίζουν την όξινη γεύση των οξέων και την πικράδα των φαινολικών ενώσεων (Σουφλερός, 2012). Η ποσότητα της αλκοόλης και του CO₂ που παράγεται κατά την αλκοολική ζύμωση, εξαρτάται από τα στελέχη των ζυμών, την θερμοκρασία της ζύμωσης και την έκταση του αερισμού του μούστου. Γενικά, οι αλκοολικές ζυμώσεις που λαμβάνουν χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες δίνουν μεγαλύτερη απόδοση σε αιθανόλη (Zoecklein et al. , 1995), διότι όσο πιο υψηλή είναι η θερμοκρασία της ζύμωσης, τόσο πιο ατελής είναι, δηλαδή τόσο μεγαλύτερο το ποσοστό των σακχάρων που μένουν αζύμωτα. Η βέλτιστη θερμοκρασία οινοποίησης κυμαίνεται από 22 έως 27 °C. Οι αλκοολικές ζυμώσεις που λαμβάνουν χώρα κάτω από χαμηλές συγκεντρώσεις O₂ δίνουν υψηλότερη απόδοση σε αιθανόλη (Zoecklein et al., 1995), όμως ο αερισμός κατά τη 2^η με 3^η ημέρα κρίνεται απαραίτητος για το διπλασιασμό του πληθυσμού των ζυμών και την ενεργοποίηση της ζύμωσης, διότι το οξυγόνο ενεργοποιεί τη βιοσύνθεση των στερολών, παραγόντων αύξησης, μέσα στο κύτταρο (Τσακίρης, 1998).

Μεθανόλη

Η μεθανόλη περιέχεται ανεξαιρέτα σε όλους του οίνους, διότι δεν παράγεται κατά την αλκοολική ζύμωση. Η μεθανόλη παράγεται από την διάσπαση των πηκτινών από το ένζυμο πηκτίνο-μέθυλο-εστεράση. Το σταφύλι περιέχει δύο πηκτίνες την υδατοδιαλυτή και την αδιάλυτη πρωτοπηκτίνη, οι οποίες συνιστούν τα πηκτινικά οξέα. Τα πηκτινικά οξέα αποτελούνται από αλυσίδες γαλακτορουρικού οξέος του οποίου οι περισσότερες καρβοξυλομάδες έχουν εστεροποιηθεί με μόρια μεθανόλης. Το ένζυμο πηκτινο-μέθυλο-εστεράση σπάει τον εστερικό δεσμό μεταξύ γαλακτορουρικού οξέος και μεθανόλης, απελευθερώνοντας μεθανόλη, σύμφωνα με την αντίδραση του σχήματος 3.1.



Σχήμα 3.1. Αντίδραση σχηματισμού μεθανόλης από την αποικοδόμηση του γαλακτουρικού μεθυλεστέρα υπό την επίδραση των πηκτινικών ενζύμων.

Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα κατά το σπάσιμο των ραγών, όπου και οι πηκτίνες έρχονται σε επαφή με το ένζυμο πηκτίνο-μέθυλο-εστεράση. Η περιεκτικότητα της μεθανόλης στους οίνους κυμαίνεται από 36 έως 350 mg/L (Σουφλερός, 2012). Οίνοι που παράχθηκαν από σταφύλια στα οποία έχει επέλθει ευγενής σήψη (*Botrytis cinerea*), φέρουν μεγαλύτερη ποσότητα μεθανόλης, πάνω από 360 mg/L (Zoecklein et al., 1995).

3.1.3.2. Ανώτερες-αλκοόλες

Οι ανώτερες αλκοόλες είναι δευτερεύοντα προϊόντα της αλκοολικής ζύμωσης με εξαίρεση την 1-εξανόλη, η οποία προέρχεται από το σταφύλι. Οι ανώτερες αλκοόλες παράγονται από τα α-κετοξέα. Τα α-κετοξέα σχηματίζονται τόσο από τα σάκχαρα όσο και από τα αμινοξέα. Οι κυριότερες μονο-αλκοόλες που απαντούν στον οίνο δίνονται στον πίνακα 3.2. και η προέλευση αυτών από τα πρόδρομα αμινοξέα τους στον πίνακα 3.3., ενώ ο μηχανισμός σύνθεσής τους δίνεται στο σχήμα 3.2.

Πίνακας 3.2. Κυριότερες μονο-αλκοόλες του οίνου

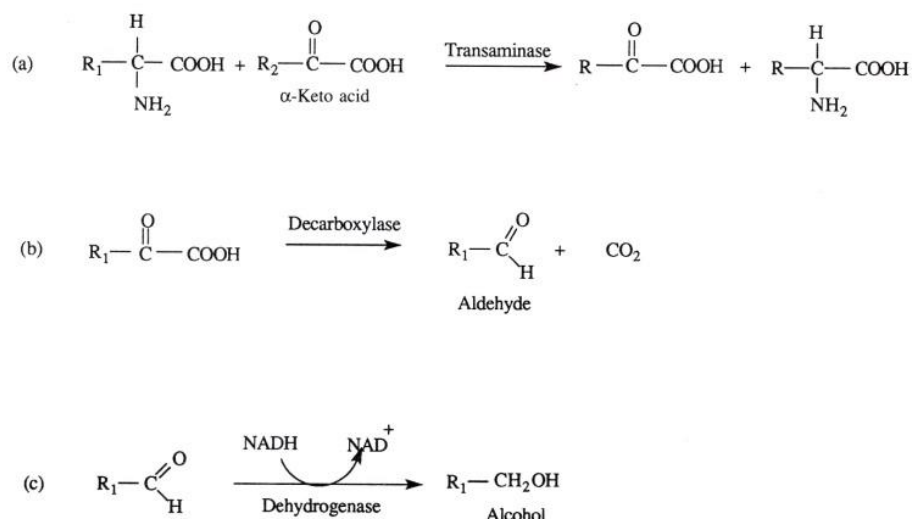
Ένωση	Συγκέντρωση mg/L
1-προπανόλη	10-50
Ισοπροπανόλη	Ίχνη
1-βουτανόλη	1-10
Ισοβουτανόλη	50-150
2-βουτανόλη	Ίχνη-30
3-μεθυλο-1-βουτανόλη (ισοαμυλική)	70-500
2-μεθυλο-1-βουτανόλη	20-150
1-πεντανόλη	Ίχνη
1-εξανόλη	3-10
Φαινυλο-2-αιθανόλη	20-180

(Σουφλερός, 2012)

Πίνακας 3.3. Προέλευση των ανώτερων αλκοολών από πρόδρομα αμινοξέα

Αμινοξέα	Ανώτερες αλκοόλες
Λευκίνη	3-μεθυλο-1-βουτανόλη
Ισολευκίνη	2-μεθυλο-1-βουτανόλη
Βαλίνη	2-μεθυλο-1-προπανόλη
Θρεονίνη	προπανόλη
2-φαινυλαλανίνη	φαινυλο-2-αιθανόλη
Τυροσίνη	τυροσόλη

(Zoecklein et al. , 1995)



Σχήμα 3.2. Γενικευμένος μηχανισμός σχηματισμού ανώτερων αλκοολών από πρόδρομα αμινοξέα και α-κετοξέα (Zoecklein et al., 1995).

Ο σχηματισμός των ανώτερων αλκοολών εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως:

- η σύσταση του γλεύκους. Η έλλειψη φωσφορικού αμμωνίου στο γλεύκος προκαλεί αύξηση της παραγωγής ανώτερων αλκοολών. Η έλλειψη αυτή αναπληρώνεται από την απαμίνωση των αμινοξέων, η οποία έχει ως αποτέλεσμα αρχικά τον σχηματισμό κετοξέων και στην συνέχεια των ανώτερων αλκοολών (Σουφλερός, 2012).
- οι συνθήκες αερισμού κατά τη ζύμωση (επίπεδα οξυγόνου). Ο σχηματισμός των ανώτερων αλκοολών, ιδιαίτερα της ισοβουτανόλης, αυξάνεται σε αεριζόμενα γλεύκη. Επίσης η παραγωγή ανώτερων αλκοολών, αυξάνεται, με την αύξηση των αιωρούμενων στερεών σωματιδίων και το μέγεθος αυτών. Αυτή η αύξηση κατά πάσα πιθανότητα προκύπτει από την αύξηση της απορρόφησης και την συγκράτηση του οξυγόνου από τα στερεά σωματίδια. Κάτω από οξειδωτικές συνθήκες, οι ζύμες με περιορισμένες ζυμωτικές ικανότητες (*Pichia sp.*, *Hansenula anomala* και *candida sp.*) παράγουν σημαντικές ποσότητες ανώτερων αλκοολών από ζυμώσιμα σάκχαρα (Zoecklein et al. , 1995).
- το είδος των ζυμών που πραγματοποιεί τη ζύμωση. Τα διάφορα είδη *Saccharomyces* παράγουν διαφορετικές ποσότητες ανώτερων αλκοολών (κυρίως παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στην συγκέντρωση της προπανόλης-1) (Rankine, 1967). Η ανώτερη αλκοόλη 2-Φαινυλοαιθανόλη (προέρχεται από την 2-Φαινυλαλανίνη), η οποία φέρει την χαρακτηριστική οσμή του τριαντάφυλλου και πιστεύεται ότι διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο σώμα του οίνου, παράγεται σε πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις, όταν η ζύμωση που λαμβάνει χώρα προέρχεται από ζύμη μικτής καλλιέργειας (Zoecklein et al. , 1995).
- οι συνθήκες ζύμωσης (θερμοκρασία και pH κλπ). Όσο υψηλότερο είναι το pH και χαμηλότερη η θερμοκρασία ζύμωσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των σχηματιζόμενων ανώτερων αλκοολών (Σουφλερός, 2012).

3.1.3.3. Πολυαλκοόλες

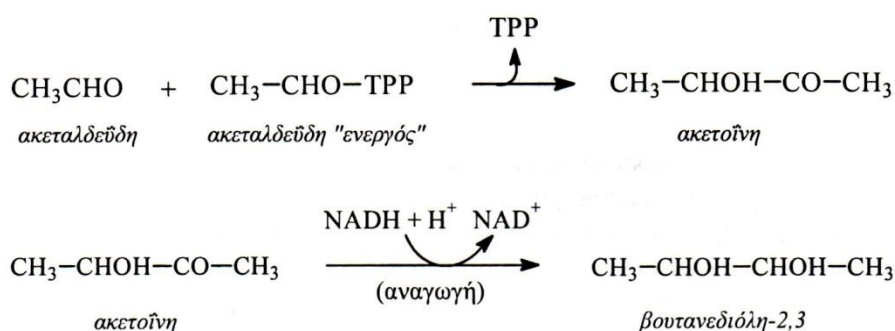
Αναφέρονται και ως πολυόλες ή αλκοόλες σακχάρων. Αυτή η ομάδα ενώσεων προκύπτει από την αναγωγή της άλδο- ή κέτο- ομάδας των αντίστοιχων σακχάρων (Zoecklein et al., 1995). Οι κυριότερες πολυαλκοόλες που απαντούν στον οίνο είναι η γλυκερόλη, η 2,3-βουτανεδιόλη, η μαννιτόλη, η ερυθριτόλη, η σορβιτόλη και η ινοσιτόλη.

Γλυκερόλη

Η γλυκερόλη είναι το τρίτο σε μεγαλύτερη αναλογία συστατικό του οίνου. Η συγκέντρωσή της κυμαίνεται από 5 έως 20 g/L και είναι δευτερεύον προϊόν της αλκοολικής ζύμωσης. Η συνολική περιεκτικότητα της γλυκερόλης στον οίνο εξαρτάται από την αρχική ποσότητα των σακχάρων, τη φύση των ζυμών και τις συνθήκες ζύμωσης (θερμοκρασία, οξυγόνο, θείωση κλπ). Ο σχηματισμός της γλυκερόλης ευνοείται από τη σχετικά υψηλότερη συγκέντρωση σε τρυγικό οξύ, από την προσθήκη του θειώδη ανυδρίτη και την σχετικά χαμηλότερη θερμοκρασία. Η γλυκερόλη παράγεται και κατά την διάρκεια της ευγενής σήψης (*Botrytis cinerea*) των σταφυλιών, με αποτέλεσμα μια ικανή ποσότητα του συστατικού αυτού να περιέχεται στο γλεύκος (Σουφλερός, 2012).

2,3-βουτανεδιόλη

Η 2,3-βουτανεδιόλη παράγεται κατά την διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης και πιθανώς κατά την μηλογαλακτική ζύμωση. Μία μικρή ποσότητα 2,3 - βουτανεδιόλης μπορεί να σχηματισθεί από την αναγωγή της ακετοΐνης, μία αντίδραση που είναι αναστρέψιμη (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Η συγκέντρωσή της κυμαίνεται από 0,3 έως 1,4 g/L και προέρχεται από την αναγωγή της ακετοΐνης, η οποία, προκύπτει από την συμπίκνωση δύο μορίων ακεταλδεΐδης.



Σχήμα 3.3. Μηχανισμός σύνθεσης 2,3 βουτανεδιόλης

Η 2,3-βουτανεδιόλη είναι μία σταθερή ένωση του οίνου (δεν προσβάλλεται από τα βακτήρια) και φέρει χαρακτηριστική πικρό-γλυκή γεύση. Από τεχνολογικό ενδιαφέρον, αποτελεί κριτήριο για τη διαπίστωση τυχόν ενδυνάμωσης (προσθήκης αλκοόλης) των οίνων. Επίσης η προσθήκη ζάχαρης στο γλεύκος συντελεί στην καθαρή αύξηση της 2,3-βουτανεδιόλης (Σουφλερός, 2012).

Μαννιτόλη

Στον οίνο η μαννιτόλη προκύπτει από την αναγωγή της φρουκτόζης (στον C₂) ή από την αναγωγή της 6-φωσφορικής φρουκτόζης (Zoecklein et al. , 1995) από μερικά γαλακτικά βακτήρια. Η συγκέντρωσή της δεν ξεπερνά τα 40 mg/L και απαντάται ανεξαιρέτως σε όλους του οίνους. Σε περίπτωση προσβολής της φρουκτόζης από ορισμένα γαλακτικά βακτήρια, όταν έχει διακοπεί η αλκοολική ζύμωση για διάφορους λόγους, μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό υψηλών συγκεντρώσεων μαννιτόλης έως και 10 g/L (φαινόμενο που καλείται Μαννιτική ζύμωση) (Σουφλερός, 2012).

Ερυθριτόλη

Η ερυθριτόλη παράγεται από την αναγωγή του σακχάρου ερυθρουλόζη (Zoecklein et al., 1995), ενώ ο Σουφλερός (2012) αναφέρει ότι η ερυθριτόλη παράγεται κατά τον σχηματισμό της μαννιτόλης, ως δευτερεύον προϊόν. Η συγκέντρωσή της στον οίνο κυμαίνεται από 30 έως 200 mg/L (Ribéreau-Gayon et al., 2006).

Σορβιτόλη- Ινοσιτόλη-Μεσοϊνοσιτόλη

Η σορβιτόλη είναι ισομερές της μαννιτόλης και περιέχεται σε μικροποσότητες στον οίνο (0 – 50 mg/L). Η ινοσιτόλη είναι μία κυκλική αλκοόλη (με έξι άτομα άνθρακα). Η συγκέντρωσή της στο γλεύκος καθώς και στον οίνο κυμαίνεται στα 0,5 g/L. Συνήθως στα σταφύλια απαντά το ισομερές της ινοσιτόλης, η μεσοϊνοσιτόλη (Σουφλερός, 2012).

3.1.4. Σάκχαρα

Τα σάκχαρα που απαντούν στον οίνο προέρχονται από την ράγα και διακρίνονται σε δύο κύριες κατηγορίες που είναι οι εξής:

1. Τα **αναγωγικά ή ανάγοντα σάκχαρα**
 - α. ζυμώσιμα σάκχαρα (εξόζες - C₆, γλυκόζη, φρουκτόζη, γαλακτόζη)
 - β. μη ζυμώσιμα σάκχαρα (πεντόζες - C₅, αραβινόζη, ριβόζη, ξυλόζη, ραμνόζη)
2. και **μη αναγωγικά σάκχαρα** (μη ζυμώσιμα, ζαχαρόζη, σταχυόζη, ραφινόζη)

Ο οίνος με βάση την περιεκτικότητά του σε σάκχαρα διακρίνεται σε ξηρό, ημίξηρο, ημίγλυκο και γλυκό οίνο. Ο οινοπαραγωγός ανάλογα με τον επιθυμητό τύπο οίνου που θέλει να παράγει, πρέπει να σταματήσει την ζύμωση των σακχάρων (ολική ή μερική ζύμωση), με διάφορες πρακτικές, όταν η περιεκτικότητα των σακχάρων είναι στην αναλογία που επιθυμεί.

Οι οίνος με βάση την περιεκτικότητά του σε ολικά σάκχαρα διακρίνεται σε:

- Ξηρός μέχρι 4 g/L
- Ημίξηρος από 4,1 έως 12 g/L
- Ημίγλυκος από 12,1 έως 45 g/L
- Γλυκός > 45 g/L

Ενώ με βάση την περιεκτικότητά του σε αναγωγικά σάκχαρα (ανάγουν το φελίγγειο υγρό) σε:

- Ξηρός ≤ 2 g/L
- Ημίξηρος από 2 έως 18 g/L
- Ημίγλυκος από 18 έως 40 g/L
- Γλυκός > 40 g/L (Σουφλερός, 2012)

3.1.5. Πολυσακχαρίτες

Οι πολυσακχαρίτες είναι ενώσεις που προέρχονται από την σταφυλόμαζα. Αυτή η κατηγορία ενώσεων αποτελείται από τις πηκτίνες και τις οζάνες (πολυμερισμένοι ανυδρίτες των μονοσακχάρων, στους οποίους ανήκουν τα κόμμεα ή γόμμες και οι ουσίες με βλεννώδη υφή). Οι πηκτινικές ουσίες κατά την διάρκεια της οиноποίησης και της αλκοολικής ζύμωσης διασπώνται ενζυμικά και καθιζάνουν σχηματίζοντας ένα ζελατινοειδές ίζημα. Η συγκέντρωσή τους στο οίνο ανέρχεται στα 3-5 g/L.

Πηκτίνες

Οι πηκτίνες είναι ενώσεις που είναι υπεύθυνες για τον σχηματισμό της μεθανόλης στους οίνους. Είναι προϊόντα πολυμερισμού του γαλακτουρονικού οξέος (εστεροποιημένο γαλακτουρονικό οξύ με μεθυλική αλκοόλη), το οποίο υδρολύεται από τα πτηκτινολυτικά ένζυμα (διάσπαση 1,4 – γλυκοζιτικού δεσμού) σχηματίζοντας γαλακτουρονικό οξύ και μεθανόλη. Η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα κατά το σπάσιμο των ραγών, όπου τα ένζυμα έρχονται σε επαφή με τον εστέρα.

Γόμμες ή κόμμεα

Η περιεκτικότητά τους στους οίνους ανέρχεται από 0,1 έως 3 g/L και στο γλεύκος από 0,1 έως 6 g/L. Τα ποσοστά αυτά αυξάνονται σημαντικά όταν υπάρχει προσβολή από τον μύκητα *Botrytis cinerea*. Σε όξινο περιβάλλον υδρολύονται και παράγουν μονοσακχαρίτες, οι οποίοι αποτελούν ένα μέρος των αναγωγικών σακχάρων. Οι ενώσεις αυτές επηρεάζουν δυσμενώς την διαύγαση των οίνων. Μπορούν όμως να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα πριν την εμφιάλωση των οίνων για την αποφυγή μελλοντικής συσσωμάτωσης υπαρχόντων σωματιδίων που θα είχε ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ιζήματος και την δημιουργία θολώματος. Οι κυριότερες ενώσεις της κατηγορίας αυτής που απαντούν συνήθως στους οίνους είναι οι αραβάνες, οι ραμνάνες, οι ξυλάνες, οι φρουκτοζάνες οι γαλακτάνες και οι μαννάνες (Σουφλερός, 2012).

3.1.6. Φαινολικές ενώσεις

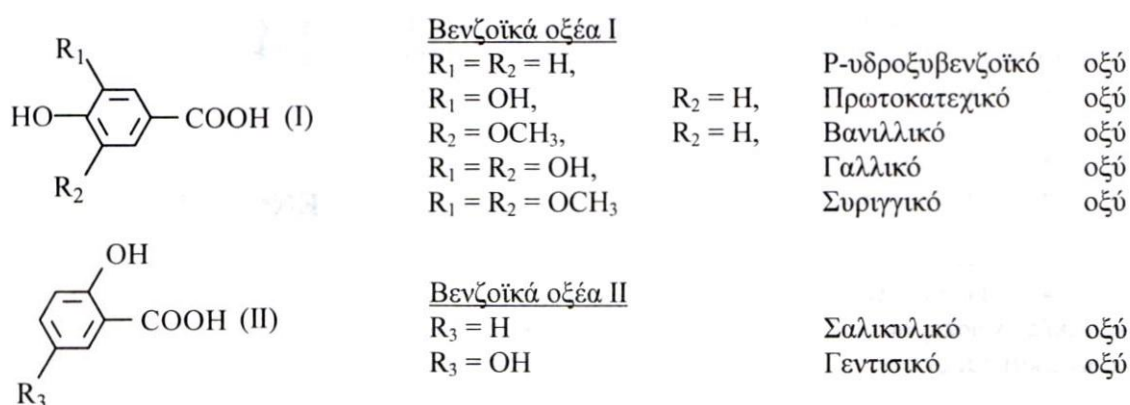
Φέρουν στην δομή τους την χαρακτηριστική ομάδα της φαινόλης, εξού και το όνομά τους. Η περιεκτικότητά τους είναι πολύ μεγαλύτερη στους ερυθρούς οίνους και προέρχονται από τα στερεά μέρη του σταφυλιού. Είναι ενώσεις υπεύθυνες για το χρώμα του οίνου, συμβάλλουν στα γευστικά χαρακτηριστικά του (στυφάδα, τραχύτητα), έχουν αντιοξειδωτικές και αντιβακτηριακές ιδιότητες και παίζουν σπουδαίο ρόλο στην παλαίωσή του (Σουφλερός, 2012). Οι φαινολικές ενώσεις διακρίνονται σε τέσσερις κύριες κατηγορίες:

- Τα φαινολικά οξέα
- Τις φλαβόνες
- Τις ανθοκυάνες
- Τις τανίνες

3.1.6.1. Φαινολικά οξέα

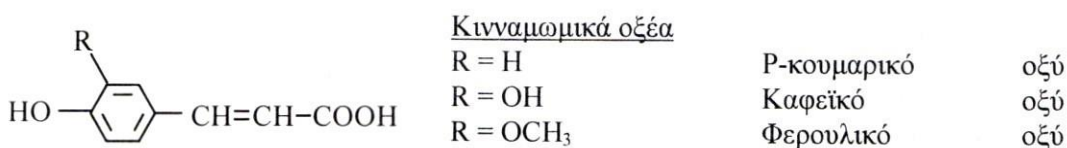
Τα φαινολικά οξέα είναι άχρωμα σε αραιά αλκοολικά διαλύματα, αλλά μπορούν να καταστούν κίτρινα λόγω οξείδωσης (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Τα φαινολικά οξέα παρέχουν στον οίνο αντιβιοτικές και αντισηπτικές ιδιότητες και διακρίνονται σε δυο κατηγορίες:

1. Τα βενζοϊκά οξέα ($C_6 - C_1$) των οποίων η δομή δίνεται στο σχήμα 3.4.



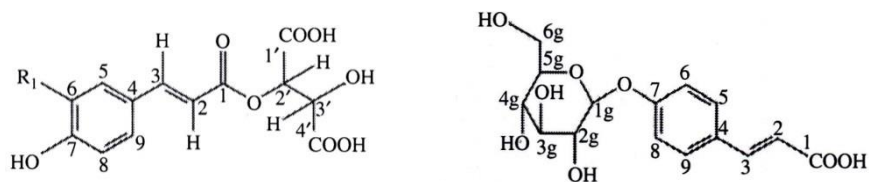
Σχήμα 3.4. Δομή βενζοϊκών οξέων ($C_6 - C_1$)

2. Τα κινναμωμικά οξέα ($C_6 - C_3$) των οποίων η δομή δίνεται στο σχήμα 3.5.



Σχήμα 3.5. Δομή κινναμωμικών οξέων ($C_6 - C_3$)

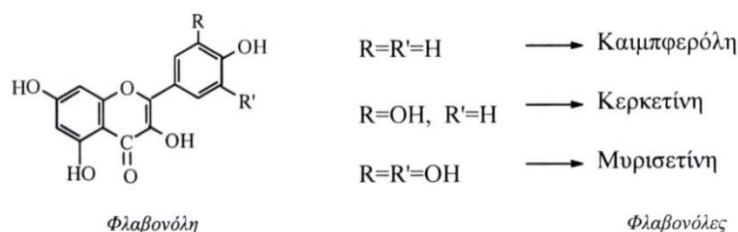
Τα βενζοϊκά οξέα απαντούν στο σταφύλι και στον οίνο υπό την μορφή σύνθετων χημικών ενώσεων και όχι ελεύθερα. Υπό ελεύθερη μορφή απαντούν μόνο στους παλαιωμένους οίνους (Σουφλερός, 2012). Η ποσότητα των κινναμωμικών οξέων σε ελεύθερη μορφή είναι πολύ μικρή. Τα κινναμωμικά οξέα είναι εστεροποιημένα κυρίως με το τρυγικό οξύ (p-κουμαρυλοτρυγικό, καφεϋλοτρυγικό) και με τους μονογλυκοζίτες των ανθοκυανινών σχηματίζοντας ακυλιωμένες ανθοκυανίνες, μέσω της εστεροποίησης του καφεϊκού οξέος και του p-κουμαρικού οξέος με τη γλυκόζη του γλυκοζίτη (Ribéreau-Gayon et al., 2006).



Σχήμα 3.6. $R_1 = H$ p-coumaryl tartaric acid, $R_1 = OH$ caffeoyl-tartaric acid (αριστερά), 7-O-β-glucosyl-p-coumaric acid (δεξιά) (Ribéreau-Gayon et al., 2006).

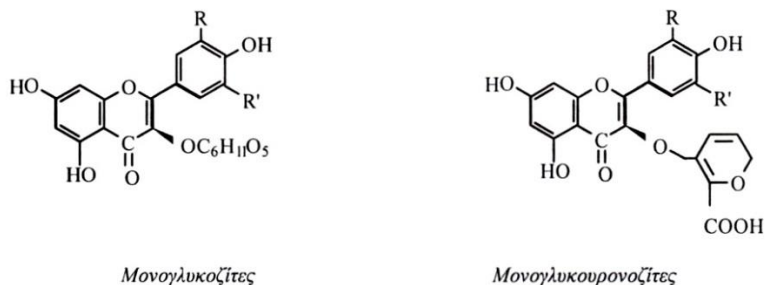
3.1.6.2. Φλαβόνες

Οι 3-υδροξυ-φλαβόνες ή φλαβονόλες είναι κίτρινες χρωστικές. Οι κυριότερες ενώσεις της κατηγορίας αυτής που απαντούν στον οίνο είναι η καΐμπερόλη, η κερκετίνη και η μυρισετίνη.



Σχήμα 3.7. Δομή Φλαβονολών (Καΐμπερόλη, Κερκετίνη, Μυρισετίνη)

Οι ενώσεις αυτές απαντούν στο σταφύλι υπό την μορφή μονογλυκοζιτών-3 ή μονογλουκοροζιτών.



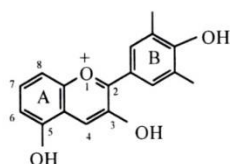
	Μονογλυκοζίτες	Μονογλυκουρονοζίτες
Av		
$R=R'=H$	Καϊμπερόλη-3-μονογλυκοζίτης	--
$R=OH, R'=H$	Κερκετόλη-3-μονογλυκοζίτης	Κερκετόλη-3-μονο-γλυκουρο- νοζίτης
$R=R'=OH$	Μυρισετόλη-3-μονογλυκοζίτης	--

Σχήμα 3.8. Δομή Μονογλυκοζιτών και Μονογλυκουρονοζιτών

Οι φλαβονικοί γλυκοζίτες ή γλυκουρονοζίτες υδρολύονται κατά την ερυθρή οينوποίηση και συνεπώς απαντούν στον ερυθρό οίνο υπό ελεύθερη μορφή (καϊμπερόλη, κερκετίνη, μυρισετίνη).

3.1.6.3. Ανθοκυάνες

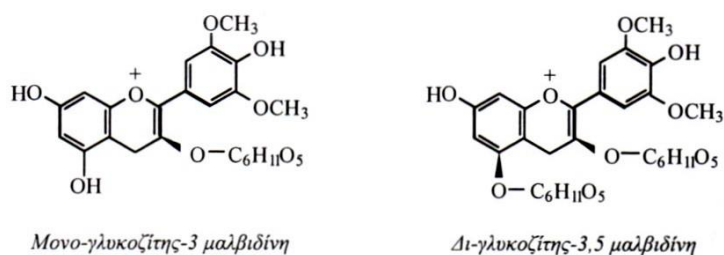
Οι ανθοκυάνες είναι ενώσεις που απαντούν στις ερυθρές ποικιλίες. Είναι χρωστικές ερυθρού χρώματος και απαντούν στον φλοιό της ράγας (και στην σάρκα στις βαφικές ποικιλίες). Η συγκέντρωσή τους στην ράγα είναι μεγαλύτερη κατά το τέλος της καλλιεργητικής περιόδου όπου το σταφύλι έχει ωριμάσει (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Οι ανθοκυάνες είναι παράγωγα της ένωσης φαινυλ-2-βενζοπυρυλίου. Από το φαινυλ-2-βενζοπυρόλιο προκύπτουν οι ανθοκυανιδίνες (ανάλογα με την δομή του δακτυλίου B διακρίνονται οι ανθοκυανιδίνες, μαλβιδίνη, δελφινιδίνη και άλλες) (Σουφλερός, 2012).



Ανθοκυανιδίνη

Σχήμα 3.9. Δομή ανθοκυανιδίνης

Οι ανθοκυανιδίνες στην φύση δεν απαντούν σε ελεύθερη μορφή αλλά ενωμένες με ένα ή δύο μόρια σακχάρου και ονομάζονται ανθοκυανίνες. Στην περίπτωση των ανθοκυανών (ανθοκυανινών) των σταφυλιών το σάκχαρο που συμμετέχει στο μόριο τους είναι η γλυκόζη (Σουφλερός, 2012).



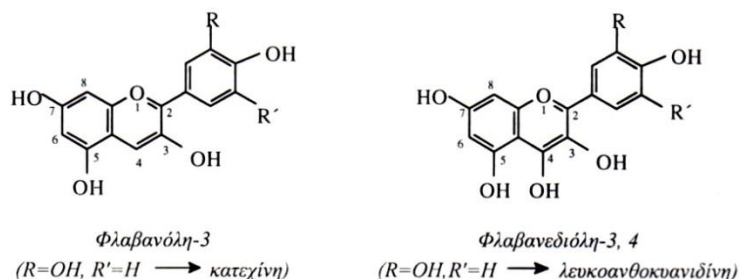
Σχήμα 3.10. Δομή ανθοκυανινών

3.1.6.4. Τανίνες

Οι τανίνες εξ' ορισμού είναι ενώσεις που μπορούν παράγουν σταθερούς δεσμούς με πρωτεΐνες και άλλα φυτικά πολυμερή όπως οι πολυσακχαρίτες. Οι τανίνες είναι προϊόντα πολυμερισμού των απλών φαινολών (Ribéreau-Gayon et al., 2006).

Ο βαθμός πολυμερισμού επηρεάζει την ιδιότητα των τανινών να ενώνονται με τις πρωτεΐνες. Τανίνες με μοριακό βάρος που κυμαίνεται από 500 έως 3000 προσδίδουν στυφότητα στον οίνο (επιθετικές τανίνες). Οι νεαροί ερυθροί οίνοι φέρουν επιθετικές τανίνες διότι τα μόρια των τανινών είναι μικρού μοριακού βάρους, ενώ οι παλαιωμένοι όπου τα μόρια των τανινών είναι κατά πολύ μεγαλύτερα δεν προσδίδουν στυφότητα. Κατά την παλαίωση σχηματίζονται μεγαλύτερα μόρια χάρη στην επίδραση του οξυγόνου (Τσακίρης, 1998). Οι τανίνες μεγάλου μοριακού βάρους συμβάλλουν θετικά στη δομή (σώμα) του οίνου, δεν προκαλούν στυφή αίσθηση και διατηρούνται ακόμη και κατά την γήρανση. Οι τανίνες μπορούν να διακριθούν σε υδρολυόμενες και σε συμπυκνωμένες, με βάση την δομή τους. Οι υδρολυόμενες τανίνες δεν απαντούν κανονικά ούτε στο σταφύλι ούτε στον οίνο. Πρό-

κενται για πρόσθετα (εμπορικές τανίνες) που χρησιμοποιούνται στις διάφορες διεργασίες της οινοποίησης (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Σε αντίθεση με τις υδρολυόμενες τανίνες, οι συμπυκνωμένες είναι φυσικές ενώσεις του σταφυλίου και απαντούν και στον οίνο. Παράγονται κατά τον πολυμερισμό της φλαβονόλης-3 (κατεχίνη) και της φλαβανεδιόλης-3,4 (λευκοανθοκυανιδίνη).



Σχήμα 3.11. Δομή κατεχίνης και λευκοανθοκυανιδίνης (Σουφλερός, 2012)

Οι τανίνες περιέχονται στα στερεά μέρη του σταφυλίου (στον φλοιό, τον βόστρυχα και τα γίγαρτα) και συνεπώς η περιεκτικότητά τους είναι πολύ μεγαλύτερη στους ερυθρούς οίνους απ' ό τι στους λευκούς. Η περιεκτικότητα των τανινών στους ερυθρούς οίνους ανέρχεται στα 1,5-4 g/L και στους λευκούς από 40 έως 200 mg/L (Σουφλερός, 2012).

3.1.7. Αζωτούχες ενώσεις

Η περιεκτικότητα του οίνου σε αζωτούχες ουσίες κυμαίνεται από 0,5 έως 4 g/L, εκ των οποίων το 5% υπό μορφή ανόργανων αλάτων (π.χ. $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$) και το υπόλοιπο 95 % υπό μορφή οργανικών ενώσεων (πρωτεΐνες, πολυπεπίδια, αμινοξέα και αμίδια). Το πρωτεϊνικό άζωτο σε ορισμένους οίνους μπορεί να ανέλθει στο 10% (συνήθης περιεκτικότητα 3%) του συνολικού αζώτου και είναι υπεύθυνο για θολώματα και ιζήματα. Τα θολώματα αυτά οφείλονται στον κολλοειδή χαρακτήρα των πρωτεϊνών, που έχει ως αποτέλεσμα την καθίζηση αυτών από την επίδραση της θερμότητας ή/και την παρουσία των τανινών. Από τις αζωτούχες ουσίες το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αμινοξέα, διότι είναι η πηγή αζώτου για τους ζυμομύκητες. Τα κυριότερα αμινοξέα του οίνου είναι η αλανίνη, το ασπαργινικό οξύ, το γλουταμινικό οξύ και η προλίνη (Σουφλερός, 2012).

3.1.8. Βιταμίνες

Στο σταφύλι και γλεύκος υπάρχουν αρκετές βιταμίνες, οι οποίες περνούν και στον οίνο, αφού αυξομειωθούν και συμπληρωθούν από τις ζύμες. Οι κυριότερες βιταμίνες που απαντούν στον οίνο είναι του συμπλέγματος **B** (B_1 , B_2 , B_3 , B_4 , B_5 , B_6 , B_{12}), η μεσοϊνσιτόλη, η βιοτίνη, η βιταμίνη C και η βιταμίνη της διαπερατότητας P (Σουφλερός, 2012).

3.1.9. Ανόργανα συστατικά

Τα ανόργανα συστατικά (ανιόντα και κατιόντα) στον οίνο απαντούν υπό μορφή αλάτων των ανόργανων και οργανικών οξέων. Η περιεκτικότητά τους κυμαίνεται από 2 έως 4 g/L. Τα ανιόντα που απαντούν στον οίνο είναι Cl^- , SO_4^{2-} και PO_4^{2-} . Τα ανιόντα SO_4^{2-} προέρχονται από το σταφύλι (0,1 – 0,4 g/L σε K_2SO_4) και αυξάνονται σημαντικά από την

προσθήκη του θειώδη ανυδρίτη. Η περιεκτικότητα των οίνων σε θειικά άλατα κυμαίνεται από 0,5 – 0,7 g/L σε K₂SO₄, με ανώτερο επιτρεπτό όριο για την Ελλάδα ≤ 1,5 g/L. Τα ανιόντα PO₄²⁻, υπό τη μορφή του φωσφορικού οξέος, είναι από τα πιο σημαντικά, διότι συμμετέχει στους ενδιάμεσους μεταβολισμούς και στις κυριότερες χημικές μεταβολές αυτού. Στον οίνο απαντούν και άλλα ανιόντα όπως Br⁻, F⁻ και I⁻ αλλά σε πολύ μικρές ποσότητες (< 1 mg/L) (Σουφλερός, 2012).

Από τα κατιόντα αυτό που απαντά σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα είναι το K⁺ ως άλας του τρυγικού οξέος (όξινο τρυγικό κάλιο) σε συγκέντρωση 0,1 - 1,8 g/L. Το όξινο τρυγικό κάλιο επηρεάζει σημαντικά τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του οίνου (γεύση όξινη και αλμυρή) καθώς και την διαύγεια του (σχηματισμός κρυσταλλικού ιζήματος). Άλλα κατιόντα που απαντούν στον οίνο είναι το Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺/Fe³⁺ και Cu⁺/Cu²⁺. Τα κατιόντα Fe³⁺ και Cu²⁺ είναι υπεύθυνα για θολώματα (Σουφλερός, 2012).

3.1.10 Το χρώμα του ερυθρού οίνου

Το χρώμα του οίνου εξαρτάται κυρίως από την ποικιλία του σταφυλιού, την γεωγραφική θέση στην οποία καλλιεργείται, την φύση του εδάφους, από τις πρακτικές οινοποίησης, το χρώμα της φιάλης και φυσικά από την ηλικία του.

Το χρώμα των νεαρών ερυθρών οίνων οφείλεται κυρίως στις ανθοκυάνες και λιγότερο στις τανίνες, ενώ στους παλαιωμένους (γηρασμένους) ερυθρούς οίνους στις τανίνες ή σε ενώσεις ανθοκυανών-τανινών, διότι οι καθ' αυτού ανθοκυάνες εξαφανίζονται (αποχρωματίζονται ή δημιουργούν ενώσεις με τις τανίνες). Οι ανθοκυάνες αποχρωματίζονται κατά την μείωση της οξύτητας, από την προσθήκη του θειώδη ανυδρίτη ή από αναγωγή (πολλές φορές αυτά τα φαινόμενα είναι αμφίδρομα). Πολυάριθμες μεταβολές (χημικές ή ενζυματικές, οξειδωτικές ή όχι) προκαλούν καταστροφή των ανθοκυανών. Οι τανίνες υφίστανται μία οξειδωτική μεταβολή παρουσία αέρα, η οποία επιτυγχάνεται παρουσία ιόντων Fe³⁺. Η μεταβολή αυτή προσδίδει ένα χρώμα πορτοκαλί ή κεραμιδί που θυμίζει το χρώμα των παλαιών οίνων. Το χρώμα των παλιών οίνων πορτοκαλί-κεραμιδί οφείλεται στις συμπτυκνωμένες τανίνες. Διάφορες αντιδράσεις συμπύκνωσης των μορίων των φλαβονών οδηγούν στις προανθοκυανιδίνες και στις φλαβονόλες που συνιστούν τις συμπτυκνωμένες τανίνες και στις οποίες οφείλεται το χρώμα των γηρασμένων οίνων (Σουφλερός, 2012).

Τα χρώματα που πιο συχνά απαντούν στους ερυθρούς οίνους είναι τα εξής:

- **Ερυθρό:** π.χ. Monferatto Rosso
- **Μωβ:** είναι το τυπικό χρώμα των νεαρών οίνων
- **Ερυθρό του ρουμπινιού:** αυτό το χρώμα απαντά στους περισσότερους ερυθρούς οίνους, όπως το Brunello di Montalcino, το Chianti κ.α.
- **Ερυθρό του ροδιού:** είναι το τυπικό χρώμα των οίνων που προέρχονται από την ποικιλία Nebbiolo, όπως το Barolo και το Grattinara, αλλά απαντά και σε πολλούς άλλους οίνους
- **Ερυθρός με βιολετί ανταύγειες:** π.χ. το Dolcetto di Dogliani και το Valle d'Aosta Novello

- **Πορτοκαλί:** το χαρακτηριστικό αυτό χρώμα έχουν κυρίως οι οίνοι που έχουν υποστεί μία μακρά παλαίωση (υπερβολική) (εικόνα 3.1., ποτήρι νούμερο 6) (Sicheri, 2008).



Εικόνα 3.1. 1. young cabernet, 2. old cabernet/merlot 3. young merlot 4. young syrah, 5. young pinot noir, 6. old pinot noir (Φωτογραφία NOMACORK®, <http://it.nomacorc.com>).

3.1.11. Αρωματικές ενώσεις του οίνου

Οι αρωματικές ενώσεις του οίνου διαχωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες, σε εκείνες που συνιστούν το άρωμα στους νεαρούς οίνους και σε εκείνες που συνιστούν το «μπουκέτο» στους παλαιωμένους οίνους. Το άρωμα του οίνου καθώς και το μπουκέτο, οφείλονται κυρίως, στις ανώτερες αλκοόλες και τους εστέρες. Θεωρείται όμως σημαντική και η συμβολή άλλων ενώσεων, όπως είναι οι αλδεΐδες, οι κετόνες, τα τερπένια και άλλες.

3.1.11.1. Ανώτερες αλκοόλες

Από τις ανώτερες αλκοόλες οι πιο σημαντικές είναι η φαινυλο-2-αιθανόλη και η τυροσόλη.

Φαινυλο-2-αιθανόλη

Η φαινυλο-2-αιθανόλη συντίθεται κατά την διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης από το πρόδρομο αμινοξύ φαινυλαλανίνη. Η συγκέντρωσή της στους οίνους κυμαίνεται από 20 έως 180 mg/L. Προσδίδει στους οίνους την χαρακτηριστική οσμή του τριαντάφυλλου και γίνεται αισθητή αμέσως η ύπαρξή της στον οίνο διότι γίνεται αντιληπτή σε χαμηλές περιεκτικότητες (50 mg/L). Η σύνθεσή της ευνοείται από την παρουσία οξυγόνου, τις χαμηλές θερμοκρασίες ζύμωσης και από ορισμένες ειδικές τεχνικές ερυθρής οινοποίησης, όπως πχ. η θερμοοινοποίηση (Σουφλερός, 2012). Η φαινυλο-2-αιθανόλη μπορεί να συμβάλλει στην χαρακτηριστική αίσθηση πιπεριού σε οίνους που προέρχονται από ορισμένες ποικιλίες σταφυλιού (Jackson, 2002).

Τυροσόλη

Η τυροσόλη είναι πάντα παρούσα τόσο στον ερυθρό οίνο όσο και στον λευκό, σε συγκέντρωση που κυμαίνεται από 20 – 30 mg/L και σχηματίζεται στους οίνους κατά την διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης από το αμινοξύ τυροσίνη, το οποίο συντίθεται από την ζύμη (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Η τυροσόλη φέρει χαρακτηριστικό άρωμα μελιού και συμμετέχει στη διαμόρφωση του αρώματος του οίνου (Σουφλερός, 2012).

3.1.11.2. Εστέρες

Οι εστέρες σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης (ενζυματική οδός) είτε κατά τη διάρκεια της παλαίωσης του οίνου (χημική οδός). Η περιεκτικότητα των εστέρων στους νεαρούς οίνους είναι μικρότερη σε σχέση με τους παλαιωμένους. Οι παλαιωμένοι οίνοι περιέχουν δυο με τρεις φορές περισσότερους εστέρες. Οι εστέρες με μεγαλύτερο μοριακό βάρος από τον οξικό αιθυλεστέρα φέρουν άρωμα λουλουδιών ή φρούτων και συμμετέχουν στη διαμόρφωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των οίνων (Σουφλερός, 2012). Στον πίνακα 3.4. δίνονται ορισμένοι εστέρες καθώς και η οσμή που μπορούν να προσδώσουν στον οίνο.

Πίνακας 3.4. Εστέρες που απαντούν στον οίνο και η οσμή που προσδίδουν σε αυτόν

Εστέρες	Οσμή
Οξικός αιθυλεστέρας	μήλο, μπανάνα, βατόμουρο, φράουλα
Προπιονικός αιθυλεστέρας	φρουτώδης
Ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας	ανθέων, φρουτώδης, γλυκιά
Βουτυρικός αιθυλεστέρας	ανθέων, μούρο
Γαλακτικός αιθυλεστέρας	Cooked, φρουτώδης
Ισοβαλερικός αιθυλεστέρας	Γλυκιά, χλόης
Οξικός ισοαμυλεστέρας	μπανάνα
Εξανικός αιθυλεστέρας	Fermentation, γλυκιά, φρουτώδης
Οξικός εξυλεστέρας	φρουτώδης ^b
Οκτανικός μεθυλεστέρας	πορτοκάλι ^b
Ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας	φρουτώδης ^b
Οκτανικός αιθυλεστέρας	ανθέων, φρουτώδης
Οξικός-2-φαινυλαιθυλεστέρας	Οίνου, ανθέων
Δεκανικός αιθυλεστέρας	φρουτώδης, σταφυλιού
Λαυρικός αιθυλεστέρας	Λουλουδιών, μπανάνας ^b

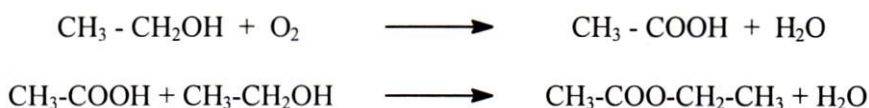
(Qian et al., 2007, ^bYMDB)

Το είδος των ζυμών, η θερμοκρασία της ζύμωσης, το pH, ο αερισμός του γλεύκους, η τεχνική οινοποίησης και πολλοί άλλοι παράγοντες, επιδρούν στο σχηματισμό των ανώτερων εστέρων. Γενικά σε θερμοκρασία 20 °C και pH 3,4 παράγονται οι μεγαλύτερες ποσότητες ανώτερων εστέρων καθώς και ανώτερων αλκοολών (Σουφλερός, 2012). Η παρουσία ορισμένων εστέρων όπως για παράδειγμα ο οξικός αιθυλεστέρας, ο οξικός εξυλεστέρας και ο οκτανικός αιθυλεστέρας, έχουν περιστασιακά θεωρηθεί δείκτες ποιότητας του ερυθρού οίνου (Marais et al., 1979).

Οξικός αιθυλεστέρας

Ο οξικός αιθυλεστέρας σχηματίζεται κατά την αντίδραση μεταξύ του οξικού οξέος και της αιθανόλης. Η συγκέντρωσή του σε χαμηλά επίπεδα (< 50 mg/L) αυξάνει την πολυπλοκότητα του οίνου. Όμως σε επίπεδα άνω των 150 mg/L, προσδίδει δυσάρεστη οσμή, τύπου ακετόνης (Jackson, 2002). Ο οξικός αιθυλεστέρας επίσης σε μεγάλες συγκεντρώσεις καθιστά τους οίνους τραχείς και στυφούς (Σουφλερός, 2012). Ο σχηματισμός του οξικού αιθυλεστέρα δια της χημικής οδού (εστεροποίηση οξικού οξέος και αιθανόλης) που πραγματοποιείται κατά την παλαίωση, είναι αρκετά βραδεία, σε τέτοιο βαθμό, που να θεωρεί-

ται ότι δεν παρεμβαίνει στην σύνθεση του οξικού αιθυλεστέρα και ότι ο σχηματισμός του είναι καθαρά βιολογικό φαινόμενο. Ο οξικός αιθυλεστέρας βιολογικά παράγεται από τις ζύμες και από τα οξικά βακτήρια. Κατά την αλκοολική ζύμωση, παράγεται από τις ζύμες μία ποσότητα οξικού αιθυλεστέρα που κυμαίνεται περίπου στα 50 mg/L. Τα οξικά βακτήρια παράγουν οξικό αιθυλεστέρα, οξειδώνοντας αρχικά την αιθανόλη προς οξικό οξύ και εν συνεχεία ακολουθεί εστεροποίηση αυτού με αιθανόλη, σύμφωνα αντιδράσεις του σχήματος 3.12.



Σχήμα 3.12. Αντιδράσεις σχηματισμού οξικού αιθυλεστέρα

Ο σχηματισμός μίας ποσότητας περίπου 50 mg/L οξικού αιθυλεστέρα από τα οξικά βακτήρια είναι αναπόφευκτη για τους ερυθρούς οίνους, που φυλάσσονται για παλαίωση μέσα σε βαρέλια (Σουφλερός, 2012).

3.1.11.3. Καρβονυλικές ενώσεις

Οι καρβονυλικές ενώσεις που απαντούν στον οίνο και συμβάλλουν στο άρωμά του είναι κυρίως η ακεταλδεΐδη, η ακετάλη, η υδροξυ-μεθυλο-φουρφουράλη, η ακετοΐνη, η 2,3-βουτανεδιόνη καθώς και οι τερπενικές ενώσεις.

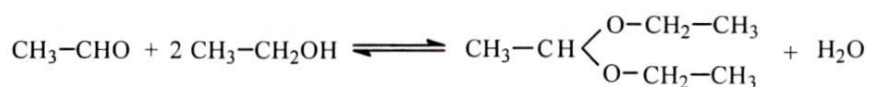
Ακεταλδεΐδη

Η κύρια αλδεΐδη που απαντά στον οίνο είναι η ακεταλδεΐδη. Η ακεταλδεΐδη είναι δευτερεύον προϊόν της αλκοολικής ζύμωσης και παράγεται μετά την αποκαρβοξυλίωση του πυροσταφυλικού οξέος (Σουφλερός, 2012). Μία μικρή ποσότητα ακεταλδεΐδης παράγεται επίσης κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης του οίνου, φαινόμενο που οφείλεται στην μερική οξείδωση της αιθανόλης προς ακεταλδεΐδη. Στους επιτραπέζιους οίνους που έχουν υποστεί πρόσφατη ζύμωση, η ακεταλδεΐδη σε φυσιολογικά επίπεδα κυμαίνεται κάτω από 75 mg/L. Η ακεταλδεΐδη γίνεται αντιληπτή όταν η συγκέντρωση της κυμαίνεται από 100 έως 125 mg/L. Πάνω από αυτό το εύρος συγκέντρωσης, η ακεταλδεΐδη προσδίδει μία υπερβολική οσμή στον οίνο, που περιγράφεται ως μαυρισμένο μήλο, sherry ή και καρυδιού (Zoecklein et al. , 1995).

Η ακεταλδεΐδη που παράγεται από την οξείδωση της αιθανόλης (κατά την διατήρηση, τη μετάγγιση ή την εμφιάλωση) καθιστά τους οίνους γευστικά ανούσιους και επίπεδους (éventés). Όταν η οξείδωση αυτή λάβει χώρα κατά την εμφιάλωση των οίνων, η παραγόμενη ακεταλδεΐδη θεωρείται υπεύθυνη για τη λεγόμενη «ασθένεια της φιάλης», όπου ο οίνος παρουσιάζει τα άνωθεν γευστικά χαρακτηριστικά. Για να αποφευχθεί αυτό το φαινόμενο, γίνεται προσθήκηθειώδη ανυδρίτη στο γλέυκος πριν αρχίσει η αλκοολική ζύμωση, και μία ελαφριά προσθήκηθειώδη ανυδρίτη κατά την εμφιάλωση. Η προσθήκηθειώδη ανυδρίτη δεσμεύει την ακεταλδεΐδη και συνεπώς αποφεύγονται οι δυσάρεστες οσμές.

Ακετάλη

Οι ακετάλες φέρουν οσμή βοτάνων. Η ακετάλη (1,1 διαιθοξυαιθάνιο) έχει οσμή που περιγράφεται ως ευχάριστη και φρουτώδης (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Ο Σουφλερός (2012) αναφέρει ότι η ακετάλη χαρακτηρίζεται από πολύ ισχυρή οσμή αλδεΐδης. Η ακετάλη σχηματίζεται κατά την αντίδραση δύο μορίων αιθανόλης και ενός μορίου ακεταλδεΐδης, σύμφωνα με την κάτωθι αντίδραση.

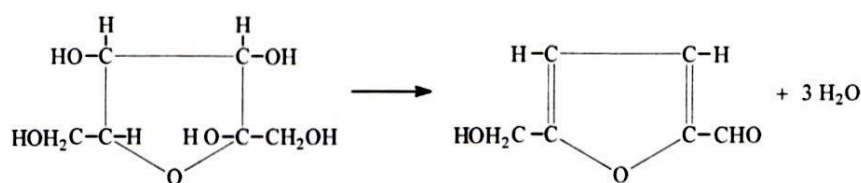


Σχήμα 3.13. Αντίδραση σχηματισμού ακετάλης από ακεταλδεΐδη και αιθανόλη

Ο σχηματισμός της ακετάλης ευνοείται σε χαμηλό pH. Σε pH 2-3 η αντίδραση αυτή ολοκληρώνεται μέσα σε λίγες ώρες, ενώ σε pH 4 η αντίδραση ολοκληρώνεται μετά από αρκετές ημέρες (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Η περιεκτικότητα της ακετάλης κυμαίνεται κάτω από τα 5 mg/L (Σουφλερός, 2012), και μόνο οι οίνοι που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε ακεταλδεΐδη, περιέχουν σημαντική συγκέντρωση ακετάλης (Ribéreau-Gayon et al., 2006).

Υδροξυ-μεθυλο-φουρφουράλη

Η ύπαρξη της υδροξυ-μεθυλο-φουρφουράλης στον οίνο μας υποδηλώνει ότι αυτός προέρχεται από γλεύκος που έχει υποστεί κάποια θερμική επεξεργασία, διότι η υδροξυ-μεθυλο-φουρφουράλη σχηματίζεται από την φρουκτόζη κατά την θέρμανσή της σε όξινο περιβάλλον, σύμφωνα με την αντίδραση του σχήματος 3.14.



Σχήμα 3.14. Αντίδραση σχηματισμού υδροξυ-μεθυλο-φουρφουράλης (Σουφλερός, 2012)

Ακετοΐνη και 2,3-βουτανεδιόλη

Αυτές οι δύο ενώσεις παράγονται κατά την συμπίκνωση πυροσταφυλικού με ακεταλδεΐδη. Αυτή η αντίδραση παράγει ακετογαλακτικό που αργότερα αποκαρβοξυλιώνεται. Η 2,3-βουτανεδιόλη παράγεται εάν η αποκαρβοξυλίωση είναι οξειδωτική, ενώ η ακετοΐνη παράγεται εάν η αποκαρβοξυλίωση δεν είναι οξειδωτική. Η ακετοΐνη μπορεί να αναχθεί και να σχηματίσει 2,3-βουτανοδιόλη (Zamora, 2009). Η ακετοΐνη λόγω της μικρής της συγκέντρωσης στον οίνο, κάνει ανεπαίσθητη την παρουσία της σε αυτόν. Η συγκέντρωση της 2,3-βουτανεδιόλης κυμαίνεται από 0,2 – 0,3 mg/L (Σουφλερός, 2012). Η ακετοΐνη και ιδιαίτερα το διακετύλιο αποδίδουν μια οσμή βουτύρου, που μπορεί να συμβάλει στο άρωμα ενός οίνου (Zamora, 2009).

3.1.11.4. Τερπενικές ενώσεις

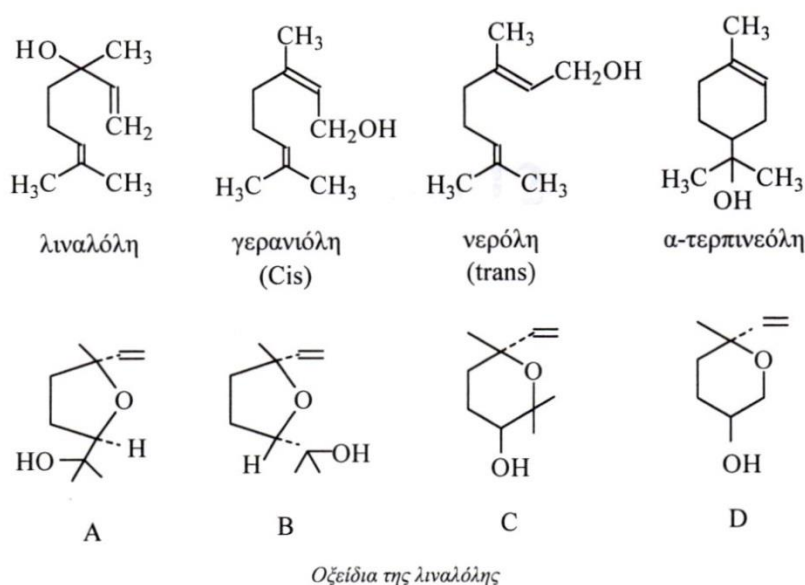
Οι τερπενικές ενώσεις ή τερπένια είναι ενώσεις με 10 άτομα άνθρακα στην δομή τους και απαντούν στην φύση, κυρίως ως συστατικά των αιθέριων ελαίων. Στα τερπένια

οφείλεται και το χαρακτηριστικό πρωτεύον άρωμα ορισμένων ποικιλιών με έντονο άρωμα, όπως πχ. Μοσχάτο και Riesling. Τα κυριότερα τερπένια που απαντούν στα σταφύλια (κυρίως στο φλοιό των ραγών και λιγότερο στην σάρκα) και επομένως και στους οίνους είναι οι τερπενικές αλκοόλες (Σουφλερός, 2012). Ορισμένες από τις μονοτερπενικές αλκοόλες είναι μεταξύ των πιο εύοσμων ενώσεων του οίνου, ιδιαίτερα η λιναλόλη, η νερόλη, η γερανιόλη, η α-τερπινεόλη, η κιτρονελλόλη και η οτριενόλη (Ribéreau-Gayon et al., 2006), των οποίων η δομή δίνεται στο σχήμα 3.15 και 3.16, ενώ η οσμή που προσδίδουν στον πίνακα 3.5. Τα οξείδια της λιναλόλης (A, B, C, D) έχουν ασθενέστερο άρωμα από την λιναλόλη. Η α-τερπινεόλη προέρχεται από την γερανιόλη και την νερόλη, και το άρωμά της είναι ασθενέστερο σε σχέση με την γερανιόλη και την νερόλη (Σουφλερός, 2012).

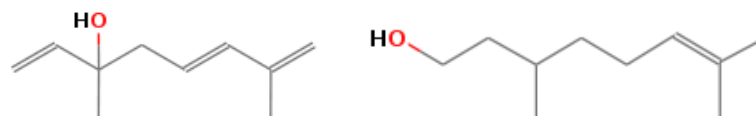
Πίνακας 3.5. Τερπενικές αλκοόλες και η οσμή που προσδίδουν στον οίνο

Ένωση	Οσμή
Λιναλόλη	Τριαντάφυλλου, δαμάσκηνου
Νερόλη	Τριαντάφυλλου, ροδάκινου
Γερανιόλη	Τριαντάφυλλου
Κιτρονελλόλη	Τριαντάφυλλου
Οτριενόλη	Φρουτώδης
α-τερπινεόλη	Πασχαλιάς (λουλούδι), ροδάκινου

(Jacobson, 2006)



Σχήμα 3.15. Δομές μονοτερπενικών αλκοολών και των οξειδίων της λιναλόλης (Σουφλερός, 2012)



Σχήμα 3.16. Δομή οτριενόλης (αριστερά) και κιτρονελλόλης (δεξιά) (NIST)

3.2. Συσκευασία οίνου

3.2.1. Η Γυάλινη φιάλη του οίνου

Η γυάλινη συσκευασία στην σημερινή μορφή της άρχισε να χρησιμοποιείται ως σκεύος συντήρησης του οίνου τον 18^ο αιώνα (Τσακίρης, 1998). Σήμερα υπάρχουν πολυάριθμα σχήματα γυάλινων φιαλών και χρωμάτων. Οι πιο συνηθισμένοι τύποι γυάλινων φιαλών (με βάση το σχήμα τους) είναι η φιάλη βουργουνδίας, Μπορντό, Αλσατίας (Mosel) και Rhone.

Το γυαλί παρασκευάζεται από την τήξη διάφορων οξειδίων και κυρίως της πυριτίδας (SiO_2), (όπου η συνηθέστερη μορφή της είναι η χαλαζιακή άμμος). Από φυσικής άποψης είναι ένα ανόργανο υλικό, στερεό, άμορφο (χωρίς κρυσταλλική δομή), θερμοπλαστικό και ρευστοποιήσιμο σε υψηλές θερμοκρασίες (Σουφλερός, 2012). Σήμερα για την κατασκευή γυάλινων αντικείμενων, αναμιγνύεται σε συγκεκριμένες αναλογίες, χαλαζιακή άμμος (έως και 73%), ανθρακική σόδα, μαρμαρόσκονη, δολομίτης και νεφελοσιενίτης. Όταν αναμειχθούν αυτά τα υλικά δημιουργούν μια μάζα η οποία θερμαίνεται στους 1500 °C, τήκεται, και μετατρέπεται σε ένα «μαλακό», σχεδόν υγρό υλικό (με ιξώδες παρόμοιο με της γλυκόζης). Η ανθρακική σόδα μειώνει τη θερμοκρασία τήξης της άμμου και το ιξώδες του τήγματος ενώ ο δομολίτης ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) και η μαρμαρόσκονη (CaCO_3) ενεργούν ως σταθεροποιητές. Στις πρώτες ύλες προστίθενται και διάφορες ουσίες εξευγενισμού, κυρίως θειούχα και θειικά άλατα, με σκοπό να βελτιώσουν τις συνθήκες τήξης και την απομάκρυνση του αέρα (φυσαλίδες) από το τήγμα. Χωρίς την προσθήκη αυτών των ουσιών, απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες και μεγαλύτερη διάρκεια χρόνου της τήξης του γυαλιού, έως ότου απομακρυνθούν όλες οι φυσαλίδες από αυτό. Για την βελτίωση της αντοχής του γυαλιού προστίθενται αλουμίνα (Al_2O_3) (Μπλούκας, 2004).

Το γυαλί είναι το καλύτερο υλικό συσκευασίας για τη συντήρηση του οίνου καθώς και για την παλαίωση του, διότι είναι:

- είναι χημικά αδρανές
- στεγανό, αδιαπέραστο από μικροοργανισμούς (καθώς και από έντομα και αρθρόποδα)
- παρέχει υψηλή προστασία από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο (αδιαπέραστο)
- δεν προσδίδει οσμές ή γεύση στον οίνο
- διαμορφώνεται εύκολα
- δίνει την δυνατότητα στον καταναλωτή να έχει οπτική επαφή με το περιεχόμενο (διαφανής φιάλη)
- και προστασία από το φως (σκουρόχρωμες φιάλες).

Εκτός από τα παραπάνω πλεονεκτήματα, ο γυάλινος περιέκτης έχει και τα εξής μειονεκτήματα:

- είναι εύθραυστος (επειδή η δομή του γυαλιού είναι άμορφη)
- μικρή αντίσταση στις απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας (θερμικό σοκ)
- έχει μεγάλο βάρος (αύξηση του κόστους μεταφοράς)

- η επιφάνειά του υπόκειται φθορές, οι οποίες μειώνουν την αντοχή του στις γραμμές αυτόματης πλήρωσης του προϊόντος
- η παρουσία θραυσμάτων γυαλιού, εγκυμονεί σοβαρούς κινδύνους για την υγεία του καταναλωτή (Μπλούκας, 2004).

Από χημικής άποψης το γυαλί δεν είναι απόλυτα αδρανές. Είναι αλκαλικό και αντιδρά με τα όξινα συστατικά του οίνου, τα οποία προσβάλλουν ελαφρώς την επιφάνεια του νέου γυαλιού. Η επίδραση του νερού και των οξέων στο πυρίτιο είναι πάρα πολύ μικρή, όμως μπορούν να προσβάλλουν άλλα συστατικά του γυαλιού. Οι αντιδράσεις αυτές είναι ένα είδος ανταλλαγής μεταξύ των ιόντων Na^+ του γυαλιού και των ιόντων H^+ του υγρού. (Σουφλερός, 2012). Οι κυριότερες ενώσεις που μεταφέρονται σε ένα υγρό προϊόν είναι οξείδια του πυριτίου και ιόντα νατρίου, τα οποία όμως δεν ασκούν καμία επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος και δεν είναι τοξικά (Μπλούκας, 2004). Όσον αφορά τα βαρέα μέταλλα, As, Pb, Ba, Cd, Hg, η μετανάστευσή τους είναι εξαιρετικά μικρή (Σουφλερός, 2012).

Ο χρωματισμός των φιαλών ποικίλει και το χρώμα της φιάλης που θα χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από τον οίνο που θα εμφιαλωθεί. Ο χρωματισμός του γυαλιού γίνεται με τη προσθήκη διάφορων οξειδίων. Τα οξείδια που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι :

- FeO (μπλε)
- Fe_2O_3 (κίτρινο)
- υπεροξείδιο τρισθενούς σιδήρου (καφέ)
- διοξείδιο του μαγνησίου (οξείδιο του χρωμίου (απόχρωση πράσινη)
- οξείδιο νικελίου (απόχρωση χρωμίου – νικελίου)
- καθώς και συνδυασμός των παραπάνω

Το χρώμα της γυάλινης φιάλης παίζει σημαντικό ρόλο στην προστασία του οίνου. Έχει αποδειχθεί ότι η γήρανση των λευκών οίνων επέρχεται γρηγορότερα στις άχρωμες φιάλες σε σχέση με τις έγχρωμες. Στις διαφανείς φιάλες ορισμένοι λευκοί οίνοι αποκτούν κατά την παραμονή τους μία ευωδία, ενώ οι αρωματικοί οίνοι χάνουν το φρουτώδες χαρακτηριστικό τους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι στις ανοιχτόχρωμες φιάλες το οξειδοαναγωγικό δυναμικό πέφτει πιο γρήγορα. Ο ίδιος παράγοντας προκαλεί στους λευκούς οίνους θολώματα χαλκού (αναγωγή Cu^{2+} σε Cu^+) (Σουφλερός, 2012).

3.2.1.1. Είδη πωμάτων γυάλινης φιάλης

Ο πωματισμός της φιάλης του οίνου παραδοσιακά γίνεται με φυσικό φελλό. Στις μέρες μας, εκτός του φυσικού φελλού χρησιμοποιούνται και άλλα είδη πωμάτων, όπως γυάλινα πώματα, φελλοί συσσωμάτωσης (κολλημένα τρίμματα φυσικού φελλού), τεχνητοί φελλοί (συνθετικοί), και τα βιδωτά πώματα (πλαστικά ή αλουμινίου).

Ο σωστός πωματισμός, το είδος του πώματος και η ποιότητα του, παίζουν καθοριστικό ρόλο στην διάρκεια ζωής του οίνου όσο και στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του.

Φυσικός φελλός

Ο φυσικός φελλός προέρχεται από τον φλοιό της φελλοφόρου δρυός (βαλανιδιά) της οποίας το επιστημονικό όνομα είναι ***Quercus suber L.***, η οποία φύεται στο δυτικό μέρος της μεσογειακής λεκάνης. Ο φελλός που είναι κατάλληλος να χρησιμοποιηθεί στην οινοποιία, είναι αυτός που προέρχεται μετά την τρίτη συγκομιδή (φελλός αναπαραγωγής, θήλυς). Ο φλοιός ανανεώνεται συνεχώς, αλλά η συγκομιδή του γίνεται κάθε εννέα χρόνια. Η διαδικασία αυτή μπορεί να συνεχιστεί έως και 150 χρόνια (Σουφλερός, 2012). Ο φυσικός φελλός χρησιμοποιείται αυτούσιος, μετά από μία επεξεργασία. Αρχικά ο φλοιός του δένδρου αφήνεται να ξηραθεί στον αέρα και στην συνέχεια βράζεται σε ύδωρ για 60 λεπτά (αποστείρωση για την θανάτωση των σκωλήκων και μυκήτων του φελλού). Αφήνεται για ένα μήνα και γίνεται η διαλογή και η κατασκευή του φελλού (κόψιμο του φλοιού σε λωρίδες, τρύπημα - σχηματοποίηση, διαλογή, μαρκάρισμα και μπιζουτάρισμα) (Τσακίρης, 1998). Ο φελλός πριν χρησιμοποιηθεί για τον πωματισμό του οίνου επεξεργάζεται με ουσίες που προσδίδουν ολισθηρότητα στην επιφάνειά του, όπως παραφίνη, σιλκόνες (λάδια σιλκόνης και ελαστομερή (ρητίνη)) και γαλακτώματα με σκοπό την αποφυγή φθορών της ταπωτικής μηχανής. Ο φυσικός φελλός έχει μικρή πυκνότητα, είναι ελαστικός, αδιαπέρατος και έχει καλή πρόσφυση, ιδιότητες που τον καθιστούν ως το καλύτερο μέσο πωματισμού των φιαλών (Σουφλερός, 2012). Ο φυσικός φελλός είναι ευαίσθητος στις μεταβολές της θερμοκρασίας και την υγρασία. Η θερμότητα τον αφυδατώνει (τον ξηραίνει), ενώ οι χαμηλές θερμοκρασίες τον καθιστούν εύθραυστο. Οι παραπάνω μεταβολές είναι παροδικές, διότι ο φελλός ξαναβρίσκει τις ιδιότητές του, όταν οι συνθήκες ομαλοποιηθούν (Τσακίρης, 1998). Ο φελλός μικροσκοπικά ομοιάζει με κηρήθρα με εξαγωνικές κυψέλες μεγέθους 20-30 μm , όπου οι πλευρές τους αποτελούνται περίπου από 30 κυτταρικές μεμβράνες συνολικού πάχους 1-2 μm . Οι κυψέλες αυτές είναι γεμάτες με λιπαρές ουσίες και αέρια (υπερισχύει το N_2) που καταλαμβάνουν το 89% του όγκου. Κατά το κόψιμο του φελλού σχηματίζονται πολυάριθμες μικροσκοπικές «βεντούζες» που έχουν σαν αποτέλεσμα την τέλεια εφαρμογή στο λαιμό του μπουκαλιού (Τσακίρης, 1998). Ο φελλός όμως εκτός από πλεονεκτήματα έχει και μειονεκτήματα, όπως η έλλειψη στεγανότητας και η γεύση του φελλού. Η έλλειψη στεγανότητας οφείλεται σε: μηχανικά αίτια (τραυματισμός του φελλού από τις ταπωτικές μηχανές), θερμικά αίτια (η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί διαστολή του φελλού), σε αυτού καθ' αυτού αίτια του φελλού (κακής ποιότητας φελλός, υπερβολικά πορώδεις, ξυλώδεις) και στην ανάπτυξη σκωλήκων μέσα στον φελλό. Οι σκωλήκες απαντούν στον φελλό σε περίπτωση που δεν έχει γίνει αποτελεσματική αποστείρωση-αντιπαρασιτική επεξεργασία, με αποτέλεσμα την δημιουργία σηράγγων μέσα στον φελλό και συνεπώς την διαρροή του οίνου. Η γεύση του φελλού οφείλεται σε αποτυχημένη αποστείρωση ή επιμόλυνση του φελλού σε μεταγενέστερο χρόνο από μύκητες του γένους ***Penicillium***, ***Aspergillus*** και ***Streptomyces***. Οι μύκητες αυτοί επιδρούν στις χλωροφαινόλες (αντιπαρασιτικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία του φελλού) σχηματίζοντας ενώσεις (πυραζίνες, χλωροανισόλες) με οσμή μούχλας (Σουφλερός, 2012).

Τα πλεονεκτήματα του φελλού οφείλονται στην ορθή επεξεργασία του και φυσικά στην χημική του σύσταση. Η μέση χημική σύσταση του φελλού είναι η εξής:

- κηρώδεις ουσίες (5%): υπεύθυνες για την αδιαπερατότητα του φελλού

- σουβερίνη (45%): αδιάλυτη ουσία (αποτελείται από οργανικά οξέα C₁₈)
- λιγνίνη (27%): ρυθμιστής της ελαστικότητας - σκληρότητας του φελλού
- κυτταρίνες και πολυσακχαρίτες (12 %): συστατικά των κυτταρικών τοιχωμάτων
- τανίνες (6%): οι κυριότερες είναι η κατεχόλη, η ορνικόλη και το γαλλικό οξύ
- ανόργανα άλατα, νερό, γλυκερίνη (6%)

Φελλός συσσωμάτωσης

Οι φελλοί συσσωμάτωσης παρασκευάζονται από ψήγματα (τρίμματα) τα οποία συγκολλούνται. Η ποιότητά τους εξαρτάται από την ποιότητα του φελλού από τα οποία προέρχονται τα ψήγματα, το είδος της κόλλας, το μέγεθος των ψηγμάτων κλπ.

Φελλός συγκολλημένων ημικυλίνδρων

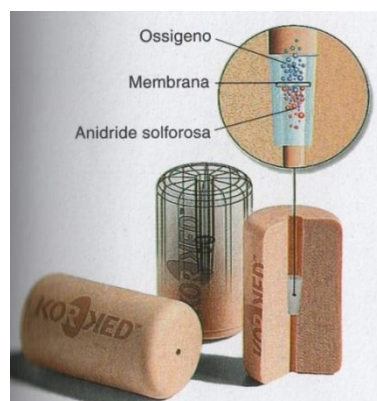
Οι φελλοί αυτοί προέρχονται από δύο συγκολλημένες πλάκες φυσικού φελλού, μικρού πάχους. Η ποιότητα εξαρτάται όπως και στον φυσικό φελλό από την ανάπτυξη των μυκήτων του γένους *Penicillium*, *Aspergillus* και *Streptomyces*, οι οποίοι σχηματίζουν ενώσεις υπεύθυνες για την ανάπτυξη οσμής φελλού στους οίνους (πυραζίνες, χλωροανισόλες) το μέγεθος των πόρων των δυο ημικυλίνδρων κ.α., καθώς και από την ομοιόμορφη ποιότητα μεταξύ αυτών (Σουφλερός, 2012).

Συνθετικοί φελλοί

Οι συνθετικοί φελλοί μπορούν να κατασκευαστούν από μία πληθώρα πολυμερικών υλικών όπως PP, PE, πολυεολεφίνες και άλλα συνθετικά υλικά. Χρησιμοποιούνται ευρέως στην οινοποιία διότι δεν προσδίδουν την χαρακτηριστική οσμή του φελλού (Sicheri, 2008).

Συνθετικός « ενεργός » φελλός (Korked™)

Ο συνθετικός «ενεργός» φελλός, γνωστός Korked™, ο οποίος επιτρέπει την ελεγχόμενη μικρο-οξυγόνωση και φέρει μία μικροποσότητα θειώδη ανυδρίτη (SO₂) χάρις σε μία ειδική μεμβράνη που βρίσκεται στο εσωτερικό μέρος του συνθετικού φελλού.



Εικόνα 3.2. Συνθετικός «ενεργός» φελλός Korked™ (Sicheri, 2008).

Συνθετικός φελλός smart-cork

Ο συνθετικός φελλός smart-cork φέρει ένα μικροτσίπ (RFID) που μπορεί να δώσει πληροφορίες στον καταναλωτή, όπως το όνομα του οίνου, την προέλευσή του και την ημερομηνία εμφιάλωσης και άλλες πολλές πληροφορίες (Sicheri, 2008).



Εικόνα 3.3. Συνθετικός φελλός smart-cork (Φωτογραφίες <http://www.contemporare.it>)

Γυάλινο πώμα

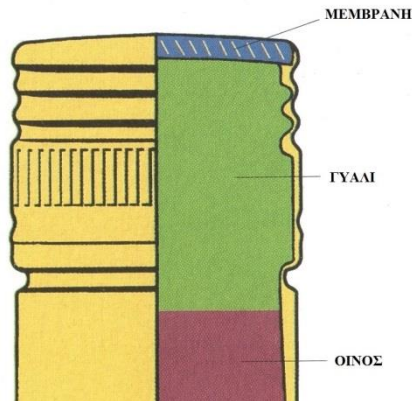
Στο γυάλινο πώμα ενσωματώνεται μία φλάντζα (συνήθως από PP), που εξασφαλίζει το ερμητικό κλείσιμο της φιάλης και διευκολύνει το άνοιγμα. Το γυάλινο πώμα έχει πολλά πλεονεκτήματα, αλλά δεν είναι ιδανικό για οίνους παλαιώσης. Αντίθετα είναι πολύ αποτελεσματικός για οίνους λευκούς και ροζέ καθώς και για ερυθρούς που πρόκειται να καταναλωθούν σύντομα (Sicheri, 2008).



Εικόνα 3.4. Γυάλινο πώμα – φλάντζα από PP

Βιδωτά πώματα αλουμινίου

Τα βιδωτά πώματα αλουμινίου εξασφαλίζουν την ποιότητα του οίνου σε υψηλά επίπεδα (διατήρηση του οίνου ακόμη και για μεγάλα χρονικά διαστήματα 3-5 χρόνια), είναι εύκολα στην χρήση τους και χρησιμοποιούνται συνήθως σε φιάλες μικρής περιεκτικότητας σε οίνο, η οποία συνήθως δεν υπερβαίνει τα 375 ml. Το βιδωτό πώμα είναι κατασκευασμένο από αλουμίνιο το οποίο εξωτερικά είναι βαμμένο και στο εσωτερικό τμήμα του (που έρχεται σε επαφή με τον οίνο) έχει τοποθετηθεί μία μεμβράνη (φλάντζα) πολυμερικού υλικού (υλικό το οποίο είναι απαλό, αδιάβροχο και απρόσβλητο από τον οίνο), η οποία εξασφαλίζει το ερμητικό κλείσιμο. Πλέον τα βιδωτά πώματα φέρουν και ενσωματωμένο επιστόμιο (Σουφλερός, 2012).



Εικόνα 3.5. Βιδωτό πώμα αλουμινίου (Sicheri, 2008).

3.2.1.2. Επιστόμιο (Καψύλλιο)

Η χρήση του επιστομίου είναι αναγκαία για την διαφύλαξη της ποιότητας του οίνου στο πέρασμα του χρόνου, διότι προσφέρει μία προστασία στο πώμα έναντι των μηχανικών φθορών και μία πραγματική απομόνωση από εξωτερικούς παράγοντες (σκόνη, μύκητες κλπ). Εκτός από προστασία που παρέχει στον οίνο, καθιστά την φιάλη ελκυστική στον καταναλωτή, προσφέρει εγγύηση για την προέλευση και την αυθεντικότητα του προϊόντος, αλλά και ως μάρτυρας «για το απαραβίαστο». Τα επιστόμια κατασκευάζονται από πλαστικό, αλουμίνιο και κασσίτερο ή με συνδυασμούς στοιβάδων όπως Alu-PE (Σουφλερός, 2012).

3.3. Bag-in-box

Η πιο σημαντική αλλαγή στην συσκευασία του οίνου (και ιδιαίτερα του λευκού οίνου) προέκυψε από την ανάπτυξη της συσκευασίας Bag-in-box, μίας εύκαμπτης, πτυσσόμενης και πλήρως σφραγισμένης σακούλας (ασκός), αποτελούμενης από ένα ή περισσότερα φύλλα συνθετικών μεμβρανών, το σωληνοειδές στόμιο (κάνουλα) διαμέσου του οποίου γεμίζεται και διανέμεται το περιεχόμενο και ενός άκαμπτου εξωτερικού κυτίου από χαρτόνι. Η ιδέα του bag-in-box εμφανίστηκε στις Ηνωμένες πολιτείες στα τέλη της δεκαετίας του 1950, και εισήχθη στην γαλακτοβιομηχανία με την μορφή σακούλας μία χρήσης για χύμα γάλα το 1957. Η πρώτη συσκευασία bag-in-box για οίνο εμφανίστηκε στην δεκαετία του 1970 στην Μελβούρνη της Αυστραλίας, η οποία περιείχε μία σακούλα από PA-LDPE (λαμιναρισμένο) με μια εξωτερική επικάλυψη από PVdC, τοποθετημένη μέσα σε ένα χαρτοκυτίο (Robertson, 2013). Η συσκευασία BIB δημιουργήθηκε για επιτραπέζιους οίνους, για την αύξηση του χρόνου ζωής του οίνου μετά το άνοιγμα της συσκευασίας, και κυρίως για την μείωση του κόστους της συσκευασίας. Η διάρκεια της ζωής του οίνου αυξάνεται, διότι κατά την εκροή του οίνου ο ασκός συρρικνώνεται (δημιουργία κενού) και δεν επιτρέπει την μεγάλη είσοδο του οξυγόνου όπως θα γινόταν σε μία συσκευασία από δύσκαμπτο υλικό (Μπλούκας, 2004). Ο χρόνος ασφαλούς διατήρησης του οίνου φτάνει τον ένα χρόνο όταν η συσκευασία είναι ακέραια και μέχρι τους 2 μήνες μετά το άνοιγμά της (Τσακίρης, 1998). Η χρήση της συσκευασίας BIB σε πολλές περιπτώσεις έχει αντικαταστήσει τους δύσκαμπτους περιέκτες, επειδή παρουσιάζει συγκριτικά πλεονεκτήματα

όπως η μείωση του βάρους, το πολύ χαμηλότερο κόστος συσκευασίας και τη δυνατότητα κατασκευής σε ποικιλία μεγεθών (Μπλούκας, 2004).

Η συσκευασία BIB σήμερα διατίθεται σε χωρητικότητα των 3, 5, 10 και 20 L και αποτελείται από τρία κύρια μέρη, τον ασκό την πλαστική κάνουλα εκροή και το δοχείο στήριξη (χαρτοκυτίο).

3.3.1. Το δοχείο στήριξης

Το δοχείο στήριξης κατασκευάζεται συνήθως από χαρτόνι και χρησιμεύει στην προστασία του ασκού κατά την μεταφορά και την αποθήκευση, στην αποφυγή της κατάρρευσης της συσκευασίας, διευκολύνει, την μεταφορά, προστατεύει τον ασκό από την επίδραση του ηλιακού φωτός, παρέχει τις απαιτούμενες από την νομοθεσία πληροφορίες στον καταναλωτή (barcode, είδος οίνου κλπ) και καθιστά ελκυστικό προϊόν για την αγορά του.

3.3.2. Ο Ασκός ή Σακούλα

Ο πλαστικός ασκός κατασκευάζεται από πολύφυλλες μεμβράνες οι οποίες εξασφαλίζουν στεγανότητα στη διείσδυση του οξυγόνου και του φωτός. Ο ασκός μπορεί να κατασκευαστεί από πληθώρα πολυμερικών υλικών και σε διάφορους συνδυασμούς αυτών. Τα πιο συνήθη υλικά που χρησιμοποιούνται είναι LDPE, LLDPE και nylon με EVOH (στρώματα φραγμού οξυγόνου), EVA και mPET (μεταλλοποιημένο PET, ενισχύει τον φραγμό οξυγόνου και προστατεύει το περιεχόμενο από το φως). Η πιο συνήθης μορφή δομή των BIBs για οίνους αποτελείται από δύο ιστούς (σακούλες). Ο εξωτερικός ιστός αποτελείται από LDPE λαμιναρισμένο με mPET και ο εσωτερικός ιστός από LDPE (Bathe, 1997).

Ανεξάρτητα από τα πρότυπα αποδοχής των καταναλωτών, η διάρκεια του χρόνου ζωής του οίνου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα εξής:

1. το ρυθμό διαπερατότητας του O₂, ο οποίος με την σειρά του εξαρτάται από την σύνθεση του film, την παρουσία αέρα μεταξύ των πολυστρωματικών υλικών στην περίπτωση όπου ο ασκός αποτελείται από δύο ή περισσότερους ιστούς και από τον τύπο της βαλβίδας (κάνουλας)
2. την θερμοκρασία αποθήκευσης
3. την σχετική υγρασία
4. από την σύσταση του οίνου, συμπεριλαμβανόμενου του τύπου του οίνου (λευκός, ροζέ ή ερυθρός), το επίπεδο των αντιοξειδωτικών (SO₂ και ασκορβικό οξύ) και την περιεκτικότητα του οίνου σε διαλυμένο οξυγόνο κατά την στιγμή της πλήρωσης.
5. το μέγεθος του ασκού και το εμβαδό επιφάνειάς του
6. φθορά-καταστροφή του film ως αποτέλεσμα μεταφοράς και χειρισμού
7. και τον βαθμό χρήσης

Οξυγόνο κατά την πλήρωση

Εκτός από την φυσική περιεκτικότητα του οίνου σε οξυγόνο, κάποιος επιπρόσθετος αέρας συνήθως παγιδεύεται στον ασκό καθώς αυτός γεμίζεται. Έτσι ένας ασκός 4 λίτρων μπορεί να περιέχει 4-6 ml O₂ μετά την πλήρωσή του με οίνο (Roberston, 2013). Κατά την κατασκευή του ασκού που αποτελείται από δύο ή περισσότερα ξεχωριστά υλικά (από δύο σακούλες), μεταξύ των δύο υλικών μπορεί να εγκλωβισθεί αέρας (O₂), ο όγκος του οποίου μπορεί να ανέλθει έως και 60 με 70 ml (συνήθως 20-30 ml) (Roberston, 2010).

Διαπερατότητα οξυγόνου

Η διαπερατότητα του οξυγόνου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη σύνθεση των μεμβρανών από τις οποίες αποτελείται ο ασκός και από την βαλβίδα (κάνουλα). Η διάρκεια ζωής του προϊόντος εξαρτάται από την διαπερατότητα του οξυγόνου. Στα film που χρησιμοποιούνται σήμερα η διαπερατότητα του οξυγόνου είναι μικρότερη από 1.0 ml m⁻² atm⁻¹ day⁻¹ και σε ορισμένους συνδυασμούς μεμβρανών η διαπερατότητα μπορεί να είναι ακόμη μικρότερη (0.02 ml m⁻² atm⁻¹ day⁻¹).

Ο Anon (2004) χρησιμοποιώντας μία πηκτή (gel) που έφερε χρωστική ευαίσθητη στο O₂ την τοποθέτησε στις ραφές θερμοσυγκόλλησης και παρατήρησε ότι υπάρχει μεγαλύτερη διαπερατότητα οξυγόνου στις ραφές θερμοσυγκόλλησης απ' ότι από το φύλλο της σακούλας (film) (Roberston, 2010).

Απώλεια θειώδη ανυδρίτη (SO₂)

Το συνολικό ποσοστό απώλειας του SO₂ δεν είναι σταθερό στους οίνους BIBs. Η μεγάλη διαφορά εμφανίζεται στην αρχική φάση, λόγω της διακύμανσης της αρχικής περιεκτικότητας του O₂ στην συσκευασία. Μετέπειτα, η απώλεια του SO₂ σε ένα ακέραιο ασκό των 4 λίτρων στους 20 °C λαμβάνει σταθερό ρυθμό που ανέρχεται σε 0.15-0.20 mg L⁻¹ day⁻¹, ενώ δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ ερυθρών και λευκών οίνων. Όπως και σε άλλες μορφές συσκευασίας, όταν η περιεκτικότητα του λευκού οίνου σε ελεύθερο θειώδες πέσει κάτω από τα 10 mg/L, ο οίνος δείχνει αυξημένη οξείδωση και έχει φτάσει ουσιαστικά στο τέλος της διάρκειας της ζωής του. Η διάρκεια ζωής του ερυθρού οίνου μπορεί να θεωρηθεί αποδεκτή ακόμη και σε μηδενική περιεκτικότητα αυτού σε ελεύθερο θειώδες (Roberston, 2010).

Απώλεια CO₂

Η απώλεια του CO₂ είναι σημαντική αλλά όχι τόσο κρίσιμη όσο η απώλεια του SO₂. Το διαλυμένο CO₂ επηρεάζει την οργανοληπτική ισορροπία του οίνου, καθώς αυξάνει την αντίληψη της φρεσκάδας και ενισχύει το φρουτώδες στους νεαρούς οίνους. Συνεπώς η απώλειά του μπορεί να μειώσει την ποιότητα και την αποδοχή του οίνου. Συνήθως οι οίνοι BIB συσκευάζονται με μια ελαφρώς αυξημένη περιεκτικότητα σε CO₂ μέχρι και 1,1 g/L (Roberston, 2010).

Η επίδραση της μεταφοράς των BIBs

Η κάμψη των σακουλών κατά τη μεταφορά και τη διανομή μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη εισροή οξυγόνου και σε ακραίες περιπτώσεις σε διαρροή οίνου. Οι Sundell et al. (1992) διαπίστωσαν ότι στους νέους άθικτους ασκούς BIB με mPet (μεταλλοποιημένο PET) η διάρκεια ζωής των οίνων ήταν μεγαλύτερη από την θεωρητική (130-450 ημέρες), ενώ σε περιπτώσεις φθαρμένων ασκών (κατά τη μεταφορά) η διάρκεια ζωής κυμάνθηκε από 30 έως 130 ημέρες. Οι Doyon et al. (2005) διαπίστωσαν ότι στους ασκούς που στην δομή τους έφεραν mPET, η καταστροφή-φθορά που προκλήθηκε κατά την μεταφορά σημειώθηκε κυρίως στις άκρες γύρω από τη κάνουλα. Ο ρυθμός διαπερατότητας του οξυγόνου κυμαινόταν από $0.5 - 1.0 \text{ ml m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ μετά την μεταφορά των ασκών σε απόσταση μεταξύ 414 και 809 km, δίνοντας διάρκεια ζωής από 3 έως 8 μήνες.

3.3.3. Η Βαλβίδα ή Κάνουλα

Οι κάνουλες που χρησιμοποιούνται στα BIBs συνήθως είναι πολυσύνθετοι και κατασκευάζονται από μία πληθώρα υλικών όπως PP (πολυπροπυλένιο), LDPE (πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας) και από θερμοπλαστική ρητίνη ελαστομερούς (TPE, thermoplastic elastomer resin) (Roberston, 2010). Το 60% του συνολικού όγκου του O_2 που περιέχεται μέσα στη συσκευασία Bag-in-box εισέρχεται διαμέσου της κάνουλας (Roberston, 2013). Ο ρυθμός διαπερατότητας του O_2 στα διάφορα συστήματα κάνουλας κυμαίνεται από $0.04\text{-}0.2 \text{ ml tap}^{-1} \text{ day}^{-1}$. Ορισμένοι ασκοί σφραγίζονται με μία μεμβράνη φραγμού στο εξάρτημα της κάνουλας και πριν από την διάτρηση της πρώτης χρήσης, ο ρυθμός διαπερατότητας του οξυγόνου ανέρχεται σε $0.01 \text{ ml tap}^{-1} \text{ day}^{-1}$ (Roberston, 2010).

3.4. Συσκευασία οίνου και νέες τάσεις

Κατά καιρούς έχουν χρησιμοποιηθεί διάφοροι τύποι συσκευασιών για την συντήρηση και την διανομή των οίνων. Εκτός από την σημερινή μορφή της γυάλινης φιάλης, παλαιότερα οι γυάλινοι περιέκτες ήταν εύθραυστοι και γι' αυτό περιείχαν ένα υλικό που τους προστάτευε (πλαστικό ή ψάθινο, εικόνα 3.6). Πλέον χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι συσκευασιών όπως ή φιάλη PET, η συσκευασία Tetra-pack, κουτάκι αλουμινίου (όπως στην μπύρα), διαφανές ποτήρι από PET πωματισμένο με φύλλο από αλουμίνιο και η συσκευασία τύπου doypack.



Εικόνα 3.6. Νταμιτζάνα (<http://culture.samos.gr>) Chianti classico (<https://grandvinimports.com>)



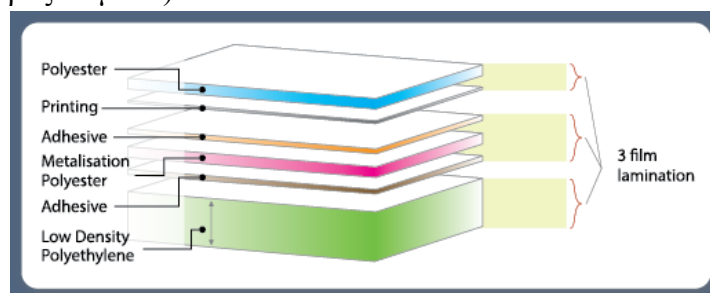
Εικόνα 3.7. Οίνος σε κουτάκι αλουμινίου (<http://gearculture.com>) και σε ποτήρι από PET (<http://glassofwine.co.za/>).

Η φιάλη από PET έχει έρθει στο προσκήνιο τα τελευταία χρόνια. Είναι μία συσκευασία ελαφριά, εύχρηστη και άθραυστη και είναι χωρητικότητας συνήθως 1 και 1,5 L. Η χρήση της περιορίζεται για οίνους που πρόκειται να καταναλωθούν σύντομα.

Η συσκευασία Tetra-pack αποτελείται συνήθως από τέσσερα διαφορετικά υλικά. Σύμφωνα με τις προδιαγραφές των κατασκευαστών ο οίνος μπορεί να διατηρηθεί έως και 6 μήνες μετά την εμφιάλωσή του, εφ' όσον δεν ανοιχθεί η συσκευασία και στους δύο μήνες μετά το άνοιγμα της συσκευασίας. Η συσκευασία συνήθως είναι χωρητικότητας ενός λίτρου (Μπλούκας, 2004).

Η Pouch Tap (της εταιρείας aegeas) είναι μία συσκευασία τύπου doypack με κάπουλα χωρητικότητας 1 έως 3 λίτρα. Η δομή του υλικού καθώς και τα τεχνικά χαρακτηριστικά διασφαλίζουν την ποιότητα του περιεχομένου, ενώ η πρωτοποριακή σχεδίασή του το καθιστά μία από τις πιο εύχρηστες συσκευασίες. Υπάρχει η δυνατότητα εκτύπωσης υψηλής ποιότητας, η οποία ενισχύει ακόμη περισσότερο την εικόνα του προϊόντος. Το Pouch Tap κατασκευάζεται από πολυστρωματικό λαμιναρισμένο υλικό. Η δομή του υλικού προσαρμόζεται ανάλογα με τις απαιτήσεις του περιεχομένου, ώστε να διασφαλίζει την ποιότητά του. Οι βασικές δομές του πολυστρωματικού υλικού είναι οι εξής:

Δομή (από έξω προς τα μέσα): PET/PETMET/LDPE



Εικόνα 3.8. Δομή Pouch Tap (aegeas, <http://www.aegeasflexo.gr>)

PET: Πολυεστέρας Διαφανής με δυνατότητα εσωτερικής εκτύπωσης

PETMET: Πολυεστέρας μεταλοποιημένος

LDPE: Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (aegeas, <http://www.aegeasflexo.gr>)



Εικόνα 3.9. Συσκευασία οίνου τύπου doypack (Pouch Tap, aegaeas)

3.5. Η Αλληλεπίδραση της συσκευασίας με το τρόφιμο

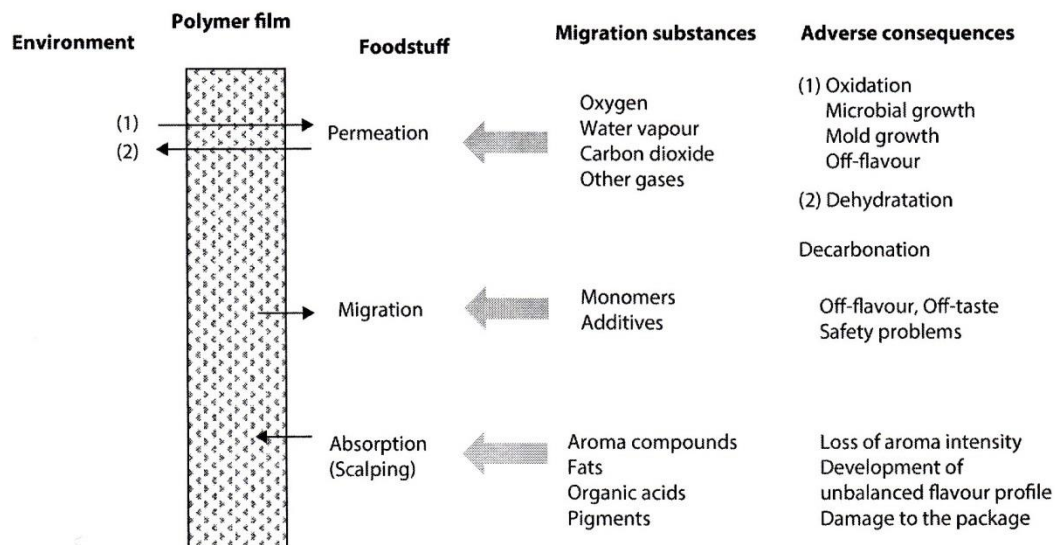
Η συσκευασία των τροφίμων αποτελεί σημαντικό στοιχείο για την ανάπτυξη ενός επιτυχημένου καταναλωτικού προϊόντος.

Μία αποτελεσματική συσκευασία πρέπει να αποτρέπει την αλλοίωση και να έχει επαρκείς ιδιότητες φραγμού στο οξυγόνο, στη θερμοκρασία, στο φως και στους υδρατμούς, ώστε να επιβραδύνει την υποβάθμιση της ποιότητας των συσκευασμένων τροφίμων. Επίσης πρέπει να προστατεύει το τρόφιμο από την μικροβιακή επιμόλυνση, να μην αλληλεπιδρά με το τρόφιμο και να διατηρεί την αρχική αισθητική ποιότητα του τροφίμου χωρίς να προσδίδει σε αυτό δυσάρεστες οσμές (Singh et al., 2005).

Η ικανότητα του κάθε υλικού συσκευασίας να παρεμποδίζει ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις του συσκευασμένου τροφίμου με το περιβάλλον και ταυτόχρονα το ίδιο να μην αλληλεπιδρά με το τρόφιμο είναι οι πιο σημαντικές προϋποθέσεις που θα πρέπει να ληφθούν υπόψη, για την ορθή επιλογή του υλικού συσκευασίας.

Οι διαδικασίες μεταφοράς μάζας (μεταφορά αερίων, ατμών, νερού ή άλλων ενώσεων χαμηλού Μ.Β., σχήμα 3.17) στα συστήματα συσκευασίας αναφέρονται συνήθως ως διαπερατότητα, μετανάστευση και απορρόφηση. Οι αλληλεπιδράσεις τροφίμου - συσκευασίας είναι οι κάτωθι:

1. από το τρόφιμο μέσω της συσκευασίας στο περιβάλλον (egress permeation)
2. από το περιβάλλον μέσω της συσκευασίας στο τρόφιμο (ingress permeation)
3. από το τρόφιμο στη συσκευασία (scalping)
4. από τη συσκευασία στο τρόφιμο (migration, μετανάστευση) (Αρβανιτογιάννης και Μποσνέα, 2001 ; Cirillo et al., 2015).



Σχήμα 3.17. Οι αλληλεπιδράσεις τροφίμου – συσκευασίας (Cirillo et al., 2015)

3.5.1. Διαπερατότητα (egress and ingress permeation)

Αυτού του είδους οι αλληλεπιδράσεις γίνονται συνήθως εύκολα αντιληπτές, αφού συνοδεύονται από σαφείς μεταβολές στις οργανοληπτικές ιδιότητες του τροφίμου, π.χ. η ταγγή γεύση μίας λιπαρής ύλης, η αλλοίωση ενός αφυδατωμένου τροφίμου ή η απώλεια CO₂ από ένα αεριούχο, όταν ο περιέκτης χαρακτηρίζεται από υψηλή διαπερατότητα στο οξυγόνο, στην υγρασία και στο CO₂.

Ανεπιθύμητα αποτελέσματα είναι η διεσόδωση O₂ και υδρατμών, η επίδραση του φωτός και η διεσόδωση ανεπιθύμητων ή τοξικών ουσιών (ingress permeation).

3.5.2. Μετανάστευση (migration)

Ο όρος μετανάστευση χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη μεταφορά ενώσεων από τον περιέκτη στο τρόφιμο. Οι ενώσεις αυτές μερικές φορές είναι τοξικές ή μπορούν να επηρεάσουν τις οργανοληπτικές ιδιότητες του συσκευασμένου τροφίμου.

Η αδράνεια της συσκευασίας, σε σχέση με τη μετανάστευση ενώσεων χαμηλού Μ.Β. από τη συσκευασία στο τρόφιμο, είναι υψίστης σημασίας (Kontominas, 2010).

Ανάλογα με την φύση του τροφίμου, διακρίνουμε τέσσερις τύπους μετανάστευσης οι οποίοι είναι οι κάτωθι:

1. Εκρόφιση, εξάτμιση της ένωσης και προσρόφιση από το τρόφιμο. Οι πτητικές ενώσεις είναι δυνατόν να μεταφερθούν στο τρόφιμο που είναι σε στερεά κατάσταση μόνο από την επιφάνεια του περιέκτη.
2. Το τρόφιμο είναι υγρό και η ουσία διαχέεται σε αυτό λόγω:
 - α. της διαλυτότητάς της
 - β. της ανατάραξης (μεταφορά, δονήσεις)

Σε αυτή την περίπτωση ο ρυθμός μετανάστευσης εξαρτάται κυρίως από τον ρυθμό διάχυσης στο πολυμερές.

3. Αποτελεί παρόμοια περίπτωση με τον τύπο 2, με τη μόνη διαφορά ότι εδώ συμβαίνει διείδυση του τροφίμου στο υλικό του περιέκτη και συμπαρασύρει τις υποψήφιες προς μετανάστευση ενώσεις.
4. Το τρόφιμο είναι υγρό με συσσώρευση της ένωσης στη διεπιφάνεια. Η ουσία που μεταναστεύει είναι ελάχιστα ή καθόλου διαλυτή στο τρόφιμο. Η μεταναστεύουσα ένωση συσσωρεύεται στην διεπιφάνεια τροφίμου / περιέκτη (Αρβανιτογιάννης και Μποσνέα, 2001).

3.5.2.1. Μηχανισμός μετανάστευσης

Ο μηχανισμός μετανάστευσης ερμηνεύεται είτε με τη θεωρία της διάχυσης είτε μέσω της διαδικασίας της προσρόφησης (Arvanitoyannis and Kotsanopoulos, 2013).

Ως διάχυση ορίζεται η μεταφορά μάζας (από την περιοχή υψηλής συγκέντρωσης σε περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης) που προκύπτει από τις αυθόρμητες φυσικές μοριακές κινήσεις, που λαμβάνουν χώρα χωρίς την επίρεια ή άσκηση εξωτερικών δυνάμεων, ωστόσο να επιτευχθεί μία μορφή ισορροπίας.

Για την ορθότερη ερμηνεία του όρου διάχυση στο συστήματα τροφίμων / συσκευασιών, θα ήταν ότι η διάχυση πραγματοποιείται από περιοχές υψηλού χημικού δυναμικού σε περιοχές χαμηλού δυναμικού μέχρι την επίτευξη ενός συνολικού σταθερού χημικού δυναμικού (Αρβανιτογιάννης και Μποσνέα, 2001).

Ο ρυθμός διάχυσης εκφράζεται μαθηματικά με τη ακόλουθη εξίσωση γνωστή ως δεύτερος νόμος του Fick:

$$\partial C_p / \partial t = D (\partial^2 C_p / \partial x^2)$$

C_p (mg/g): η συγκέντρωση της μεταναστεύουσας ένωσης στο πολυμερικό υλικό

D (cm²/s): ο συντελεστής διάχυσης

t (s): ο χρόνος στον οποίο λαμβάνει χώρα η διάχυση

x (cm): η απόσταση μεταξύ συσκευασίας και τροφίμου (Arvanitoyannis and Kotsanopoulos, 2013).

Η προσρόφηση είναι ένας άλλος τύπος προσκόλλησης που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια ενός στερεού ή υγρού τροφίμου, που βρίσκεται σε επαφή με ένα άλλο μέσο με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων αρχικά στην διεπιφάνεια. Ο αριθμός των μορίων που προσροφούνται στην επιφάνεια σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία δίνεται από την εξίσωση Freundlich:

$$x/m = K_p \cdot 1/n$$

όπου x = η μάζα που προσροφάται από m γραμμάρια προσροφητικού υλικού σε πίεση P , ενώ K_p και n είναι σταθερές (Αρβανιτογιάννης και Μποσνέα, 2001).

3.5.2.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την μετανάστευση

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την μετανάστευση είναι οι εξής:

1. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες της μεταναστεύουσας ένωσης (μεταφερόμενης)

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες της μεταναστεύουσας ένωσης που επηρεάζουν την μεταφορά της είναι το M.B., η συγκέντρωσή της στο πολυμερές, η πολικότητά της, το σημείο ζέσεως και η διαλυτότητά της στο τρόφιμο, η δομή του μορίου και η χημική συγγένεια του πρόσθετου με το πολυμερές. Ενώσεις με M.B. <250 – 300, μπορούν να αποβληθούν αυτόματα από την επιφάνεια του περιέκτη και κατά αυτόν τον τρόπο να επιμολύνουν ακόμη και ξηρά τρόφιμα. Γενικά όσο αυξάνεται το M.B. του πρόσθετου ελαττώνεται η μεταφορά του. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του προσθέτου στο πολυμερικό υλικό τόσο μεγαλύτερη είναι και η μεταφορά στο μέσο επαφής. Οι πρόσθετες ενώσεις με ευθύγραμμη ανθρακική αλυσίδα (ευθύγραμμο μόριο) διαχέονται ταχύτερα στα πολυμερή απ' ό,τι τα σφαιρικά, που καταλαμβάνουν αντίστοιχο όγκο στο χώρο. Η παρουσία πλευρικών αλυσίδων στα μόρια των πρόσθετων περιορίζει σημαντικά το ρυθμό διάχυσης (Αρβανιτογιάννης και Μποσνέα, 2001 * Μπαδέκα, 2012). Όταν το πρόσθετο είναι συμβατό με το πολυμερές (δηλαδή υπάρχει χημική συγγένεια με το πολυμερές) τότε η μετανάστευσή του από το πολυμερές στο συσκευασμένο τρόφιμο είναι πιο δύσκολη (Μπαδέκα, 2012).

2. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του πολυμερικού υλικού

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του πολυμερικού υλικού που επηρεάζουν την μεταφορά του πρόσθετου είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), η κρυσταλλικότητα, η πυκνότητα και το μοριακό βάρος του πολυμερικού υλικού. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) του πολυμερούς τόσο μικρότερη θα είναι η μετανάστευση των προσθέτων, ενώ όσο αυξάνεται η πυκνότητα του πολυμερικού υλικού (συνεπώς και η κρυσταλλικότητά του) τόσο ελαττώνεται το ποσοστό μεταφοράς. Η αύξηση του M.B. του πολυμερούς ελαττώνει την μεταφορά του πρόσθετου (Μπαδέκα, 2012).

3. Η φύση του τροφίμου

Η μετανάστευση του πρόσθετου εξαρτάται και από την φύση του τροφίμου, δηλαδή εάν είναι υγρό ή στερεό, αλκαλικό ή όξινο, λιπαρό ή υδατικό κτλ. Γενικά η μετανάστευση είναι μικρότερη στα στερεά τρόφιμα απ' ό,τι στα υγρά (Μπαδέκα, 2012). Τα τρόφιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά παρουσιάζουν υψηλότερα επίπεδα μετανάστευσης (Arvanitoyannis and Kotsanopoulos, 2013).

4. Η διαδικασία παρασκευής του πολυμερικού υλικού

Η μεταφορά του πρόσθετου επηρεάζεται σημαντικά από τον τρόπο παρασκευής του πολυμερικού υλικού. Η μετανάστευση των πρόσθετων είναι μεγαλύτερη στα πολυμερικά υλικά που παρασκευάστηκαν με συμπίεση (compression) και εξώθηση (extrusion) σε σχέση με τα πολυμερικά υλικά που υλοποιήθηκαν με την τεχνική της έγχυσης (injection) και της έμφυσης (blow molding). Επίσης το πάχος του πολυμερικού υλικού και η μορφή της επιφάνειά της (λεία ή τραχεία) επηρεάζουν την μεταφορά των πρόσθετων (Μπαδέκα, 2012).

5. Ο τύπος της επαφής και ο χρόνος της επαφής

Υπάρχουν πολλές μελέτες που υποδεικνύουν ότι η έκταση της μετανάστευσης συνδέεται ειδικά με τον τύπο επαφής του τροφίμου με τη συσκευασία (άμεση και έμμεση επαφή). Συγκεκριμένα, υποστηρίζεται όλο και περισσότερο, ότι η έκταση της μετανάστευσης αυξάνεται σημαντικά όταν εφαρμόζεται άμεση επαφή με τα τρόφιμα (Arvanitoyannis and Kotsanopoulos, 2013).

Η συγκέντρωση μίας ένωσης που μεταναστεύει είναι ευθέως ανάλογη με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου επαφής (Αρβανιτογιάννης και Στρατάκος, 2011).

6. Η θερμοκρασία

Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και η κινητικότητα των προσθέτων μέσα στο υλικό, με αποτέλεσμα να μεταφέρονται με μεγαλύτερη ευκολία στο συσκευασμένο τρόφιμο (Arvanitoyannis and Kotsanopoulos, 2013).

3.5.2.3. Είδος μετανάστευσης σύμφωνα με τη φύση του τροφίμου

Η μετανάστευση μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε τρεις διαφορετικούς τύπους ανάλογα με τα εξετασθέντα συστήματα τροφίμων:

- i. μη μεταναστευτικό σύστημα
- ii. πτητικό σύστημα
- iii. και σύστημα έκπλυσης

Στο μη μεταναστευτικό σύστημα, υπάρχει μηδαμινή μετανάστευση όσον αφορά τα πολυμερή με υψηλό μοριακό βάρος, μικρό αριθμό ανόργανων ουσιών ή χρωστικών ουσιών.

Στο πτητικό σύστημα, παρόλο που η μετανάστευση μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς επαφή μεταξύ της συσκευασίας και του τροφίμου, μπορεί να επηρεαστεί και από την επαφή. Αυτός ο τύπος μετανάστευσης παρατηρείται στα ξηρά στερεά τρόφιμα με χαμηλό δυναμικό άμεσης επαφής με το υλικό συσκευασίας. Υπό αυτές τις συνθήκες, οι πτητικές ουσίες μεταναστεύουν μετά από τρία στάδια: διάχυση ή εξάτμιση των μεταναστών, εκρόφηση και προσρόφηση στο προϊόν.

Στο σύστημα έκπλυσης είναι απαραίτητη η επαφή μεταξύ του τροφίμου και της συσκευασίας. Αυτού του είδους η μετανάστευση πραγματοποιείται σε τρία στάδια: διάχυση της ένωσης (μετανάστευσης), διάλυση και διασπορά ή διάχυση μέσα στο τρόφιμο. Το σύστημα που συνηθέστερα σχετίζεται με αυτό τον τύπο μετανάστευσης, είναι η μετανάστευση από τις πλαστικές συσκευασίες σε υγρά τρόφιμα ή στερεά τρόφιμα με υψηλή υγρασία, που έρχονται σε άμεση επαφή με το υλικό συσκευασίας (Arvanitoyannis and Kotsanopoulos, 2013).

3.5.2.4. Συνολική μετανάστευση και ειδική μετανάστευση

Δύο σημαντικοί όροι που δεν πρέπει να συγχέονται είναι η συνολική μετανάστευση και η ειδική μετανάστευση.

Η συνολική μετανάστευση αναφέρεται στο άθροισμα όλων των (συχνά μη γνωστών) ευκίνητων ουσιών της συσκευασίας που απελευθερώνονται ανά μονάδα επιφάνειας της συσκευασίας υπό την επίδραση συγκεκριμένων συνθηκών. Η ειδική μεταφορά σχετίζεται με μία μόνο συγκεκριμένη γνωστή ουσία (Arvanitoyannis and Kotsanopoulos, 2013).

3.5.3. Απορρόφηση ενώσεων flavor (γεύσης – αρώματος)

Καθώς η συσκευασία των πολυμερών χρησιμοποιείται ολοένα και περισσότερο για άμεση επαφή με τα τρόφιμα, πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη η συμβατότητα του προϊόντος με το υλικό συσκευασίας. Η απορρόφηση των ενώσεων flavor (ή scalping) είναι ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα συμβατότητας.

Το flavor scalping είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο, και έχει αποδειχθεί ότι πολλοί παράγοντες επηρεάζουν σημαντικά την έκταση της απορρόφησης διάφορων ενώσεων flavour από τα διάφορα υλικά συσκευασίας.

3.5.3.1. Παράγοντες που επηρεάζουν την ρόφηση ενώσεων Flavor

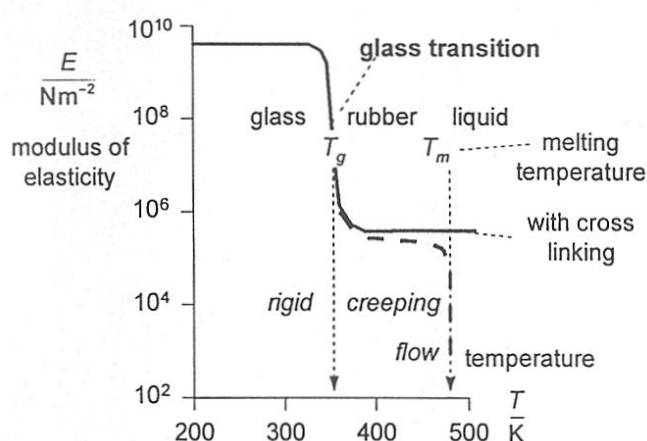
1. Ιδιότητες πολυμερικού υλικού

Οι ιδιότητες ενός πλαστικού υλικού συσκευασίας είναι οι κυριότερες παράμετροι, οι οποίες ελέγχουν την ποσότητα απορρόφησης των ενώσεων flavour. Οι ιδιότητες ενός πολυμερούς προέρχονται από τη χημική του φύση, τη μορφολογία, την επεξεργασία ακόμη και την αποθήκευση και τις συνθήκες χρήσης.

Σημαντικές παράμετροι προκύπτουν από τη χημική δομή, όπως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), η κρυσταλλικότητα, ο ελεύθερος όγκος και επιδρούν στην απορρόφηση ενώσεων flavor και καθορίζουν ουσιαστικά την επιλογή ενός πολυμερούς (Van Willige, 2002).

Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g)

Σε χαμηλές θερμοκρασίες κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) το πολυμερικό υλικό είναι άκαμπτο και εύθραυστο. Κοντά θερμοκρασία μετάπτωσης υαλού (T_g) το μέτρο της ελαστικότητας πέφτει δραματικά και πολλές ιδιότητες του πολυμερούς αλλάζουν σε θερμοκρασία κοντά σε αυτή. Ενώ σε θερμοκρασίες πάνω από την θερμοκρασία της μετάπτωσης του υαλού (T_g) το πολυμερές καθίσταται μαλακό και ελαστικό.



Σχήμα 3.18. Μέτρο ελαστικότητας έναντι της θερμοκρασίας, που υποδεικνύει την θερμοκρασία μετάπτωσης και την θερμοκρασία τήξης (Van Willige, 2002).

Τα πολυμερή με άκαμπτη ανθρακική αλυσίδα (stiff chained) που έχουν υψηλή θερμοκρασία μετάπτωσης ύαλου έχουν γενικά χαμηλή διαπερατότητα (Van Willige, 2002).

Οι πολυολεφίνες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, έχουν πολύ υψηλότερη θερμοκρασία από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), επομένως δεν είναι υαλώδη πολυμερή και φέρουν υψηλούς συντελεστές διάχυσης για τα αέρια και τις οσμές (Μπαδέκα, 2012).

Ελεύθερος όγκος

Ο ελεύθερος όγκος ενός πολυμερικού υλικού είναι το μοριακό «κενό» του όγκου που είναι παγιδευμένο στην στερεά κατάσταση, συνεπώς το διαπερατό μόριο βρίσκει ένα εύκολο μονοπάτι να διασχίσει μέσα σε αυτά τα κενά. Γενικά, ένα πολυμερές με χαμηλή συμμετρία στη δομή ή με ογκώδεις πλευρικές αλυσίδες, θα έχει και ένα υψηλό ελεύθερο όγκο και υψηλή διαπερατότητα (Van Willige, 2002).

Κρυσταλλικότητα

Όλα τα πολυμερή είναι εν μέρει άμορφα και στις άμορφες περιοχές οι πολυμερικές αλυσίδες δείχνουν μικρότερη διάταξη. Ωστόσο, τα πολυμερή περιέχουν συχνά σημαντικά κρυσταλλικά μέρη, όπου οι πολυμερικές αλυσίδες είναι περισσότερο ή λιγότερο ευθύγραμμες. Οι κρυσταλλικές περιοχές είναι κατά ένα δέκατο πιο πυκνότερες από τις άμορφες περιοχές και είναι αδιαπέραστες από τα διεισδυτικά μόρια. Συνεπώς η διάχυση λαμβάνει χώρα στις άμορφες περιοχές του πολυμερούς, όπου οι μικρές δονητικές κινήσεις συμβαίνουν κατά μήκος των πολυμερικών υλικών. Αυτές οι μικρο-Brown κινήσεις μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό «οπών» καθώς τα τμήματα των ανθρακικών αλυσίδων του πολυμερούς απομακρύνονται το ένα από το άλλο. Μέσω αυτών των «οπών» τα διαπερατά μόρια μπορούν να διαχέονται μέσα στο πολυμερές. Επομένως όσο υψηλότερος είναι ο βαθμός κρυσταλλικότητας σε ένα πολυμερικό υλικό, τόσο μικρότερη είναι η απορρόφηση ενώσεων flavor (Van Willige, 2002).

2. Ιδιότητες πτητικών ενώσεων flavor

Συγκέντρωση ένωσης (διεισδυτικού)

Όσο αυξάνεται είναι η συγκέντρωση της διεισδυτικής ένωσης τόσο αυξάνεται και ο ρυθμός διαπερατότητας. Η συγκέντρωση του διεισδυτικού συνδέεται με την πίεση. Στην περίπτωση των διαπερατών αερίων, ο συντελεστής διαπερατότητας είναι ανεξάρτητος της πίεσης τους διαχεόμενου αερίου, αυτό ισχύει όταν δεν υπάρχει σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ του πολυμερούς και της ένωσης που διαχέεται. Όπου υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ του πολυμερούς και της ένωσης που διαχέεται, βρέθηκε ότι ο συντελεστής διαπερατότητας εξαρτάται από την πίεση και γενικά αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης. Αυτό οφείλεται στην αύξηση του συντελεστή διαλυτότητας (S), εξαιτίας του σχήματος της ισόθερμης προσρόφησης (Μπαδέκα, 2012).

Συνδυαστική δράση

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαφορετικών ενώσεων flavour μπορούν επίσης να επηρεάσουν την απορρόφηση ενώσεων χαμηλού M.B. από τα πολυμερικά υλικά συσκευασίας. Ορισμένες ενώσεις flavour παρουσιάζουν χαμηλότερο ρυθμό ρόφησης σε μίγματα σε σύγκριση με συστήματα που περιέχουν τις μεμονωμένες ενώσεις γεύσης. Αυτό μπορεί να οφείλεται στον ανταγωνισμό για τις ελεύθερες θέσεις (ελεύθερα κενά) στο πολυμερές ή/και στην μεταβολή της κατανομής μεταξύ του διαλύματος και του πολυμερούς λόγω αλλαγής της διαλυτότητας των ενώσεων στο διάλυμα (Van Willige, 2002).

Αντίθετα υπάρχει και η συνεργαστική δράση που αυξάνει την διαπερατότητα. Σε πείραμα διαπερατότητας με μίγμα οξικού αιθυλεστέρα / λεμονένιου, οι ατμοί του λεμονένιου είχαν σημαντική επίδραση στη διαπερατότητα του οξικού αιθυλεστέρα. Υπήρξε μία αύξηση 500% σε σύγκριση με τη διαπερατότητα του οξικού αιθυλεστέρα απουσία του λεμονένιου. Αντίθετα ο οξικός αιθυλεστέρας δεν επηρέασε τη διαπερατότητα του λεμονένιου (Μπαδέκα, 2012).

Πολικότητα

Η πολικότητα μίας ένωσης αρώματος και της πολυμερικής μεμβράνης είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες στην διαδικασία της ρόφησης. Η συμπεριφορά ρόφησης των διάφορων κατηγοριών ενώσεων flavour εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την πολικότητά τους. Τα διάφορα πλαστικά υλικά έχουν διαφορετικές πολικότητες. Οι πολυολεφίνες είναι ιδιαίτερα λιπόφιλες και μπορεί να είναι ακατάλληλες για συσκευασία προϊόντων με μη πολικές ουσίες όπως λίπη, έλαια, αρώματα κλπ., επειδή μπορούν να ροφηθούν και να συκρατηθούν από τη συσκευασία. Τα μη πολικά πολυμερή (πολυολεφίνες) προσφέρουν καλό φραγμό στα αέρια και ο φραγμός τους αυξάνεται με αύξηση της πολικότητας των ενώσεων. Οι πολυεστέρες, ωστόσο, είναι πιο πολικοί από τις πολυολεφίνες και επομένως παρουσιάζουν μικρότερη συγγένεια για μη πολικές ουσίες (Van Willige, 2002).

Μοριακό μέγεθος και δομή

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει τη ρόφηση είναι το μέγεθος του μορίου διείσδυσης. Μικρότερα μόρια ροφούνται ταχύτερα και σε υψηλότερες ποσότητες από τα μεγαλύτερα μόρια. Πολύ μεγάλα μόρια πλαστικοποιούν το πολυμερές, προκαλώντας αυξημένη ρόφηση στις καινούργιες θέσεις ρόφησης. Γενικά η ρόφηση μίας σειράς ενώσεων με την ίδια λειτουργική ομάδα, αυξάνεται με την αύξηση των ατόμων άνθρακα στην ανθρακική αλυσίδα, μέχρι ένα ορισμένο σημείο (Van Willige, 2002).

Οι Shimoda et al. (1987), αναφέρουν ότι η ρόφηση των αλδεϋδων, αλκοολών και αιθυλεστέρων αυξήθηκε συναρτήσει της αύξησης της ανθρακικής αλυσίδας της ένωσης, μέχρι περίπου μέχρι τα 10 άτομα άνθρακα.

3. Άλλοι παράγοντες

Η σύσταση του τροφίμου

Η σύσταση του τροφίμου παίζει σημαντικό ρόλο στην ρόφηση των ενώσεων flavour από το πολυμερικό υλικό της συσκευασίας. Οι ενώσεις flavour μπορεί να διαλυθούν, να προσροφηθούν, να δεσμευτούν, να παγιδευτούν, να ενθυλακωθούν ή να περιορισθεί η διάχυσή τους από τα συστατικά των τροφίμων. Οι πρωτεΐνες, οι υδατάνθρακες και τα έλαια αλληλεπιδρούν με τις ενώσεις flavour, αλλάζοντας τη συγκέντρωση των ελεύθερων ενώσεων στο διάλυμα και κατά συνέπεια αυξάνουν ή μειώνουν την ρόφησή τους (Van Willige, 2002).

Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία είναι ίσως ο σημαντικότερος παράγοντας που επηρεάζει την διεργασία της μεταφοράς. Η διαπερατότητα των αερίων και των υγρών στα πολυμερή αυξάνεται με τη αύξηση της θερμοκρασίας σύμφωνα με την σχέση του Arrhenius. Οι πιθανές αιτίες αύξησης της ρόφησης των ενώσεων flavour σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι:

- i. η αυξημένη κινητικότητα των μορίων flavour
- ii. η αλλαγή στη διαμόρφωση του πολυμερούς, όπως η διόγκωση ή η μείωση της κρυσταλλικότητας
- iii. και η αλλαγή στην πτητική διαλυτότητα στην υδατική φάση (Van Willige, 2002).

Γενικά, η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται και αύξηση του συντελεστή διαλυτότητας για τα αέρια, ενώ για τους ατμούς ελαττώνεται, ενώ με αύξηση της θερμοκρασίας ο συντελεστής διάχυσης αυξάνεται και για τα αέρια και για τους υδρατμούς (Μπαδέκα, 2012).

Σχετική υγρασία

Για μερικά πολυμερή, η έκθεση σε υγρασία έχει ισχυρή επίδραση στις ιδιότητες φραγμού τους από τα αέρια. Η παρουσία υδρατμών επιταχύνει συχνά τη διάχυση των αερίων και των ατμών στα πολυμερή με χημική συγγένεια με το H₂O. Το νερό διαχέεται και δρα σαν πλαστικοποιητής. Η επίδραση της πλαστικοποίησης από το νερό σε μία υδρόφιλη μεμβράνη όπως η EVOH και τα πολυαμίδια, αυξάνει την διαλυτότητα, αυξάνοντας την διάχυση (Van Willige, 2002). Η σχετική υγρασία επηρεάζει τα υλικά συσκευασίας τα οποία προσροφούν υγρασία, με συνέπεια μία χαλάρωση της μοριακής τους δομής, που έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της διαπερατότητάς τους (Μπαδέκα, 2012).

3.5.3.2. Επιδράσεις από την ρόφηση ενώσεων flavour

Η ρόφηση ενώσεων flavour μπορεί να επηρεάσει τη γεύση ενός προϊόντος καθώς και τις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς, όπως η αντοχή στον εφελκυσμό, την διαπερατότητα, και την αντοχή της θερμικής σφράγισης ή ακόμη και απολαμινάρισμα των πολυστρωματικών πολυμερικών υλικών (Van Willige, 2002).

3.5.3.3. Επίδραση επί της διαπερατότητας του οξυγόνου από την πλαστική συσκευασία

Οι Hihorse et al. (1998), αναφέρουν ότι η διαπερατότητα του O₂ στο πολυμερικό υλικό LDPE αυξήθηκε σημαντικά λόγω της παρουσίας του απορροφημένου d-λεμονένιου, ενώ οι Sadler et al. (1990), αναφέρουν ότι η διαπερατότητα του O₂ στο πολυμερικό υλικό LDPE ήταν ανάλογη προς τη μάζα του λεμονένιου (Van Willige, 2002).

3.5.3.4. Επίδραση στις οργανοληπτικές ιδιότητες του συσκευασμένου τροφίμου

Η ρόφιση των πτητικών ενώσεων αρώματος από τα πολυμερικά υλικά της συσκευασίας μπορεί να επηρεάσει την οργανοληπτική ποιότητα των τροφίμων. Το αποτέλεσμα μπορεί να είναι μία συνολική απώλεια έντασης ή μία αλλαγή στον χαρακτήρα του αρώματος. Μία αλλαγή στον χαρακτήρα μπορεί να συμβεί όταν ροφούνται μόνο ορισμένα συστατικά από ένα σύνθετο μίγμα αρωμάτων (Van Willige, 2002).

3.5.4. Γυάλινη φιάλη

Η γυάλινη φιάλη έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλα υλικά συσκευασίας για την αποθήκευση του οίνου. Το γυαλί είναι αδιαπέραστο από τα αέρια και του υδρατμούς. Μία επιπρόσθετη ποσότητα οξυγόνου στην γυάλινη φιάλη προέρχεται από τα κυψελοειδή κενά ή τις σχισμές του φυσικού φελλού ή στην διαπερατότητα των συνθετικών φελλών από το οξυγόνο (Jackson, 2008).

Τα πρώτα πλαστικά πώματα που χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία ήταν από πολυαιθυλένιο. Η ευκολία σφράγισής τους, τους έκανε ιδιαίτερα ελκυστικούς και κυρίως για τους αφρώδεις οίνους. Ωστόσο η διαπερατότητά των πλαστικών πωμάτων από τις πτητικές ενώσεις και το οξυγόνο αποκλείει την χρήση τους για τους premium οίνους, οι οποίοι διατηρούνται για μεγάλο χρονικό διάστημα (Jackson, 2008).

Οι Lopes et al. (2006) μελέτησαν την διαπερατότητα των φελλών και την θέση αποθήκευσης της γυάλινης φιάλης και αναφέρουν ότι η διαπερατότητα των συνθετικών φελλών σε O₂ (Supremecorq: σε οριζόντια θέση 11,4 – 14,7 μL O₂ / Day και 11,4 – 12,2 μL O₂ / Day σε κάθετη θέση, Nomacorc: σε οριζόντια θέση 6,2 – 6,5 μL O₂ / Day και σε κάθετη θέση 7,8 – 9,0 μL O₂ / Day) ήταν πολύ μεγαλύτερη από τον φυσικό φελλό (σε οριζόντια θέση 1,7 – 6,1 μL O₂ / Day και σε κάθετη θέση 0,5 – 4,4 μL O₂ / Day) και τα άλλα είδη πωμάτων, ενώ η θέση αποθήκευσης είχε μικρή επίδραση στην διαπερατότητα του O₂ με εξαίρεση το συνθετικό φελλό Nomacorc, όπου στη κάθετη θέση αποθήκευσης είχε μεγαλύτερη διαπερατότητα σε O₂.

Οι Mas et al. (2002) μελέτησαν τη διαπερατότητα και την θέση αποθήκευσης των γυάλινων φιαλών (ερυθρών και λευκών) και αναφέρουν ότι οι οίνοι που αποθηκεύτηκαν σε κάθετη θέση παρουσίαζαν μεγαλύτερη οξείδωση από τους οίνους που αποθηκεύτηκαν σε οριζόντια θέση, ενώ οι οίνοι με πλαστικά πώματα (plastic stopper) είχαν σαφώς υψηλότερα επίπεδα οξικού οξέος, που υποδεικνύει ότι αυτό το σύστημα σφράγισης επιτρέπει να εισέλθει μεγάλη ποσότητα O₂ στις φιάλες, πράγμα που συμβάλλει στην ανάπτυξη των οξικών βακτηρίων.

Οι Karbowiak et al. (2010) μελέτησαν τον ρόλο των πωμάτων στην οξείδωση του οίνου και αναφέρουν ότι οι συνθετικοί φελλοί (Supremecorq και Nomacorc) είχαν μεγαλύτερη διαπερατότητα σε O₂ από τους φυσικούς φελλούς και τα άλλα είδη πωμάτων.

Λόγω της δυνατότητας, υψηλών ποσοστών μεταφοράς οξυγόνου, θεωρείται γενικά ότι τα συνθετικά πώματα είναι χρήσιμα μόνο για τους οίνους που καταναλώνονται σε χρονικό διάστημα εντός δύο ετών μετά την εμφιάλωσή τους (Jackson, 2008 ; Karbowiak et al., 2010).

Σημαντικό ρόλο στην οξείδωση του οίνου σε γυάλινη φιάλη παίζει και ο όγκος του υπερκείμενου χώρου. Μία ήπια μορφή οξείδωσης μπορεί να ακολουθήσει μετά την εμφιάλωση αν το οξυγόνο παραμείνει στον υπερκείμενο χώρο. Ο όγκος του O₂ στον υπερκείμενο χώρο της γυάλινης φιάλης μπορεί να είναι οχταπλάσιος από τον όγκο του O₂ που απορροφάται από τον οίνο κατά την πλήρωση (διαλυμένο O₂) (Jackson, 2008).

Οι Kwiatkowski et al. (2007) σε μελέτη του υπερκείμενου χώρου της γυάλινης φιάλης (με τρεις διαφορετικούς φελλούς, φυσικό φελλό, συνθετικό φελλό και βιδωτό πώμα) στον οίνο Cabernet Sauvignon, δεν παρατήρησαν σημαντικές διαφορές στο ελεύθερο και ολικό SO₂, στις φιάλες με μεσαίο υπερκείμενο χώρο (16 ml) μετά από 6 μήνες συντήρησης στους 16 °C, ενώ παρατήρησαν σημαντικές διαφορές όταν ο υπερκείμενος χώρος ήταν μικρότερος ή μεγαλύτερος καθ' όλη την περίοδο αποθήκευσης (24 μήνες). Η μείωση του ελεύθερου και ολικού SO₂ οφείλεται στην αντίδρασή τους με το O₂. Η κατανάλωση του O₂ οφείλεται κατά 12% στο SO₂ (Lemaire and Ducournau, 2002).

Στην πραγματικότητα το γυαλί δεν είναι απόλυτα αδρανές. Είναι αλκαλικό και αντιδρά με τα όξινα συστατικά του οίνου. Η επίδραση του νερού και των οξέων στο πυρίτιο είναι πάρα πολύ μικρή, όμως μπορούν να προσβάλλουν άλλα συστατικά του γυαλιού. Οι αντιδράσεις αυτές είναι ένα είδος ανταλλαγής μεταξύ των ιόντων Na⁺ του γυαλιού και των ιόντων H⁺ του υγρού. (Σουφλερός, 2012). Οι κυριότερες ενώσεις που μεταφέρονται στον οίνο είναι οξείδια του πυριτίου και ιόντα νατρίου, χρωμίου και νικελίου, τα οποία απαντούν σε απειροελάχιστες ποσότητες και δεν ασκούν καμία επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος και δεν είναι τοξικά (Μπλούκας, 2004 ; Jackson, 2008). Όσον αφορά τα βαρέα μέταλλα, As, Pb, Ba, Cd, Hg, η μετανάστευσή τους είναι εξαιρετικά μικρή (Σουφλερός, 2012). Ωστόσο, αλλαγές στην σύνθεση του γυαλιού μπορεί να αυξήσουν την περιεκτικότητα του χρωμίου στον οίνο από 1 έως 4 μg / L (Médina, 1981).

Οι αλλοιώσεις στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του οίνου που προέρχονται από το σύνολο της γυάλινης συσκευασίας οφείλονται αποκλειστικά στον φελλό. Η γεύση του φελλού οφείλεται σε αποτυχημένη αποστείρωση ή επιμόλυνση του φελλού σε μεταγενέστερο χρόνο από μύκητες του γένους *Penicillium*, *Aspergillus* και *Streptomyces*. Οι μύκητες αυτοί επιδρούν στις χλωροφαινόλες (αντιπαρασιτικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία του φελλού) σχηματίζοντας ενώσεις (πυραζίνες, χλωροανισόλες) με οσμή μούχλας.

Οι κυριότερες ενώσεις του φελλού που είναι υπεύθυνες για την γεύση φελλού και νότα μούχλας στον οίνο είναι:

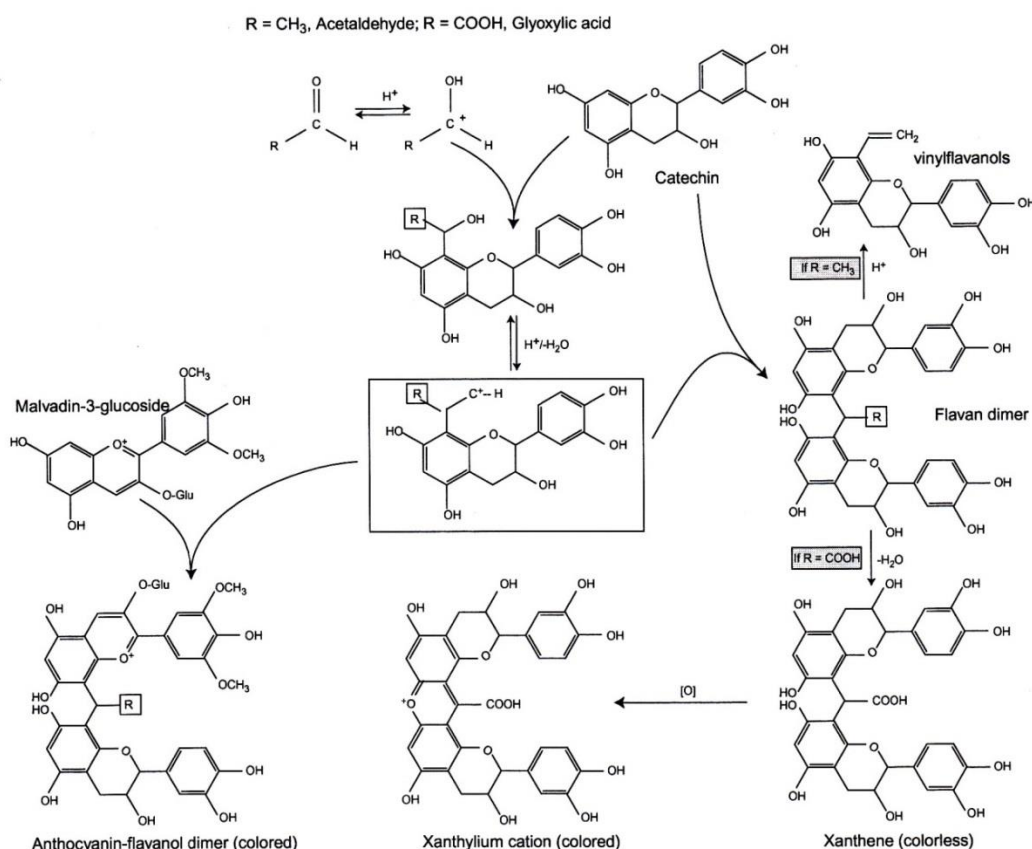
- 2,4,6 τριχλωροανισόλη – όριο αντίληψης 1,5 – 3 ng / L

- 2,3,4,6 τετραχλωροανισόλη – όριο αντίληψης 10 – 15 ng / L, αλλά μικρότερη από 5 ng / L για τους αφρώδεις οίνους
- πενταχλωροανισόλη – όριο αντίληψης > 50 ng / L
- 2,4,6 τριβρωμοανισόλη – όριο αντίληψης 3,4 ng / L (Grainger, 2009)

Μία άλλη μορφή αλλοίωσης του οίνου που προκαλείται στους λευκού οίνους είναι η καστανική αμαύρωση (browning), που οφείλεται στο σχηματισμό κιτρινωδών ενώσεων του ξανθυλίου (xanthylum) από την οξειδωση του ξανθένιου (xanthene) (Σχήμα 3.19). Επιπλέον μεταλλικά ιόντα (π.χ Fe) μπορούν να καταλύσουν την αντίδραση συμπλοκοποίησης, μεταξύ της κατεχίνης με το γλυοξυλικό οξύ (Φορμυλομεθανικό οξύ, $\text{O}=\text{CH}-\text{COOH}$) σχηματίζοντας κίτρινες ενώσεις (Brandshaw et al., 2003). Αυτό το φαινόμενο είναι πιο έντονο υπό την επίδραση του φωτός, στους λευκούς οίνους που εμφιαλώνονται σε διαφανείς ή ανοιχτόχρωμες γυάλινες φιάλες. Γι' αυτό το λόγο στους λευκούς οίνους πριν την εμφιάλωση, γίνεται μία επιπρόσθετη θείωση (Jackson, 2008).

Οι Dias et al. (2012) αναφέρουν ότι μόνο του το φως μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στο χρώμα του λευκού οίνου και ότι κανένα από τα εμπορικά χρώματα των γυάλινων φιαλών που εξέτασαν, δεν εμπόδισε την ανάπτυξη χρώματος που προκαλείται από το φως, παρόλο που το επίπεδο προστασίας ακολουθεί τη σειρά:

Flint (colorless) < Artic blue < French green < Antique green glass



Σχήμα 3.19. Σχηματισμός κιτρινωδών ενώσεων του ξανθυλίου (xanthylum) από την οξείδωση του ξανθένιου (xanthene) (Considine and Frankish, 2014).

3.5.5. Bag in box

Η συσκευασία BIB εμφανίστηκε για πρώτη φορά στην Μελβούρνη της Αυστραλίας την δεκαετία του 1970 (Robertson, 2013). Πλέον στην Αυστραλία πάνω από το 50% του οίνου που καταναλώνεται συσκευάζεται σε BIB (Australian Bureau of Statistics, 2008 ; Food packages).

Το κυριότερο πλεονέκτημα της συσκευασίας BIB είναι ότι καθώς αφαιρείται ο οίνος, ο ασκός καταρρέει, ενώ ο όγκος του δεν αντικαθίσταται από αέρα. Αυτό επιτρέπει την περιοδική αφαίρεση του οίνου για αρκετές εβδομάδες χωρίς σημαντική απώλεια της ποιότητας (Jackson, 2008).

Το δοχείο BIB αποτελείται από δύο συγκολλημένες σακούλες (ασκούς), επειδή καμία μεμβράνη δεν διαθέτει όλα τα χαρακτηριστικά που είναι απαραίτητα για μία πτυσσόμενη σακούλα οίνου, η λύση ήταν να χρησιμοποιηθεί μία μεμβράνη δύο στρωμάτων (Webb, 1987). Ο εξωτερικός ασκός είναι ένας τυπικός μεταλλοποιημένος πολυεστέρας λαμιναρισμένος με πολυαιθυλένιο, για να επιβραδύνει την απώλεια SO₂, των αρωματικών πτητικών ενώσεων και να περιορίζει την διάχυση του O₂ στο εσωτερικό του ασκού (δηλαδή ως στρώμα υψηλού φραγμού). Ο εσωτερικός ασκός είναι κατασκευασμένος από LDPE ή από EVA (Jackson, 2008). Ο ασκός είναι εξοπλισμένος με ειδική κάνουλα από PP για την διανομή του οίνου. Αυτή σύνθετη σακούλα τοποθετείται σε ορθογώνιο κυτίο για λόγους μηχανικής προστασίας (Revi et al., 2014). Το χαρτοκυτίο εκτός από την μηχανική προστασία, παρέχει επίσης προστασία στον οίνο από την επίδραση του φωτός.

Το οξυγόνο είναι ένας από του κύριους παράγοντες που ευθύνονται για την υποβάθμιση του οίνου. Το οξυγόνο εισέρχεται στον ασκό δια μέσου των μεμβρανών, των ραφών και από την κάνουλα. Η κύρια πηγή εισαγωγής οξυγόνου στην συσκευασία BIB είναι η κάνουλα (Armstrong, 1987). Οι Doyon et al. (2005) αναφέρουν ότι πάνω από το 60% του συνολικού οξυγόνου που εισέρχεται στον ασκό προέρχεται από την κάνουλα. Επίσης αναφέρουν ότι οι κύριες ζημίες κατά την μεταφορά έγιναν στην περιοχή της κάνουλας και του σημείου γύρω από αυτήν.

Οι Ghidossi et al. (2012) σε μελέτη δύο οίνων (λευκός και ερυθρός) σε θερμοκρασία δωματίου, αναφέρουν ότι μετά από 18 μήνες συντήρησης ο λευκός οίνος σε BIB είχε σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε O₂ και την υψηλότερη απώλεια σε CO₂ και ελεύθερο SO₂ σε σχέση με τον οίνο της γυάλινης φιάλης, ενώ στον ερυθρό οίνο δεν παρατήρησαν σημαντικές διαφορές στην περιεκτικότητα σε CO₂ και ελεύθερο SO₂, παρά μόνο ότι ο οίνος σε BIB είχε πάλι την υψηλότερη συγκέντρωση σε O₂ από τον οίνο της γυάλινης φιάλης.

Οι Hu et al. (2005) αναφέρουν ότι η προσθήκη μίας μικρής ποσότητας πολυαμιδίου (nylon 66 ή nylon 6) ή EVOH σε μία πολυολεφίνη, είναι αρκετά αποτελεσματική για την μείωση της διαπερατότητας από τα αέρια.

Ένα μειονέκτημα των υλικών συσκευασίας πολυολεφίνης (polyethylene, polypropylene) που έρχονται σε άμεση επαφή με τον οίνο, είναι η ικανότητά τους να απορροφούν έντονα τις πτητικές ενώσεις flavor (γεύση - αρώματος), που έχει σαν αποτέλεσμα την σημαντική αλλοίωση του προϊόντος (Revi et al. 2014).

Ο Brody (2007), αναφέρει ότι η ικανότητα απορρόφησης των πτητικών ενώσεων flavor από τις πολυολεφίνες, είναι υψηλότερη για τις μη πολικές πτητικές ενώσεις, λόγω της υδρόφοβης φύσης των πολυολεφινών.

Οι Shimoda et al. (1998) αναφέρουν ότι η αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας των εστέρων, είχε ως αποτέλεσμα ένα υψηλότερο δυναμικό απορρόφησης, λόγω της μείωσης της πολικότητας του μορίου του εστέρα.

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την ικανότητα προσρόφησης των πτητικών ενώσεων είναι το pH, η θερμοκρασία αποθήκευσης, ο βαθμός αλληλεπίδρασης των ενώσεων με τα συστατικά του τροφίμου και την θερμοκρασία μετάπτωσης του ύαλου (T_g) του πολυμερικού υλικού. Ακόμη μία άλλη πηγή μείωσης του flavor του οίνου, είναι η ελλιπής αεροστεγανότητα της κάνουλας (Revi et al. 2014).

Το σημαντικότερο μειονέκτημα των πολυμερικών περιεκτών είναι η μετανάστευση ενώσεων του πολυμερικού υλικού προς τον οίνο, προσδίδοντας δύσοσμες ενώσεις (οσμή πλαστικού).

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1. Σκοπός της μελέτης

Ο σκοπός της μελέτης της παρούσας Μεταπτυχιακής Διατριβής ήταν ο προσδιορισμός της διάρκειας ζωής του ερυθρού οίνου συσκευασμένος σε Bag-In-Box καθώς και οι μεταβολές των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του ερυθρού οίνου μετά το άνοιγμα της συσκευασίας σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες συντήρησης.

Ο προσδιορισμός της διάρκειας της ζωής του ερυθρού οίνου επιτεύχθηκε με την καταγραφή της ολικής οξύτητας, της πτητικής οξύτητας, του ολικού θειώδους, του ελεύθερου θειώδους και του pH, ενώ ο προσδιορισμός των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών επιτεύχθηκε με την καταγραφή των πτητικών ενώσεων του οίνου, του χρώματος και των φαινολικών ενώσεων του οίνου.

4.2. Συνθήκες πειράματος

Ο οίνος που μελετήθηκε ήταν ερυθρός μονοποικιλιακός, της ποικιλίας Αγιωργίτικο και τα δείγματα λήφθηκαν από την ευγενή χορηγία του οινοποιείου ΖΟΙΝΟΣ Α.Ε. που εδρεύει στην ΖΙΤΣΑ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ. Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν 4 συσκευασίες Bag-in-box (συνολικής χωρητικότητας 5 λίτρων η κάθε μία) και 28 γυάλινες φιάλες (σκουρόχρωμες) των 750 ml με συνθετικό φελλό (μάρτυρες).

Οι δύο συσκευασίες BIBs και οι 14 γυάλινες συντηρήθηκαν στο σκοτάδι και σε θερμοκρασία δωματίου (20 ± 2 °C) και οι άλλες δύο συσκευασίες BIBs και οι 14 γυάλινες φιάλες σε θερμοκρασία ψυγείου (4 ± 1 °C). Οι Γυάλινες φιάλες αποθηκεύτηκαν σε οριζόντια θέση. Η δειγματοληψία λάμβανε χώρα κάθε 15 ημέρες και ο συνολικός όγκος που αφαιρούταν από την συσκευασία BIB ανέρχονταν σε 710 ml. Οι αναλύσεις κάθε δείγματος έγιναν εις διπλούν.

Το πείραμα στην θερμοκρασία συντήρησης δωματίου είχε διάρκεια 60 ημέρες λόγω αστοχίας του υλικού συσκευασίας και συγκεκριμένα λόγω διαρροής του οίνου από τις ραφές του ασκού, όπου και παρατηρήθηκε κατά την 70^η με 74^η ημέρα και στις δύο συσκευασίες BIBs (πλήρης κατάρρευση της συσκευασίας).

Η διάρκεια του πειράματος στην θερμοκρασία ψυγείου ήταν 90 ημέρες και δεν παρατηρήθηκαν φθορές και διαρροή οίνου στις δύο συσκευασίες BIBs.

4.3. Πειραματικές πορείες

4.3.1. Ταυτοποίηση υλικών συσκευασίας (Bag-in-box) – FT-IR

Η ταυτοποίηση των πολυμερικών υλικών που δομούν την συσκευασία Bag-in-Box έγινε με την λήψη φάσματος FT-IR (Fourier Transform Infrared) και με την λήψη του φάσματος DSC (Differential Scanning Calorimeter, Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης) όπου κρίθηκε απαραίτητο.

4.3.1.1. Λήψη φάσματος FT-IR (Fourier Transform Infrared)

Απαιτούμενα σκεύη, συσκευές και αντιδραστήρια

- ποτήρι ζέσεως των 100 ml
- ακετόνη (100%, Reagent, Merck)
- θερμαινόμενος μαγνητικός αναδευτήρας με συζευγμένο θερμομέτρο
- FT-IR (Perklin Elmer Spectrum RX FT-IR)

Πειραματική πορεία

Σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml μεταφέρθηκε κομμάτι του πολυστρωματικού πολυμερικού υλικού (διάστασης 5x5 cm) και προστέθηκε ακετόνη. Αφέθηκε μέχρι τον διαχωρισμό των επιμέρους πολυμερικών υλικών του. Μετά τον διαχωρισμό, ελήφθησαν τα φάσματα των επιμέρους υλικών του BIB με το όργανο FT-IR. Τα φάσματα μελετήθηκαν, καταγράφηκαν όλες οι χαρακτηριστικές ομάδες και οι δεσμοί και συγκρίθηκαν με πρότυπα φάσματα και έγινε η ταυτοποίηση τους.

4.3.1.2. Λήψη φάσματος DSC (Differential Scanning Calorimeter)

Απαιτούμενα σκεύη, συσκευές και αντιδραστήρια

- μεταλλικό σκαφίδιο
- αναλυτικός ζυγός
- DSC-60 SHIMADSU

Πειραματική πορεία

Το προς ανάλυση πολυστρωματικού υλικού (διαμέτρου $\approx 5\text{mm}$) τοποθετήθηκε σε ειδικό σκαφίδιο όπου και εγκλωβίστηκε με ειδικό εξάρτημα. Στην συνέχεια τοποθετήθηκε στο όργανο DSC-60 SHIMADSU και ελήφθησαν τα φάσματα DSC. Έγινε σύγκριση των φασμάτων που λήφθηκαν με τα πρότυπα φάσματα των πολυμερικών υλικών της βιβλιοθήκης και η εξαγωγή των συμπερασμάτων για την δομή του πολυμερικού υλικού της συσκευασίας Bag-In-Box.

4.3.2. Προσδιορισμός αιθανόλης στον οίνο με την τεχνική SPME – GC/FID

Απαιτούμενα σκεύη, συσκευές και αντιδραστήρια

Σκεύη

- φιαλίδιο των 20 ml
- aluminium Crimp cap septum (silicon/teflon)
- μαγνητάκι
- πιπέτα Gilson των 20 μl
- ίνα polyacrylate 85 μm (fused silica/ss, white, Supelco, Sigma–Aldrich Co, USA)

Συσκευές

- θερμαινόμενος μαγνητικός αναδευτήρας με συζευγμένο θερμόμετρο
- αέριος χρωματογράφος GC/FID

Αντιδραστήρια

- ακετονιτρίλιο (gradient grade, for HPLC, $\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich)
- αέρια (H_2 , He, N_2 , αέρας)

Συνθήκες λειτουργίας οργάνου

Ο ποσοτικός προσδιορισμός της αιθανόλης του οίνου πραγματοποιήθηκε με αέριο χρωματογράφο GC/ F.I.D. (ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας) της εταιρείας Agilent Technologies 6890 Network GC System (U.S.A). Η ίνα που χρησιμοποιήθηκε ήταν η polyacrylate 85 μm (fused silica/ss) και η στήλη ήταν η SupelcowaxTM-10 (FUSED SILICA Capillary 30 m μήκος x 320 μm εσωτερική διάμετρος x 0.5 μm πάχος επίστρωσης, Supelco Park, USA). Η θερμοκρασία στον εισαγωγέα ήταν 270 °C. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε He με ταχύτητα ροής 1,5 ml/min. Οι υπόλοιπες συνθήκες λειτουργίας του αέριου χρωματογράφου ήταν οι εξής:

- split ratio: 10:1
- split flow : 1,5 ml/ min

Η αρχική θερμοκρασία του φούρνου ήταν στους 50 °C όπου και παρέμεινε σταθερή για 1 min. Στην συνέχεια ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ήταν 10 °C/min μέχρι τους 90 °C και 20 °C/min μέχρι τους 240 °C όπου και παρέμεινε σταθερή για 2 min.

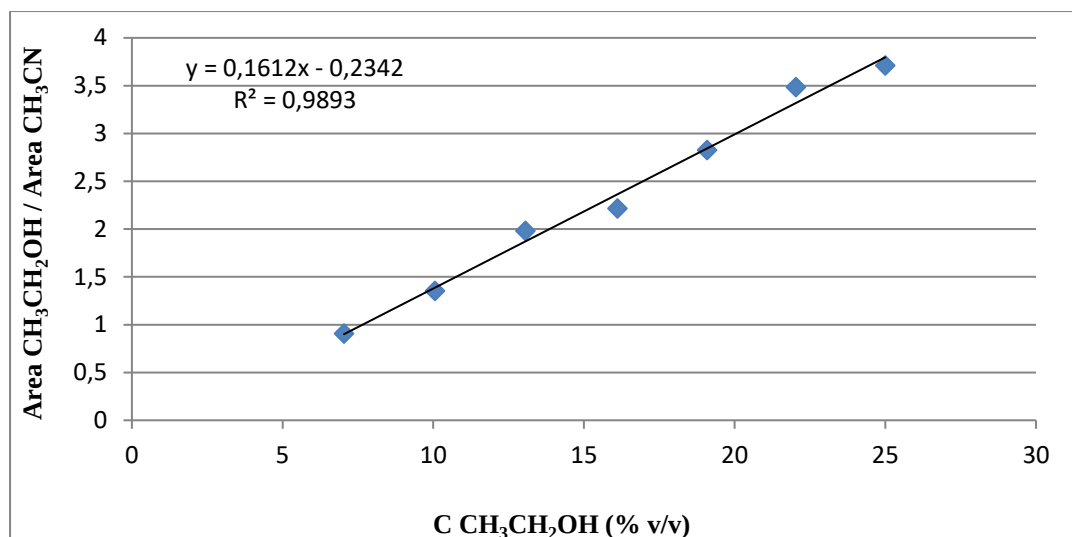
Οι συνθήκες λειτουργίας του F.I.D. ήταν οι εξής:

- Θερμοκρασία : 260 °C
- Ροή H_2 : 35 ml/min
- Ροή αέρα : 340 ml/min
- Ροή βοηθητικού αερίου (N_2): 25 ml/min

Πειραματική πορεία

Σε φιαλίδιο των 20 ml έγινε προσθήκη 0,5 ml οίνου και 25 μl ακετονιτρίλιου (εσωτερικό πρότυπο), το φιαλίδιο πωματίστηκε με πώμα (πώμα αλουμινίου που περιείχε septum εσωτερικά επιστρωμένο με Teflon) και εμβαπτίσθηκε σε υδατόλουτρο στους 50 °C για 5 min και υπό ανάδευση στις 500 rpm για εξισορρόπηση. Μετά το πέρας των 5 min η ίνα εκτέθηκε στον υπερκείμενο χώρο του φιαλιδίου για 10 min. Στην συνέχεια εισήχθη στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου, όπου και παρέμεινε για 10 min.

Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης της αιθανόλης έγινε με βάση την καμπύλη αναφοράς (από πρότυπα διαλύματα αιθανόλης) και δίνεται στο σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1. Καμπύλη αναφοράς (πρότυπη καμπύλη) αιθανόλης

4.3.3. Προσδιορισμός ολικής οξύτητας (Ογκομετρούμενης)

Απαιτούμενα σκεύη, συσκευές και αντιδραστήρια

Σκεύη

- σιφόνια πλήρωσεως των 10 ml
- κωνικές φιάλες των 250 ml
- προχοΐδα των 50 ml
- πουάρ

Συσκευές

- θερμαινόμενος μαγνητικός αναδευτήρας

Αντιδραστήρια

- δείκτης φαινολοφθαλείνης 1% (for analysis, Ferak Berlin) σε αιθανόλη
- αιθανόλη (absolute for analysis, Merck)
- NaOH 0,1 N (Titrisol c(NaOH)= 0.1 mol/L (0.1 N) (±0.004), Merck)

Πειραματική πορεία

Η μέθοδος που εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό της ολικής οξύτητας ήταν του OIV (International Organization of Vine and Wine) και συγκεκριμένα η OIV-MA-AS313-01 : R2009, με κάποιες παραλλαγές.

Σε κωνική φιάλη των 250 ml έγινε προσθήκη 10 ml ερυθρού οίνου (ο οποίος είχε αποχρωματισθεί με ενεργό άνθρακα) και ακολούθησε ελαφρύς βρασμός (για την απομάκρυνση του CO₂), προστέθηκε 15 ml H₂O και δείκτης φαινολοφθαλείνης και ακολούθησε ογκομέτρηση με NaOH 0,1 N.

4.3.4. Προσδιορισμός πτητικής οξύτητας (απόσταξη μεθ' υδρατμών)

Απαιτούμενα σκεύη, συσκευές και αντιδραστήρια

Σκεύη

- σιφόνια πληρώσεως των 20 ml
- ογκομετρικός κύλινδρος των 250 ml
- σφαιρική φιάλη εσφυρισμένη των 500 ml
- σφαιρική φιάλη των 500 ml
- κωνικές φιάλες των 250 ml
- ψυκτήρας
- προχοΐδα των 50 ml
- πουάρ

Συσκευές

- θερμαινόμενος μαγνητικός αναδευτήρας
- θερμομανδύες (δύο)

Αντιδραστήρια

- τρυγικό οξύ (crystalline powder, Reagent $\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich)
- δείκτης φαινολοφθαλεΐνης 1% (for analysis, ferak Berlin) σε αιθανόλη
- αιθανόλη (absolute for analysis, Merck)
- NaOH 0,1 N (Titrisol c(NaOH)= 0.1 mol/L (0.1 N) (± 0.004), Merck)
- απεσταγμένο νερό
- πέτρες βρασμού

Πειραματική πορεία

Η μέθοδος που εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό της πτητικής οξύτητας ήταν του OIV (International Organization of Vine and Wine) και συγκεκριμένα η OIV-MA-AS313-02 : R2009, με κάποιες παραλλαγές.

Σε εσφυρισμένη σφαιρική φιάλη των 500 ml έγινε προσθήκη 0,5 g τρυγικού οξέος, 20 ml οίνου και πέτρες βρασμού. Ακολούθησε απόσταξη μεθ' υδρατμών έως τη συλλογή 200 ml αποστάγματος. Το απόσταγμα στην συνέχεια μεταφέρθηκε σε κωνική φιάλη των 250 ml, ακολούθησε ελαφρύς βρασμός (για την απομάκρυνση του CO₂), προσθήκη δείκτη φαινολοφθαλεΐνης και ογκομέτρηση με NaOH 0,1 N.

4.3.5. Προσδιορισμός ολικού θειώδους

Απαιτούμενα σκεύη, συσκευές και αντιδραστήρια

Σκεύη

- σιφόνια πληρώσεως των 10 ml
- ογκομετρικοί κύλινδροι των 25 και 50 ml
- κωνικές φιάλες των 250 ml

- προχοΐδα των 50 ml
- πουάρ

Αντιδραστήρια

- διάλυμα KOH 0,1 N (KOH $\geq 85.0\%$, pellets for analysis, Merck)
- διάλυμα H₂SO₄ 25% (V/V), (95-97% H₂SO₄ for analysis, Merck)
- δείκτης αμύλου 1% (for analysis, Ferak Berlin)
- διάλυμα ιωδίου 0,01 N (Titrisol c(I₂)=0.05 mol/L, (0.1N) (± 0.004), Merck)

Πειραματική πορεία

Η μέθοδος που εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό του ολικού θειώδους ήταν του OIV (International Organization of Vine and Wine) και συγκεκριμένα η OIV-MA-AS323-04A : R2012, με κάποιες παραλλαγές.

Σε κωνική φιάλη των 250 ml έγινε προσθήκη 25 ml KOH 0,1 N και προστέθηκε προσεκτικά 50 ml οίνου (ο οποίος είχε αποχρωματισθεί με ενεργό άνθρακα) και το μίγμα αφέθηκε σε ηρεμία για 15 min. Στη συνέχεια έγινε προσθήκη 10 ml H₂SO₄ 25% (V/V), δείκτης αμύλου και ακολούθησε ογκομέτρηση με διάλυμα ιωδίου 0,01 N.

4.3.6. Προσδιορισμός ελεύθερου θειώδους

Απαιτούμενα σκεύη, συσκευές και αντιδραστήρια

Σκεύη

- σιφόνια πλήρωσεως των 5 ml
- κωνικές φιάλες των 250 ml
- ογκομετρικός κύλινδρος των 50 ml
- προχοΐδα των 50 ml
- πουάρ

Αντιδραστήρια

- διάλυμα H₂SO₄ 25% (V/V), (95-97% H₂SO₄ for analysis, Merck)
- δείκτης αμύλου 1% (for analysis, Ferak Berlin)
- διάλυμα ιωδίου 0,01 N (Titrisol c(I₂)=0.05 mol/L, (0.1N) (± 0.004), Merck)

Πειραματική πορεία

Η μέθοδος που εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό του ελεύθερου θειώδους ήταν του OIV (International Organization of Vine and Wine) και συγκεκριμένα η OIV-MA-AS323-04B : R2009, με κάποιες παραλλαγές.

Σε κωνική φιάλη των 250 ml έγινε προσθήκη 50 ml οίνου (ο οποίος είχε αποχρωματισθεί με ενεργό άνθρακα) και 5 ml H₂SO₄ 25% (V/V), μερικές σταγόνες δείκτη αμύλου και ακολούθησε ογκομέτρηση με διάλυμα ιωδίου 0,01 N.

4.3.7. Προσδιορισμός pH του οίνου

Απαιτούμενα σκεύη, συσκευές και αντιδραστήρια

Αντιδραστήρια

- ρυθμιστικά διαλύματα για την ρύθμιση του οργάνου (με pH 4 και 7)

Σκεύη

- ποτήρι ζέσεως των 100 ml
- ογκομετρικός κύλινδρος των 100 ml

Συσκευές

- πεχάμετρο Delta OHM, HD 3456.2

Πειραματική πορεία

Σε ποτήρι ζέσεως έγινε προσθήκη 60 ml οίνου, βυθίστηκε το ηλεκτρόδιο μέσα στον οίνο και ελήφθη τιμή καθώς και η θερμοκρασία του οίνου.

4.3.8. Προσδιορισμός του χρώματος του οίνου

Απαιτούμενα σκεύη, συσκευές και αντιδραστήρια

Σκεύη

- γυάλινο τρυβλίο
- ογκομετρικός κύλινδρος των 100 ml

Συσκευές

- χρωματόμετρο HunterLab DP-9000™

Πειραματική πορεία

Σε γυάλινο τρυβλίο έγινε προσθήκη 60 ml οίνου, και το τρυβλίο τοποθετήθηκε προσεκτικά στον υποδοχέα του χρωματόμετρου και ελήφθησαν οι τιμές των παραμέτρων L^* (μέτρο της φωτεινότητας), a^* (κόκκινο – πράσινο) και b^* (κίτρινο – μπλε).

4.3.9. Προσδιορισμός φαινολικών ενώσεων με H.P.L.C.(υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης)

Απαιτούμενα σκεύη, συσκευές και αντιδραστήρια

Σκεύη

- πλαστικές σύριγγες των 5 ml
- φιαλίδια με πώμα των 5 ml
- μικρο-σύριγγα

- φιλτράκια Watman (μέγεθος πόρου 0.45 μm , διάμετρος 25 mm)

Συσκευές

- H.P.L.C. Agilent 1100 Series με στήλη ZORBAX Eclipse XDB-C18 4.6mm διάμετρος x 150mm μήκος, 5 μm μέγεθος σωματιδίων πακεταρίσματος.

Αντιδραστήρια

- H_2O (for HPLC, Merck)
- CH_3COOH 1% (glacial, 100%, Reagent for analysis, Merck)
- CH_3CN 100% (gradient grade, for HPLC, $\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich)
- isopropyl alcohol 20% (Reagent, minimum assay 99.8 (G.C.), Merck)
- γαλλικό οξύ (anhydrous for synthesis, Merck)
- καφεϊκό οξύ ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich)
- κερκετίνη (Sigma-Aldrich)
- συριγγικό οξύ (maximum 98.0 %, Sigma-Aldrich)
- ρεσβερατρόλη ($>98.0\%$, TCI)

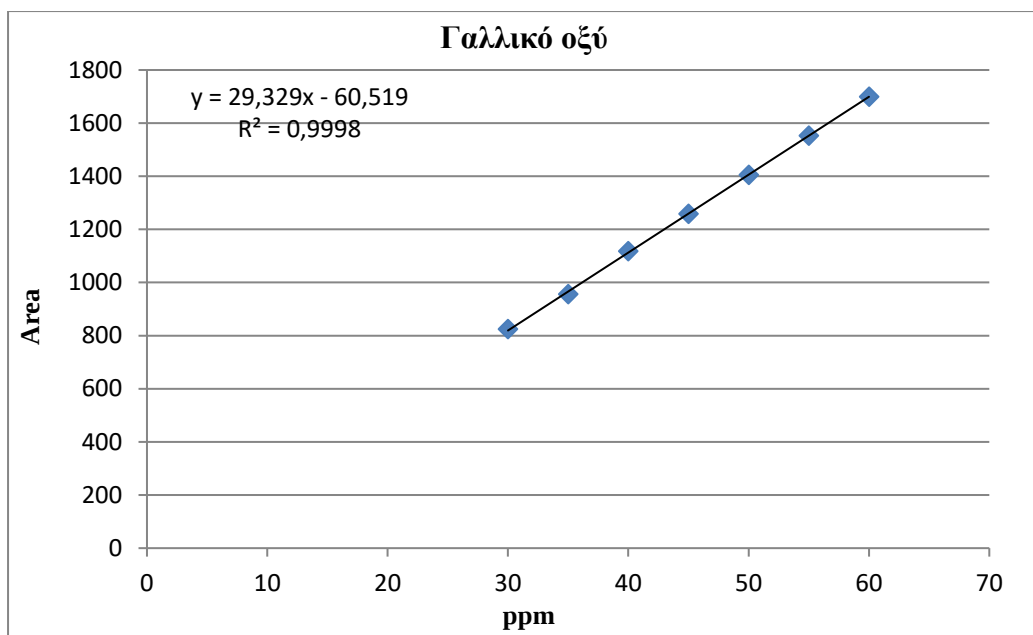
Πειραματική πορεία

Πριν από την εισαγωγή του οίνου στην HPLC προηγήθηκε φιλτράρισμα αυτού. Από το διηθημένο οίνο ελήφθησαν 50 μl οίνου με μικρο-σύριγγα και εν συνεχεία ακολούθησε έκχυση (συρίγγιση) στον εισαγωγέα του οργάνου με βρόγχο όγκου 20 μl . Στον πίνακα 4.1 δίνεται το πρόγραμμα έκλουσης των διαλυτών της HPLC με ροή 1 ml/min σε όλη την διάρκεια προγράμματος.

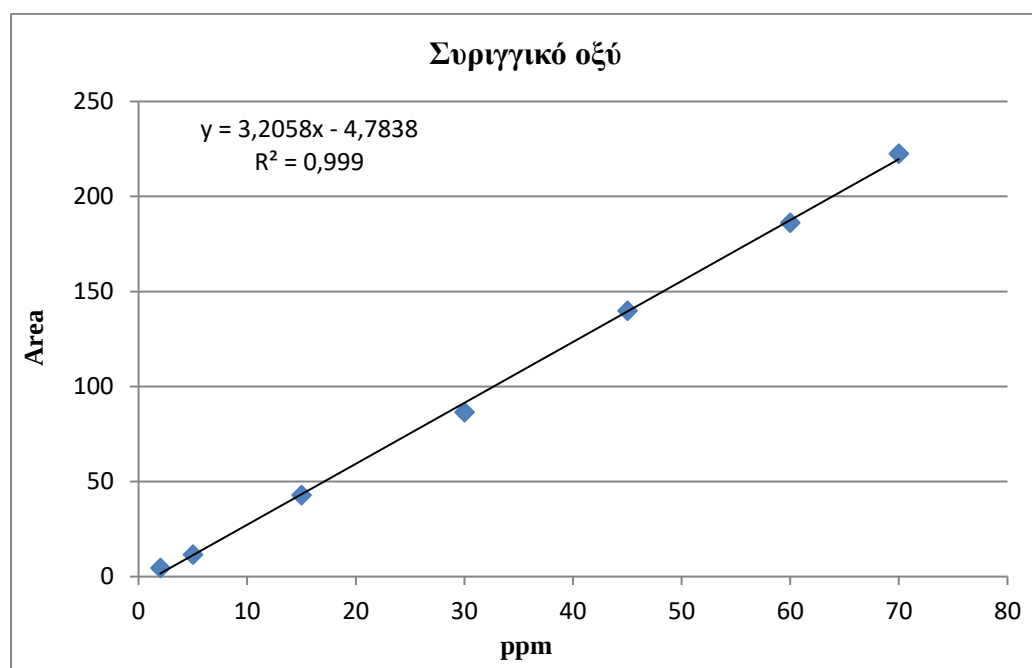
Πίνακας 4.1. Χρονόγραμμα έκλουσης της HPLC, με ροή 1ml/min σε όλη την διάρκεια του χρονογράμματος

Time (min)	% CH_3CN (100%)	% CH_3COOH (1%)
0.5	0.0	100
2	2	98
8	8	92
15	15	85
18	23	77
30	50	50

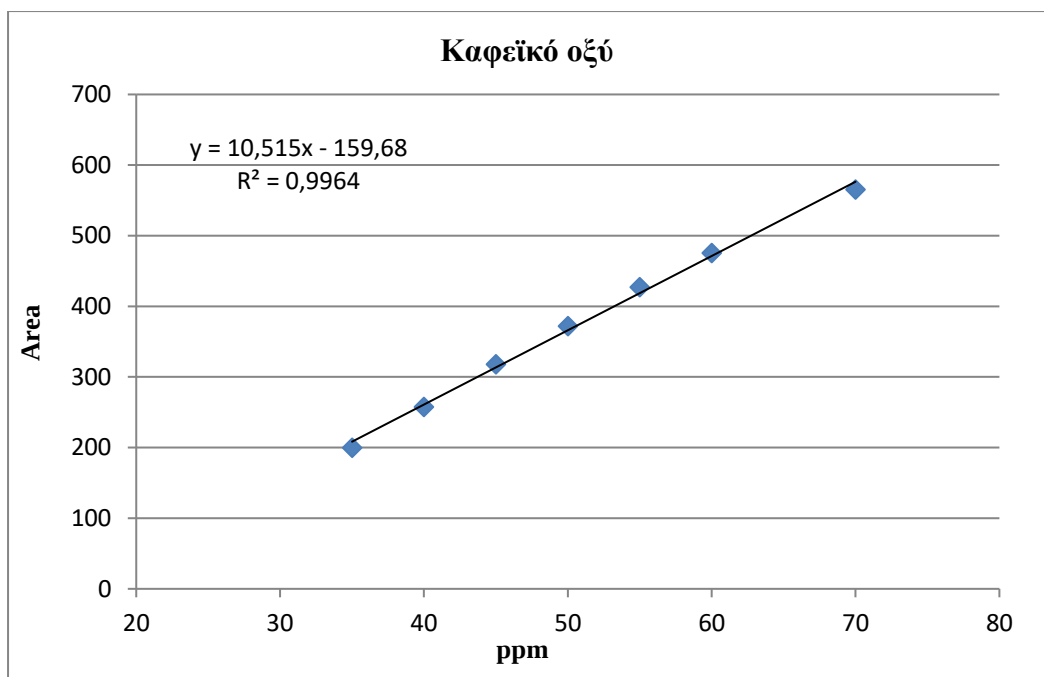
Οι φαινολικές ενώσεις γαλλικό οξύ και συριγγικό οξύ προσδιορίστηκαν σε μήκος κύματος $\lambda=280\text{ nm}$, ενώ η κερκετίνη, η ρεσβερατρόλη και το καφεϊκό οξύ σε μήκος κύματος 320 nm. Ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων των φαινολικών ενώσεων έγινε με βάση τις καμπύλες αναφοράς, από πρότυπα διαλύματα των αντίστοιχων ενώσεων, οι οποίες δίνονται στα σχήματα 4.2 έως 4.6.



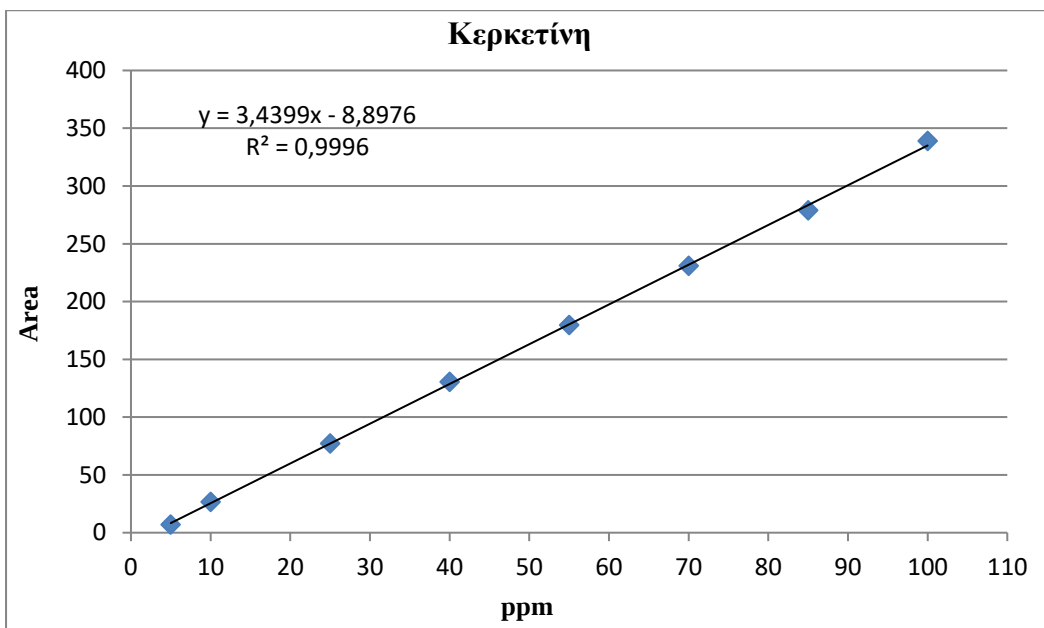
Σχήμα 4.2. Καμπύλη αναφοράς (πρότυπη καμπύλη) Γαλλικού οξέος



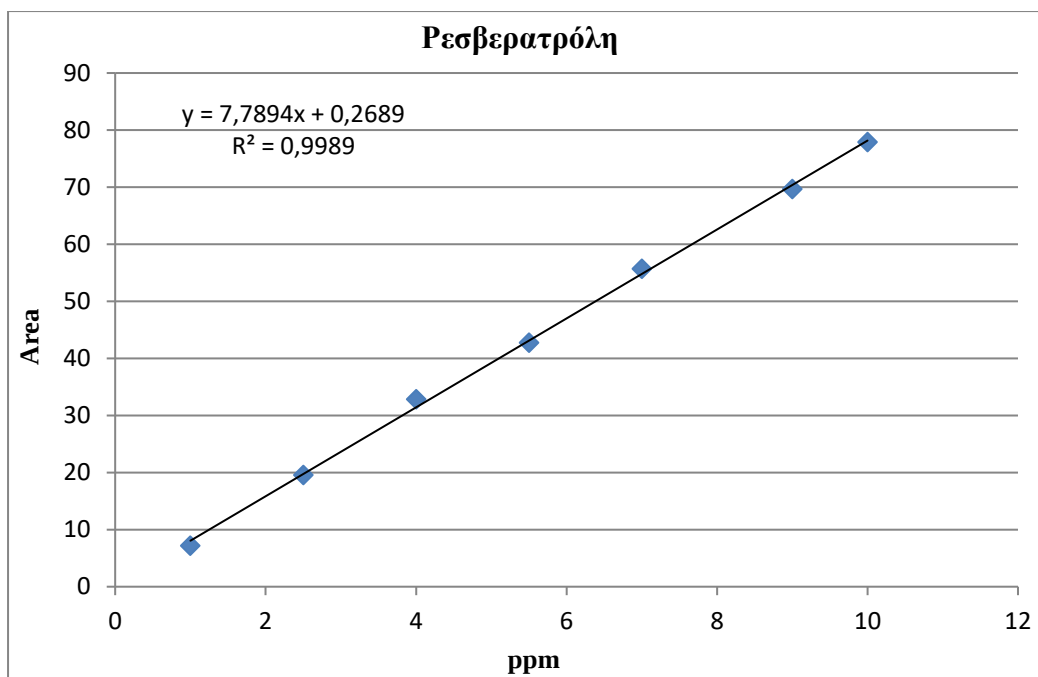
Σχήμα 4.3. Καμπύλη αναφοράς (πρότυπη καμπύλη) Συριγγικού οξέος



Σχήμα 4.4. Καμπύλη αναφοράς (πρότυπη καμπύλη) Καφεϊκού οξέος



Σχήμα 4.5. Καμπύλη αναφοράς (πρότυπη καμπύλη) Κερκετίνης



Σχήμα 4.6. Καμπύλη αναφοράς (πρότυπη καμπύλη) Ρεσβερατρόλης

4.3.10. Προσδιορισμός πτητικών ενώσεων – SPME (Solid Phase Microextraction, Μικρό-εκχύλιση Στερεάς Φάσης) – GC/MS

Απαιτούμενα σκεύη, συσκευές και αντιδραστήρια

Σκεύη

- φιαλίδιο των 20 ml
- πιπέτα των 5 ml
- aluminium Crimp cap septum (silicon/teflon)
- πιπέτα Gilson των 20 μl
- ίνα 50/30 μm DVB/CAR/PDMS (Divinylbenzene / Carboxen / Polydimethyl- siloxane, Supelco)

Συσκευές

- θερμαινόμενος μαγνητικός αναδευτήρας με συζευγμένο θερμόμετρο
- αέριος χρωματογράφος GC Agilent Technologies 7890 A GC System με φασματογράφο μαζών Agilent Technologies 5975C inert XL MSD, με στήλη DB5-MS (Capillary 60 m μήκος x 0.32 mm εσωτερική διάμετρος x 1 μm πάχος επίστρωσης)

Αντιδραστήρια

- 4-methyl-2-pentanol (Assay (GC, area%), ≥ 98.0 % (a/a), Merck)
- NaCl (Reagent for analysis, 99.5 – 100 %)
- φέρον αέριο He

Συνθήκες λειτουργίας οργάνου

Ο τύπος της στήλης που χρησιμοποιήθηκε ήταν DB5-MS (Capillary 60 m μήκος / 0.32 mm εσωτερική διάμετρος / 1 μm πάχος επίστρωσης). Η θερμοκρασία του εισαγωγέα ρυθμίστηκε στους 260 °C. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε ήλιο και με ροή 1,5 ml/min. Οι υπόλοιπες συνθήκες λειτουργίας του αέριου χρωματογράφου ήταν οι εξής :

- Solvent delay : 5.20 min
- Split ratio : 2:1

Η αρχική θερμοκρασία του φούρνου ήταν στους 40 °C όπου και παρέμεινε σταθερή για 5 min. Στην συνέχεια ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ήταν 5 °C/min μέχρι τους 200 °C, και 10 °C/min μέχρι τους 260 °C όπου και παρέμεινε σταθερή μέχρι το τέλος. Στον φασματογράφο μάζας, η θερμοκρασία του τετράπολου (Ms quad) ρυθμίστηκε στους 150 °C και η θερμοκρασία της πηγής ιονισμού στους 230 °C. Το εύρος μαζών m/z ρυθμίστηκε από 29 έως 350.

Πειραματική πορεία

Σε φιαλίδιο των 20 ml ζυγίστηκε 1 g NaCl και στην συνέχεια προστέθηκαν 5 ml οίνου, 20 μl διαλύματος εσωτερικού πρότυπου (4-methyl-2-pentanol), ένα μαγνητάκι και το φιαλίδιο πωματίστηκε με πώμα (πώμα αλουμινίου που περιείχε septum εσωτερικά επι-στρωμένο με Teflon). Στην συνέχεια το φιαλίδιο εμβαπτίστηκε σε υδατόλουτρο στους 40 °C για 5 min και υπό ανάδευση στις 500 rpm (εξισορρόπηση). Μετά το πέρας των 5 min εκτέθηκε η ίνα στον υπερκείμενο χώρο για 15 min. Ακολούθησε η εισαγωγή της SPME στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου και έγινε η ταυτοποίηση και ο ημι-ποσοτικός προσδιορισμός των πτητικών ενώσεων. Η ταυτοποίηση των ενώσεων έγινε με βάση την βιβλιοθήκη του MS και με το μη-ισοθερμικό δείκτη κατακράτησης (RI, retention index) των Van den Dool και Kratz, οποίος υπολογίζεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$I_x = 100 \cdot n + [(t_x - t_n) / (t_{n+1} - t_n)] \cdot 100, \text{ όπου:}$$

- I_x = δείκτης κατακράτησης της ένωσης που μελετάται
- n = n-αλκάνιο (αριθμός των ατόμων άνθρακα του αλκανίου)
- t_x = χρόνος κατακράτησης της ένωσης που μελετάται
- t_n = χρόνος κατακράτησης n-αλκανίου πριν την έκλυση της ενώσεως που μελετάται
- t_{n+1} = χρόνος κατακράτησης n-αλκανίου μετά την έκλυση της ενώσεως που μελετάται (Van den Dool και Kratz, 1963).

Υπολογίσθηκαν οι δείκτες κατακράτησης και συγκρίθηκαν με την υπάρχουσα βιβλιοθήκη του MS (NIST). Ο ημι-ποσοτικός προσδιορισμός των πτητικών ενώσεων, έγινε με την προσθήκη εσωτερικού πρότυπου (4-methyl-2-pentanol).

Η συγκέντρωση των ενώσεων υπολογίστηκε από τον ακόλουθο τύπο:

$$C = (\text{Area}_1 \cdot C_1) / \text{Area}_2, \text{ όπου:}$$

- C = συγκέντρωση πτητικής ένωσης που προσδιορίζεται

- $Area_1$ = εμβαδόν κορυφής της ένωσης που προσδιορίζεται
- C_1 = συγκέντρωση εσωτερικού προτύπου (6,46 mg / L)
- $Area_2$ = εμβαδόν κορυφής εσωτερικού προτύπου

4.3.11. Ποιοτικός προσδιορισμός πτητικών ενώσεων που ροφήθηκαν από το πολυμερικό υλικό της συσκευασίας Bag-in-box - SPME – GC/MS.

Απαιτούμενα σκεύη, συσκευές και αντιδραστήρια

Σκεύη

- φιαλίδιο των 20 ml
- aluminium Crimp cap septum
- ίνα 50/30 μ m DVB/CAR/PDMS (Divinylbenzene / Carboxen / Polydimethyl- siloxane, Supelco Park, USA).

Συσκευές

- θερμαινόμενος μαγνητικός αναδευτήρας με συζευγμένο θερμόμετρο
- αέριος χρωματογράφος GC Agilent Technologies 7890 A GC System με φασματογράφο μαζών Agilent Technologies 5975C inert XL MSD, με στήλη DB5-MS (Capillary 60 m μήκος x 0.32 mm εσωτερική διάμετρο x 1 μ m πάχος επίστρωσης).

Αντιδραστήρια

- φέρον αέριο He

Συνθήκες λειτουργίας οργάνου

Η θερμοκρασία του εισαγωγέα ρυθμίστηκε στους 270 °C. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε ήλιο και με ροή 1,5 ml/min. Οι υπόλοιπες συνθήκες λειτουργίας του αέριου χρωματογράφου ήταν οι εξής :

- Solvent delay : 6.00 min
- Split ratio : 10:1

Η αρχική θερμοκρασία του φούρνου ήταν στους 40 °C και παρέμεινε για 5 min. Μετά τα 5 λεπτά ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας στον φούρνο ήταν ο κάτωθι:

- 15 °C/min μέχρι τους 70 °C για 0 min
- 35 °C/min μέχρι τους 170 °C για 0 min
- 7 °C/min μέχρι τους 190 °C για 0 min
- 5 °C/min μέχρι τους 210 °C για 0 min
- 10 °C/min μέχρι τους 260 °C για 3 min

Οι συνθήκες λειτουργίας του φασματογράφου μάζας ήταν οι εξής :

- θερμοκρασία τετράπολου (Ms quad): 150 °C
- θερμοκρασία πηγής ιονισμού: 230 °C
- Εύρος μαζών m/z: 29 έως 350.

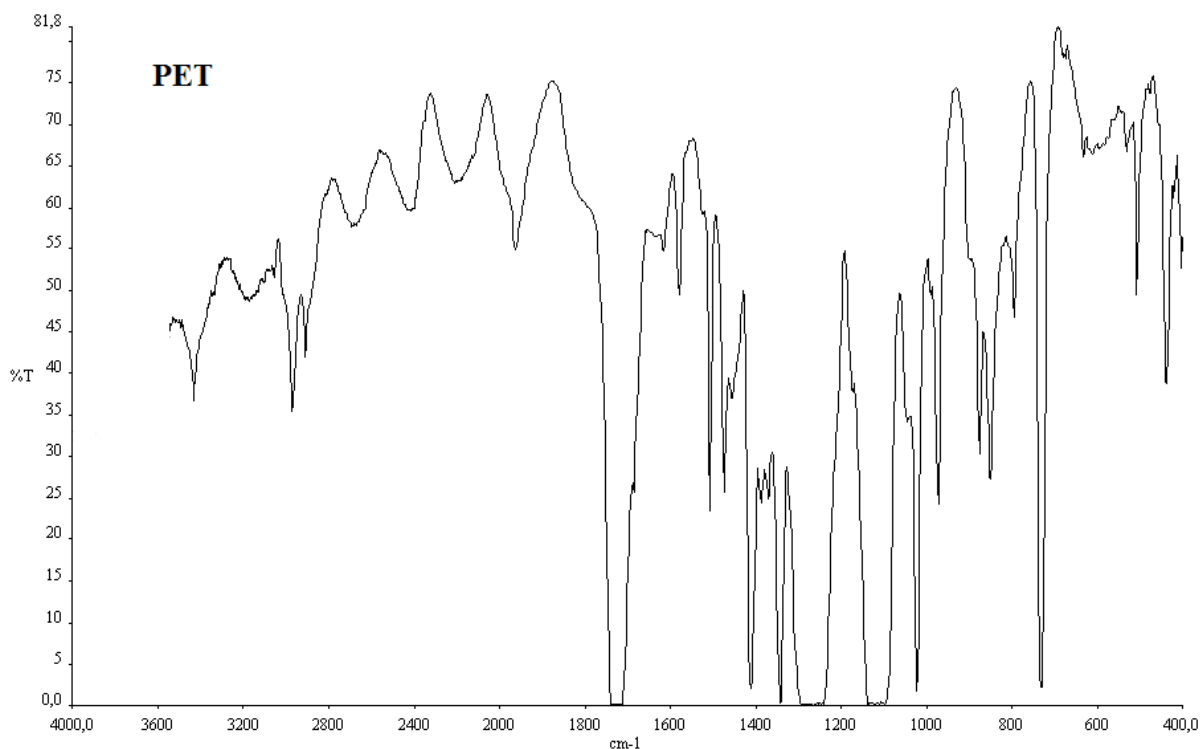
Πειραματική πορεία

Μετά το πέρας των αναλύσεων του οίνου, ο ασκός (bag-in-box) αποστραγγίστηκε και από το εσωτερικό του τμήμα, αφαιρέθηκε το πολυμερικό υλικό που είχε έρθει σε επαφή με τον οίνο. Το πολυμερικό υλικό καθαρίστηκε ελαφρώς με απορροφητικό χαρτί (έτσι ώστε να μην φέρει στην επιφάνειά του σταγόνες οίνου) και κόπηκε σε τεμάχια διαστάσεων 3,5 cm x 8 cm. Το κομμάτι του πολυμερικού υλικού τοποθετήθηκε σε φιαλίδιο των 20 ml με τέτοιο τρόπο ώστε η επιφάνεια του που δεν ερχότανε σε επαφή με τον οίνο να ακουμπά στα τοιχώματα του φιαλιδίου, και η επιφάνεια που ήταν σε άμεση επαφή με τον οίνο να έχει κατεύθυνση προς το κέντρο του φιαλιδίου και την ίνα. Το φιαλίδιο πωματίστηκε με πώμα (πώμα αλουμινίου που περιείχε septum εσωτερικά επιστρωμένο με Teflon) και τοποθετήθηκε σε υδατόλουτρο στους 85 °C για 10 min (εξισορρόπηση). Εν συνεχεία τοποθετήθηκε η ίνα στο φιαλίδιο και εκτέθηκε για 30 min. Τέλος, η ίνα τοποθετήθηκε στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου και εκτέθηκε για 10 min.

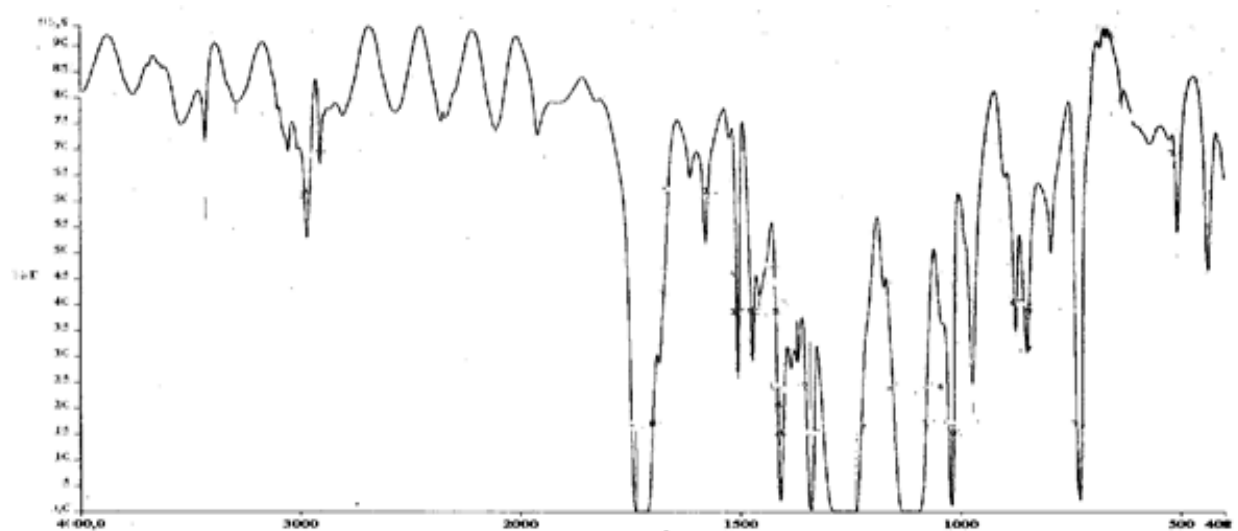
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1. Ταυτοποίηση - δομή της συσκευασίας Bag-in-box

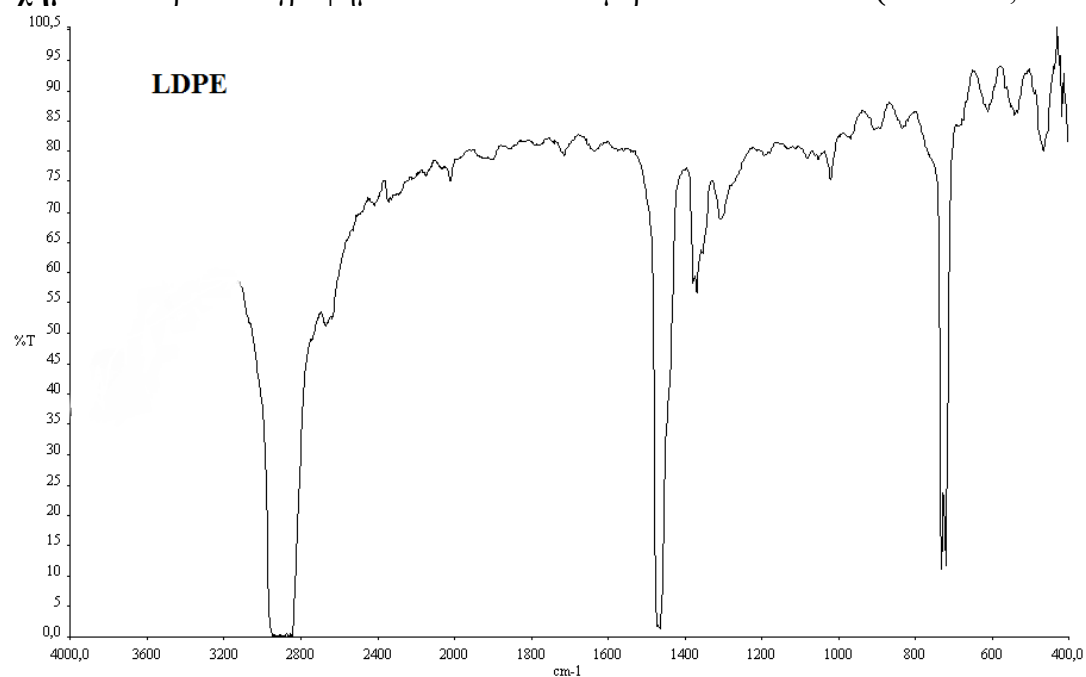
Ο ασκός της συσκευασίας BIB που μελετήθηκε αποτελούνταν από δύο ιστούς (σακούλες) ο εξωτερικός ιστός ήταν κατασκευασμένος με την τεχνική του λαμιναρίσματος και είχε δομή από το εξωτερικό τμήμα προς εσωτερικό LDPE/mPET/LDPE και ο εσωτερικός ασκός που ήταν σε επαφή με τον οίνο ήταν φτιαγμένος από LDPE (low density polyethylene). Τα υλικά ταυτοποιήθηκαν με FT-IR (Fourier Transform Infrared) με περιοχή σάρωσης $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, και τα φάσματα τους δίνονται στο σχήμα 5.1 και 5.3, ενώ τα πρότυπά τους, στα σχήματα 5.2 και 5.4 αντίστοιχα. Επειδή τα φάσματα FT-IR των πολυμερικών υλικών HDPE (High Density Polyethylene) και LDPE είναι πανομοιότυπα, διότι δεν παρατηρούνται διαφορές μεταξύ των φασμάτων τους, μιας και οι δεσμοί (-C-C-) είναι ίδιοι σε όλες τις μορφές. Η διαφορά μεταξύ του υλικού HDPE και LDPE είναι η διαφορετική διεύθυνση των πολυμερικών τους αλυσίδων, η οποία προσδίδει στο υλικό διαφορετικές ιδιότητες όπως η διαφορά τους στο σημείο τήξεως (Μπαδέκα, 2010). Συνεπώς για την ταυτοποίηση του πολυμερικού υλικού LDPE που δομεί την συσκευασία BIB χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC, Differential Scanning Calorimeter) και η λήψη του φάσματος DSC το οποίο δίνεται στο σχήμα 5.5 και το πρότυπο φάσμα του πολυμερικού υλικού LDPE στο σχήμα 5.6. Με την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης μετρείται το σημείο τήξης του υλικού και η ενέργεια που απαιτείται για την καύση του. Από την σύγκριση των φασμάτων και το σημείο τήξεως διαπιστώθηκε ότι το πολυμερικό υλικό που δομεί την συσκευασία Bag-In-Box είναι το LDPE (Σημείο Τήξεως 110°C).



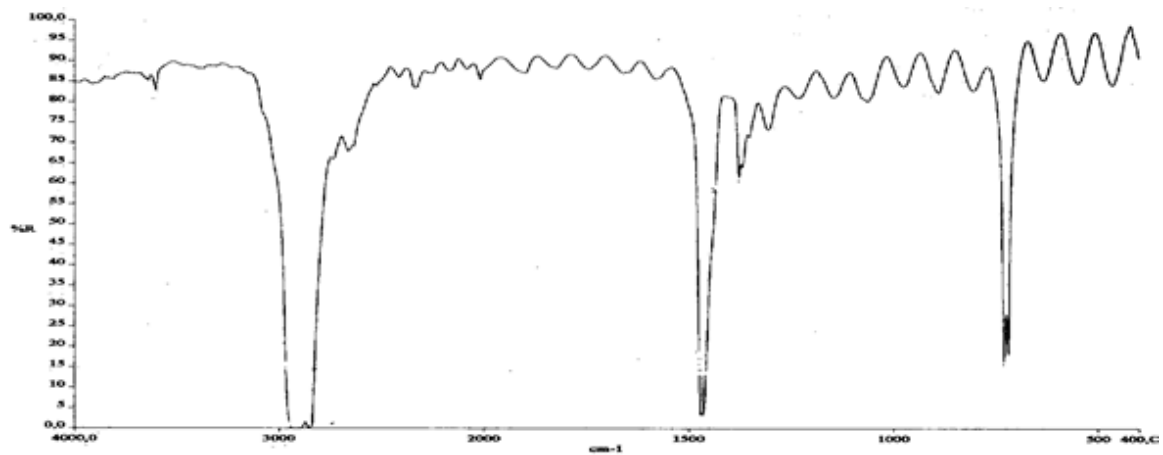
Σχήμα 5.1. Γράφημα FT-IR του εξωτερικού στρώματος υλικού της συσκευασίας BIB



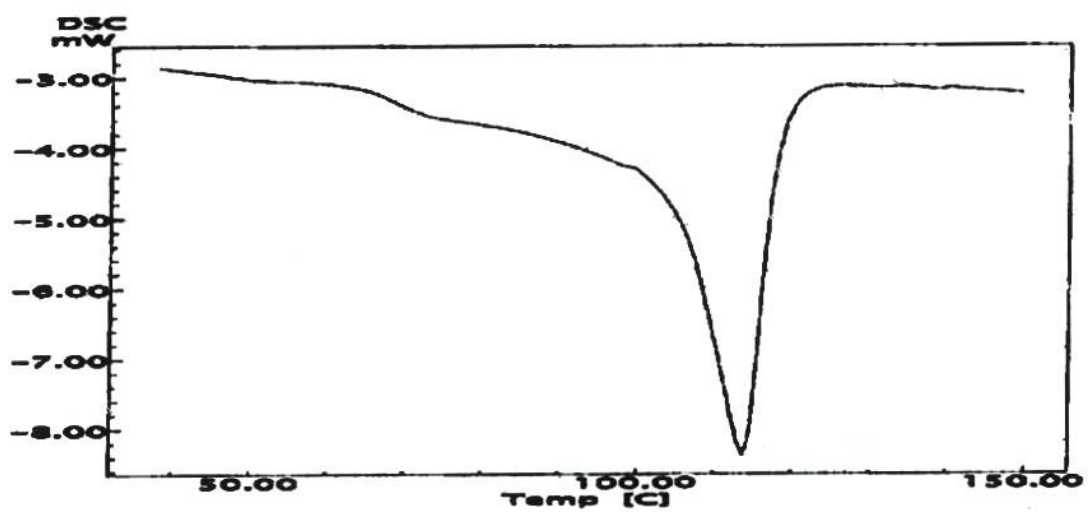
Σχήμα 5.2. Πρότυπο γράφημα FT-IR του πολυμερικού υλικού PET (Μπαδέκα, 2010)



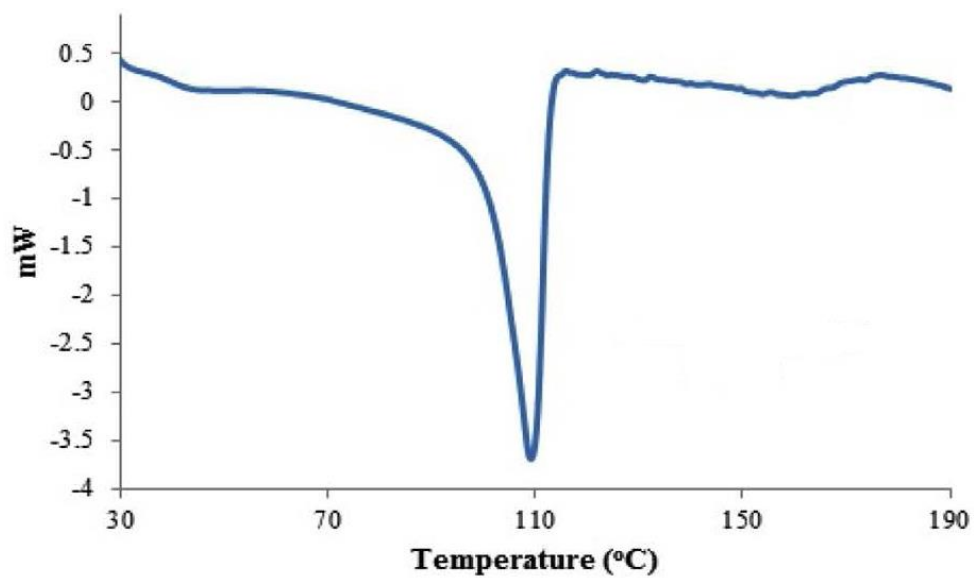
Σχήμα 5.3. Γράφημα FT-IR του εσωτερικού στρώματος υλικού της συσκευασίας BIB



Σχήμα 5.4. Πρότυπο γράφημα FT-IR του πολυμερικού υλικού LDPE (Μπαδέκα, 2010)



Σχήμα 5.5. Γράφημα DSC του πολυμερικού υλικού LDPE της συσκευασίας BIB



Σχήμα 5.6. Πρότυπο γράφημα DSC του πολυμερικού υλικού LDPE (Al-Attar et al., 2018).

5.2. Αιθανόλη

Η αιθανόλη είναι απαραίτητη για το άρωμα του οίνου, διότι το όριο αναγνώρισης της οσμής πολλών πτητικών ενώσεων αυξάνεται παρουσία της αιθανόλης (π.χ. για τον 2-βουτανικό αιθυλεστέρα και τον 3-βουτανικό αιθυλεστέρα αυξάνεται 100 φορές) επηρεάζοντας το bouquet του οίνου (Belitz, 2009).

Στην παρούσα μελέτη του ερυθρού οίνου της ποικιλίας Αγιωργίτικο δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) στην περιεκτικότητά των οίνων σε αιθανόλη (11% V/V) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης, αλλά και μεταξύ των τεσσάρων οίνων. Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Revi et al. (2014) και Hopfer et al. (2013).

Οι Revi et al. (2014) σε μελέτη λευκού οίνου της ποικιλίας Βηλάννα σε θερμοκρασία συντήρησης 20 °C και για χρονικό διάστημα 180 ημερών δεν παρατήρησαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) στην περιεκτικότητα αιθανόλης (11,8% V/V) σε τρεις διαφορετικές συσκευασίες (Γυάλινη φιάλη, BIB (mPET-LDPE) και BIB (mPET-EVA)).

Οι Hopfer et al. (2012) σε μελέτη λευκού οίνου (Chardonnay, σε ακέραιες συσκευασίες) και σε τρεις θερμοκρασίες συντήρησης (10, 20 και 40 °C) και χρονικό διάστημα 3 μηνών συντήρησης, παρατήρησαν σημαντική μείωση της αιθανόλης συναρτήσει του χρόνου συντήρησης, σε όλους τους οίνους. Αναφέρουν επίσης, ότι μετά από 3 μήνες συντήρησης δεν παρατήρησαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στην περιεκτικότητα των οίνων σε αιθανόλη σε 5 διαφορετικές συσκευασίες (1. Γυαλί με φυσικό φελλό, 2. Γυαλί με συνθετικό φελλό, 3. Γυαλί με βιδωτό πώμα, 4. BIB – εμφιαλωμένο υπό φυσιολογικές συνθήκες σε O₂, BIB – εμφιαλωμένο σε ατμόσφαιρα με μειωμένο σε O₂) που διατηρήθηκαν στην ίδια θερμοκρασία συντήρησης (10 και 20 °C). Όμως σε θερμοκρασία συντήρησης 40 °C οι δύο οίνοι BIB είχαν σημαντικά μειωμένη περιεκτικότητα σε αιθανόλη (4.BIB 13,16% V/V και 5.BIB 13,24% V/V) από τους οίνους στην γυάλινη φιάλη (13,45% V/V).

Οι Hopfer et al. (2013) σε μελέτη οίνου ερυθρού οίνου (Cabernet Sauvignon, σε ακέραιες συσκευασίες) και σε δύο θερμοκρασίες συντήρησης (10 και 20 °C) και χρονικό διάστημα 180 ημερών συντήρησης δεν παρατήρησαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στην περιεκτικότητα των οίνων σε αιθανόλη (13,01% V/V) σε 5 διαφορετικές συσκευασίες (1. Γυαλί με φυσικό φελλό, 2. Γυαλί με συνθετικό φελλό, 3. Γυαλί με βιδωτό πώμα, 4. BIB – εμφιαλωμένο υπό φυσιολογικές συνθήκες σε O₂, BIB – εμφιαλωμένο σε ατμόσφαιρα με μειωμένο σε O₂). Όμως σε θερμοκρασία συντήρησης 40 °C οι δύο οίνοι BIB είχαν στατιστικά μειωμένη περιεκτικότητα σε αιθανόλη (4.BIB 12,16% V/V και 5.BIB 12,36% V/V), ενώ δε παρατήρησαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στους υπόλοιπους οίνους σε χρονικό διάστημα 180 ημερών.

5.3. Ολική οξύτητα

Το τρυγικό οξύ και τα άλατά του, προσδίδουν στον οίνο την ολική ή ογκομετρούμενη οξύτητα (Amerine και Ough, 1974). Στον πίνακα 5.1 δίνονται οι τιμές της συγκεντρώσεως της ολικής οξύτητας των δύο οίνων (BIB και Γ.Φ.) στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης και οι στατιστικές διαφορές των τιμών του κάθε δείγματος συναρτήσει του χρόνου, και στον πίνακα 5.2 οι τιμές της συγκεντρώσεως της ολικής οξύτητας οίνων και οι στατιστικές τους διαφορές (μεταξύ των διαφορετικών περιπτώσεων συσκευασίας και θερμοκρασίας συντήρησης) στο ίδιο χρονικό διάστημα συντήρησης.

Πίνακας 5.1. Τιμές της συγκεντρώσεως της ολικής οξύτητας των οίνων (εκφρασμένη σε g τρυγικού οξέος / L) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης.

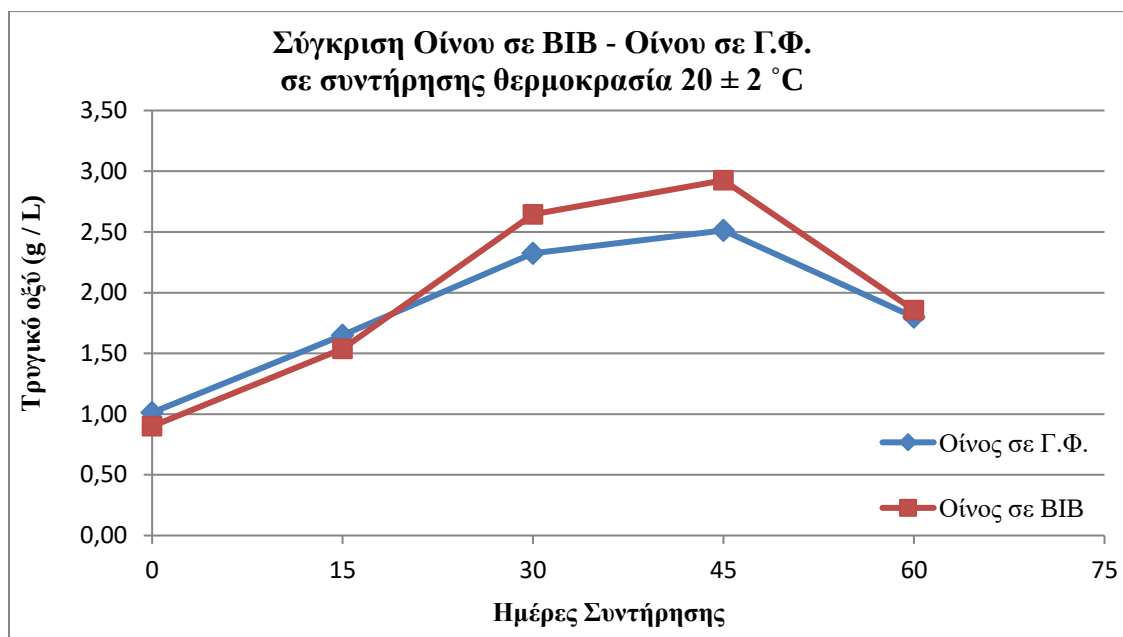
Ολική οξύτητα εκφρασμένη σε g τρυγικού οξέος / L				
Ημέρες Συν/σης	BIB (20 ± 2 °C)	Γ.Φ. (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γ.Φ. (4 ± 1 °C)
0	0,90±0,00 ^A	1,01±0,05 ^A	0,90±0,00 ^A	1,01±0,05 ^A
15	1,54±0,22 ^B	1,65±0,00 ^B	1,03±0,04 ^{A,B}	1,20±0,11 ^A
30	2,64±0,07 ^C	2,33±0,11 ^C	1,22±0,20 ^B	1,73±0,00 ^B
45	2,93±0,06 ^C	2,51±0,05 ^C	1,84±0,07 ^C	1,73±0,00 ^B
60	1,86±0,24 ^B	1,80±0,00 ^B	1,71±0,07 ^C	1,69±0,05 ^B
75	-	-	2,93±0,00 ^D	2,66±0,05 ^C
90	-	-	2,94±0,04 ^D	2,81±0,05 ^D
p<0.05	0.000	0.000	0.000	0.000

Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά στήλη παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey p<0.05).

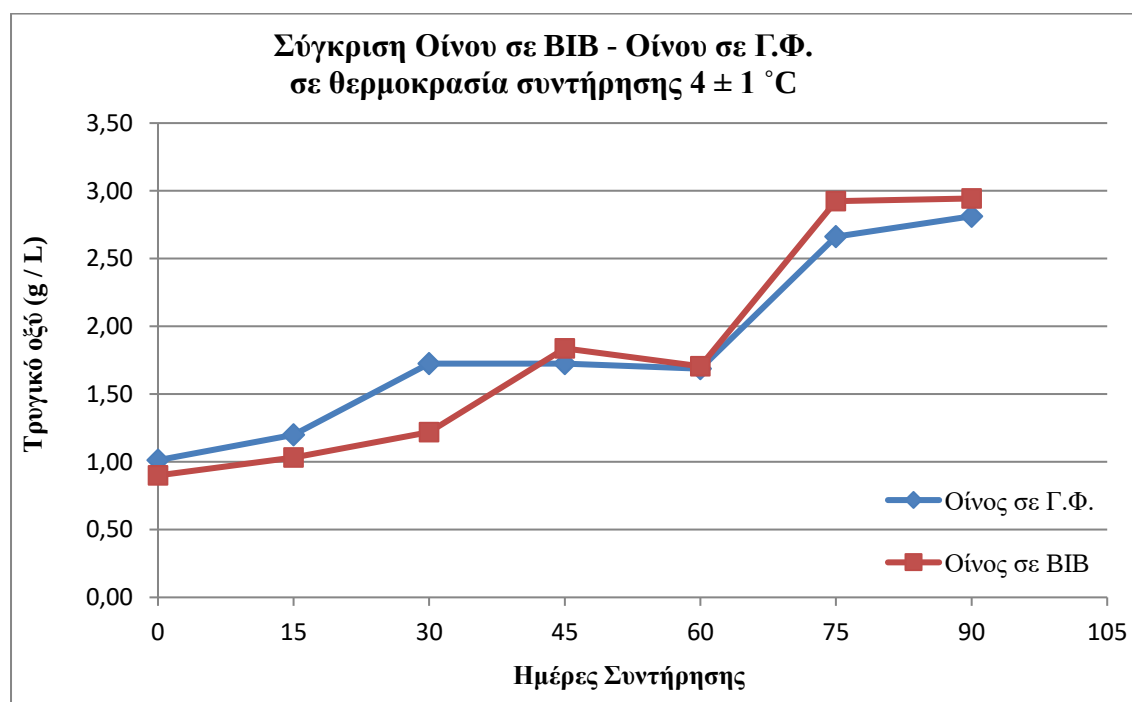
Πίνακας 5.2. Τιμές της συγκεντρώσεως της ολικής οξύτητας των οίνων εκφρασμένη σε g τρυγικού οξέος / L (σύγκριση μεταξύ των τεσσάρων οίνων στο ίδιο χρονικό διάστημα συντήρησης).

Ολική οξύτητα εκφρασμένη σε g τρυγικού οξέος / L					
Ημέρες Συν/σης	BIB (20 ± 2 °C)	Γ.Φ. (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γ.Φ. (4 ± 1 °C)	p<0.05
0	0,90±0,00 ^A	1,01±0,05 ^B	0,90±0,00 ^A	1,01±0,05 ^B	0.000
15	1,54±0,22 ^B	1,65±0,00 ^B	1,03±0,04 ^A	1,20±0,11 ^A	0.000
30	2,64±0,07 ^D	2,33±0,11 ^C	1,22±0,20 ^A	1,73±0,00 ^B	0.000
45	2,93±0,06 ^D	2,51±0,05 ^C	1,84±0,04 ^B	1,73±0,00 ^A	0.000
60	1,86±0,24 ^A	1,80±0,00 ^A	1,71±0,07 ^A	1,69±0,05 ^A	0.259

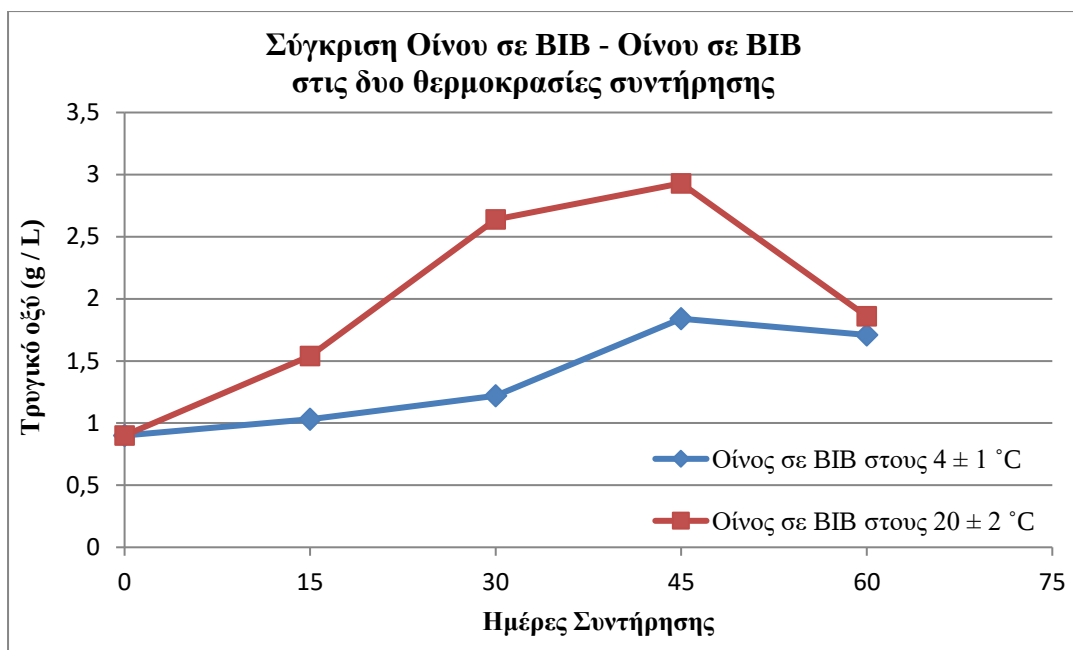
Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά γραμμή παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey p<0.05).



Σχήμα 5.7. Μεταβολή της συγκεντρώσεως της Ολικής οξύτητας συναρτήσει του χρόνου συντήρησης, Σύγκριση Οίνου σε BIB– Οίνου σε Γ.Φ. σε θερμοκρασία συντήρησης $20 \pm 2^\circ\text{C}$.



Σχήμα 5.8. Μεταβολή της συγκεντρώσεως της Ολικής οξύτητας συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε Γ.Φ. σε θερμοκρασία συντήρησης $4 \pm 1^\circ\text{C}$.



Σχήμα 5.9. Μεταβολή της συγκεντρώσεως της Ολικής οξύτητας συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε BIB στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης.

Η ολική οξύτητα των οίνων κυμάνθηκε σε πολύ χαμηλά επίπεδα (από 0,90 έως 2,94 g τρυγικού οξέος / L). Η πολύ χαμηλή ολική οξύτητα ήταν αναμενόμενη, διότι το γλεύκος της ποικιλίας Αγιωργίτικο έχει χαμηλή οξύτητα: 4,4 – 6,4 g/L σε τρυγικό οξύ (Σταυρακάκης, 2010). Κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης, η παραγωγή αλκοόλης μειώνει την διαλυτότητα του όξινου τρυγικού καλίου με αποτέλεσμα την καθίζηση και την μείωση της οξύτητας (Σουφλερός, 2012).

Η ολική οξύτητα των οίνων που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 20 ± 2 °C, αυξήθηκε στατιστικά σημαντικά ($p < 0.05$) κατά το χρονικό διάστημα 0-45 ημερών συντήρησης, ενώ κατά το χρονικό διάστημα 45-60 ημερών συντήρησης παρατηρήθηκε μείωση των τιμών της συγκεντρώσεως της ολικής οξύτητας.

Η ολική οξύτητα των οίνων που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 4 ± 1 °C, αυξήθηκε στατιστικά σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (0-90 ημέρες συντήρησης).

Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) οι οίνοι στις Γυάλινες φιάλες είχαν σημαντικά υψηλότερη ($p < 0.05$) συγκέντρωση σε ολική οξύτητα από τους οίνους σε BIBs, ενώ στις 60 ημέρες συντήρησης δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της ολικής οξύτητας μεταξύ των 4 οίνων.

Οι Blake et al. (2009) σε μελέτη δύο οίνων, Riesling (λευκός οίνος) και Cabernet Franc (ερυθρός οίνος) αναφέρουν ότι δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) στις τιμές της ολικής οξύτητας μεταξύ των οίνων σε Γυάλινη φιάλη (με διάφορους τύπους φελλών) και Tetrapack, μετά από χρονικό διάστημα 12 μηνών αποθήκευσης και θερμοκρασία συντήρησης 20 °C.

Οι Hopfer et al. (2012) σε μελέτη λευκού οίνου της ποικιλίας Chardonnay (σε ακέραιες συσκευασίες) αναφέρουν ότι δεν παρατήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) στις τιμές της ολικής οξύτητας μεταξύ των οίνων (1. Γυάλινη φιάλη με φυσικό φελλό 2. Γυάλινη φιάλη με συνθετικό φελλό 3. Γυάλινη φιάλη με βιδωτό πώμα 4. BIB 5.

BIB με τροποποιημένη ατμόσφαιρα - μειωμένη περιεκτικότητα σε O₂) σε δύο θερμοκρασίες συντήρησης (10 και 20 °C) μετά από χρονικό διάστημα 3 μηνών αποθήκευσης, αλλά και μεταξύ των οίνων που διατηρήθηκαν στις δύο διαφορετικές θερμοκρασίες. Αναφέρουν επίσης δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p>0.05$) των τιμών της ολικής οξύτητας συναρτήσει του χρόνου σε όλους τους οίνους.

Οι Revi et. al. (2014) σε μελέτη λευκού οίνου της ποικιλίας Βηλάννα αναφέρουν ότι δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p>0.05$) στις τιμές της ολικής οξύτητας μεταξύ των οίνων σε Γυάλινη φιάλη, BIB-LDPE και BIB-EVA, κατά το χρονικό διάστημα από 0 έως 60 ημέρες αποθήκευσης και σε θερμοκρασία συντήρησης 20 °C, όμως κατά το χρονικό διάστημα από 60 έως 180 ημερών συντήρησης αναφέρουν ότι παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p<0.05$) στις τιμές της ολικής οξύτητας, με τον οίνο στην Γυάλινη φιάλη να έχει την μικρότερη συγκέντρωση σε τρυγικό οξύ (Γυάλινη φιάλη<BIB-LDPE<BIB-EVA). Αναφέρουν επίσης στατιστική σημαντική αύξηση ($p<0.05$) των τιμών της ολικής οξύτητας συναρτήσει του χρόνου σε όλους τους οίνους.

Οι Hopfer et al. (2013) σε μελέτη ερυθρού οίνου της ποικιλίας Cabernet Sauvignon (σε ακέραιες συσκευασίες) αναφέρουν ότι δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p>0.05$) στις τιμές της ολικής οξύτητας μεταξύ των οίνων (1. Γυάλινη φιάλη με φυσικό φελλό 2. Γυάλινη φιάλη με συνθετικό φελλό 3. Γυάλινη φιάλη με βιδωτό πώμα 4. BIB 5. BIB με τροποποιημένη ατμόσφαιρα - μειωμένη περιεκτικότητα σε O₂) που διατηρήθηκαν στην ίδια θερμοκρασία συντήρησης (10 και 20 °C) μετά από χρονικό διάστημα 6 μηνών αποθήκευσης, αλλά και μεταξύ των οίνων που διατηρήθηκαν στις δύο διαφορετικές θερμοκρασίες. Αναφέρουν επίσης δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p>0.05$) των τιμών της ολικής οξύτητας συναρτήσει του χρόνου σε όλους τους οίνους.

Στην παρούσα μελέτη του ερυθρού οίνου της ποικιλίας Αγιωργίτικο στο χρονικό διάστημα των 60 ημερών δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στην ολική οξύτητα μεταξύ των 4 οίνων (μεταξύ των περιπτώσεων συσκευασίας και θερμοκρασίας συντήρησης, πίνακας 5.4.), γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τους Blake et al. (2009), Revi et. al. (2014) και Hopfer et al. (2013).

5.4. Πτητική οξύτητα

Για να θεωρηθεί μία οινοποίηση επιτυχημένη, θα πρέπει η πτητική οξύτητα του οίνου να κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα και να μην ξεπερνάει τα 0,5 – 0,6 g/L σε θειικό οξύ (0,6 – 0,7 g/L σε οξικό οξύ) (Σουφλερός, 2012). Στους οίνους που μελετήθηκαν η οξύτητα κυμάνθηκε χαμηλά επίπεδα και εντός των ορίων (0,36 – 0,63 g/L σε οξικό οξύ).

Στον πίνακα 5.3 δίνονται οι τιμές της συγκεντρώσεως της πτητικής οξύτητας των δύο οίνων (σε BIB και Γυαλί) στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης (20 ± 2 °C και 4 ± 1 °C) και οι στατιστικές διαφορές των τιμών του κάθε δείγματος συναρτήσει του χρόνου, και στον πίνακα 5.4 οι τιμές της συγκεντρώσεως της πτητικής οξύτητας των οίνων και οι στατιστικές τους διαφορές (μεταξύ των διαφορετικών περιπτώσεων συσκευασίας και θερμοκρασίας συντήρησης) στο ίδιο χρονικό διάστημα συντήρησης, ενώ στα σχήματα 5.10, 5.11 και 5.12 οι γραφικές παραστάσεις της μεταβολής της συγκεντρώσεως της πτητικής οξύτητας των οίνων σε BIB και των οίνων σε Γυάλινη φιάλη στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης.

Πίνακας 5.3. Τιμές της συγκεντρώσεως της πτητικής οξύτητας των οίνων (εκφρασμένη σε g οξικού οξέος / L) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης.

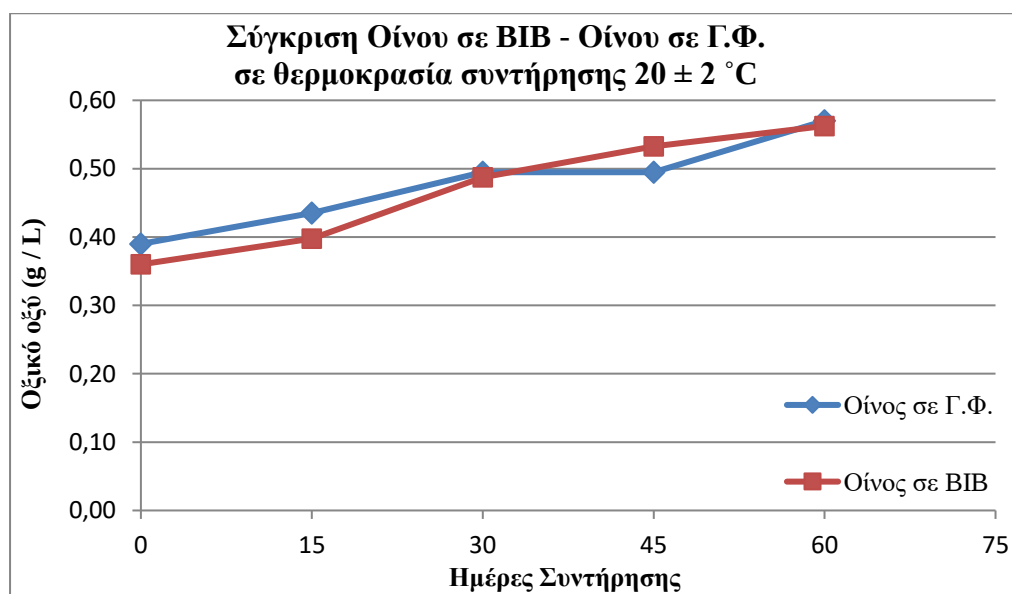
Πτητική οξύτητα εκφρασμένη σε g οξικού οξέος / L				
Ημέρες Συν/σης	BIB (20 ± 2 °C)	Γ.Φ. (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γ.Φ. (4 ± 1 °C)
0	0,36±0,00 ^A	0,39±0,00 ^A	0,36±0,00 ^A	0,39±0,00 ^A
15	0,40±0,03 ^A	0,44±0,02 ^{A,B}	0,47±0,02 ^B	0,47±0,02 ^B
30	0,49±0,02 ^B	0,50±0,02 ^{B,C}	0,49±0,02 ^B	0,47±0,02 ^B
45	0,53±0,02 ^{B,C}	0,50±0,02 ^{B,C}	0,49±0,02 ^B	0,47±0,02 ^B
60	0,56±0,04 ^C	0,57±0,04 ^C	0,56±0,04 ^C	0,62±0,02 ^C
75	-	-	0,58±0,03 ^C	0,63±0,00 ^C
90	-	-	0,61±0,05 ^C	0,51±0,00 ^B
p<0.05	0.000	0.006	0.000	0.000

Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά στήλη παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey p<0.05).

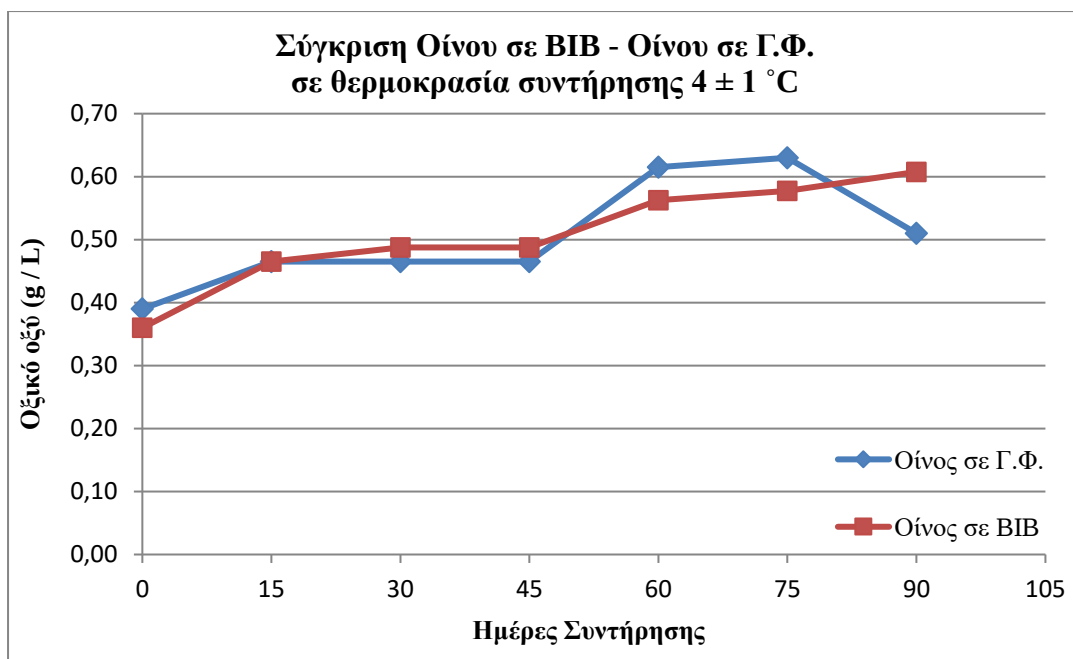
Πίνακας 5.4. Τιμές της συγκεντρώσεως της πτητικής οξύτητας των οίνων εκφρασμένη σε g οξικού οξέος / L (σύγκριση μεταξύ των τεσσάρων Οίνων στο ίδιο χρονικό διάστημα συντήρησης).

Πτητική οξύτητα εκφρασμένη σε g οξικού οξέος / L					
Ημέρες Συν/σης	BIB (20 ± 2 °C)	Γ.Φ. (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γ.Φ. (4 ± 1 °C)	p<0.05
0	0,36±0,00 ^A	0,39±0,00 ^B	0,36±0,00 ^A	0,39±0,00 ^B	0.000
15	0,40±0,03 ^A	0,44±0,02 ^{A,B}	0,47±0,02 ^B	0,47±0,02 ^B	0.020
30	0,49±0,02 ^A	0,50±0,02 ^A	0,49±0,02 ^A	0,47±0,02 ^A	0.103
45	0,53±0,02 ^A	0,50±0,02 ^B	0,49±0,02 ^B	0,47±0,02 ^B	0.010
60	0,56±0,04 ^A	0,57±0,04 ^A	0,56±0,04 ^A	0,62±0,02 ^A	0.124

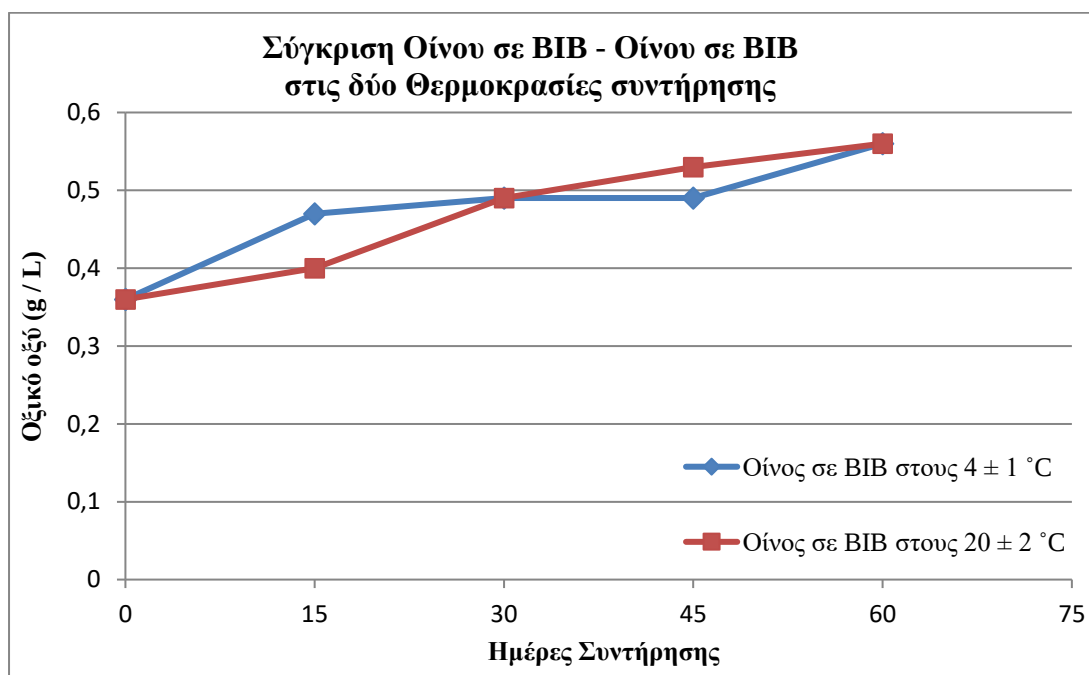
Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά γραμμή παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey p<0.05).



Σχήμα 5.10. Μεταβολή της συγκεντρώσεως της πτητικής οξύτητας συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε Γ.Φ. σε θερμοκρασία συντήρησης 20 ± 2 °C.



Σχήμα 5.11. Μεταβολή της συγκεντρώσεως της πτητικής οξύτητας συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε Γ.Φ. σε θερμοκρασία συντήρησης $4 \pm 1^\circ\text{C}$.



Σχήμα 5.12. Μεταβολή της συγκεντρώσεως της πτητικής οξύτητας συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε BIB στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης.

Η πτητική οξύτητα των οίνων σε BIB ($20 \pm 2^\circ\text{C}$), σε Γυάλινη φιάλη ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) και σε BIB ($4 \pm 1^\circ\text{C}$), αυξήθηκε στατιστικά σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης, ενώ η πτητική οξύτητα του οίνου της Γυάλινη φιάλης ($4 \pm 1^\circ\text{C}$) αυξήθηκε στατιστικά σημαντικά ($p < 0.05$) κατά το χρονικό διάστημα 0-75 ημερών συντήρησης, και στην συνέχεια μειώθηκε στατιστικά σημαντικά ($p < 0.05$) μέχρι το χρονικό διάστημα των 90 ημερών συντήρησης.

Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) οι οίνοι στις Γυάλινες φιάλες είχαν σημαντικά υψηλότερη ($p < 0.05$) συγκέντρωση σε πτητική οξύτητα από τους οίνους σε BIBs, ενώ στις 60 ημέρες συντήρησης δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της πτητικής οξύτητας μεταξύ των 4 οίνων (μεταξύ των περιπτώσεων συσκευασίας και θερμοκρασίας συντήρησης).

Οι Hopfer et al. (2012) σε μελέτη λευκού οίνου της ποικιλίας Chardonnay (σε ακέραιες συσκευασίες), αναφέρουν ότι δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) στις τιμές της πτητικής οξύτητας μεταξύ των οίνων (1. Γυάλινη φιάλη με φυσικό φελλό 2. Γυάλινη φιάλη με συνθετικό φελλό 3. Γυάλινη φιάλη με βιδωτό πώμα 4. BIB 5. BIB με τροποποιημένη ατμόσφαιρα -μειωμένη περιεκτικότητα σε O_2) σε δύο θερμοκρασίες συντήρησης (10 και 20 °C), αλλά και μεταξύ των οίνων που διατηρήθηκαν σε διαφορετική θερμοκρασία, μετά από χρονικό διάστημα 3 μηνών αποθήκευσης.

Οι Revi et. al. (2014) σε μελέτη λευκού οίνου της ποικιλίας Βηλάννα αναφέρουν ότι δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) στις τιμές της πτητικής οξύτητας μεταξύ των οίνων σε Γυάλινη φιάλη, BIB-LDPE και BIB-EVA, κατά το χρονικό διάστημα από 0 έως 180 ημέρες αποθήκευσης και σε θερμοκρασία συντήρησης 20 °C.

Οι Hopfer et al. (2013) σε μελέτη ερυθρού οίνου της ποικιλίας Cabernet Sauvignon (σε ακέραιες συσκευασίες), αναφέρουν ότι δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) στις τιμές της πτητικής οξύτητας μεταξύ των οίνων (1. Γυάλινη φιάλη με φυσικό φελλό 2. Γυάλινη φιάλη με συνθετικό φελλό 3. Γυάλινη φιάλη με βιδωτό πώμα 4. BIB 5. BIB με τροποποιημένη ατμόσφαιρα - μειωμένη περιεκτικότητα σε O_2) που διατηρήθηκαν στην ίδια θερμοκρασία συντήρησης (10 και 20 °C), αλλά και μεταξύ των οίνων που διατηρήθηκαν σε διαφορετική θερμοκρασία, μετά από χρονικό διάστημα 6 μηνών αποθήκευσης, με εξαίρεση τον οίνο σε Γυάλινη φιάλη (με φυσικό φελλό) όπου είχε στατιστικά μειωμένη πτητική οξύτητα και στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης.

Στην παρούσα μελέτη του ερυθρού οίνου της ποικιλίας Αγιωργίτικο, δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της πτητικής οξύτητας μεταξύ των οίνων μετά από 60 ημέρες συντήρησης (μεταξύ των διαφορετικών περιπτώσεων συσκευασίας και θερμοκρασίας συντήρησης), γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τους Hopfer et al. (2012) και Hopfer et al. (2013).

5.5. Ολικό θειώδες

Στον πίνακα 5.5 δίνονται οι τιμές της συγκεντρώσεως του ολικού θειώδους των δύο οίνων (BIB και Γυάλινη φιάλης) στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης (20 ± 2 °C και 4 ± 1 °C) και οι στατιστικές διαφορές των τιμών του κάθε οίνου συναρτήσει χρόνου, και στον πίνακα 5.6 οι τιμές του ολικού θειώδους των οίνων και οι στατιστικές τους διαφορές (μεταξύ των διαφορετικών περιπτώσεων συσκευασίας και θερμοκρασίας συντήρησης) στο ίδιο χρονικό διάστημα συντήρησης, ενώ στα σχήματα 5.13, 5.14 και 5.15 οι γραφικές παραστάσεις της μεταβολής της συγκεντρώσεως του ολικού θειώδους των Οίνων σε BIB και των Οίνων σε Γυάλινες φιάλες στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης.

Πίνακας 5.5. Τιμές της συγκεντρώσεως του ολικού θειώδους των οίνων (εκφρασμένη σε mg SO₂ / L) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης.

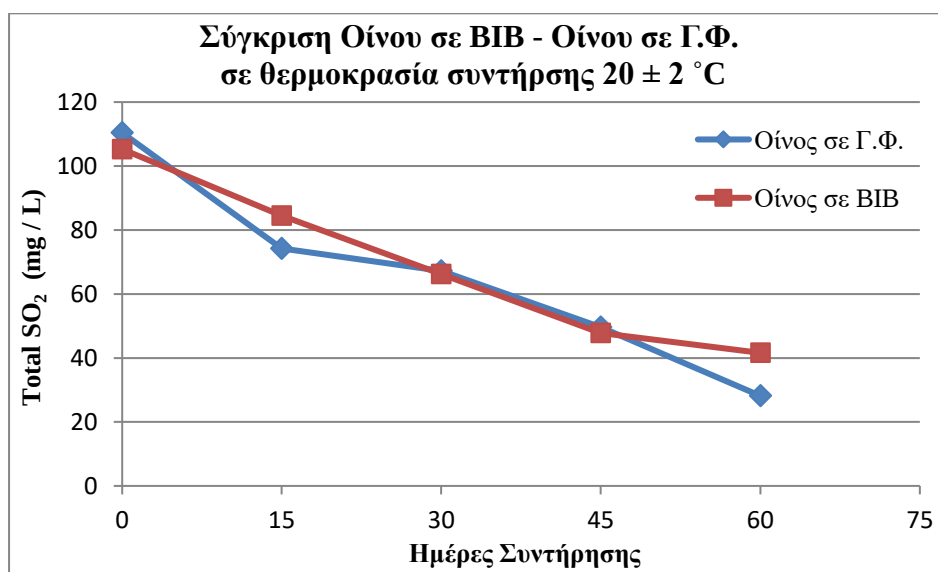
Ολικό Θειώδες εκφρασμένο σε mg SO ₂ / L				
Ημέρες Συν/σης	BIB (20 ± 2 °C)	Γ.Φ. (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γ.Φ. (4 ± 1 °C)
0	105,28±0,37 ^E	110,40±2,26 ^E	105,28±0,37 ^F	110,40±2,26 ^E
15	84,48±2,02 ^D	74,24±0,91 ^D	93,12±1,33 ^E	86,40±0,91 ^D
30	66,24±2,12 ^C	67,20±1,81 ^C	79,52±1,68 ^D	66,56±1,81 ^C
45	47,84±1,09 ^B	49,60±0,45 ^B	71,68±1,17 ^C	54,72±1,36 ^B
60	41,60±2,28 ^A	28,16±0,91 ^A	57,76±4,88 ^B	51,20±1,81 ^{A,B}
75	-	-	49,28±2,72 ^A	48,32±0,45 ^A
90	-	-	48,64±2,61 ^A	47,68±1,36 ^A
p<0.05	0.000	0.000	0.000	0.000

Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά στήλη παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey p<0.05).

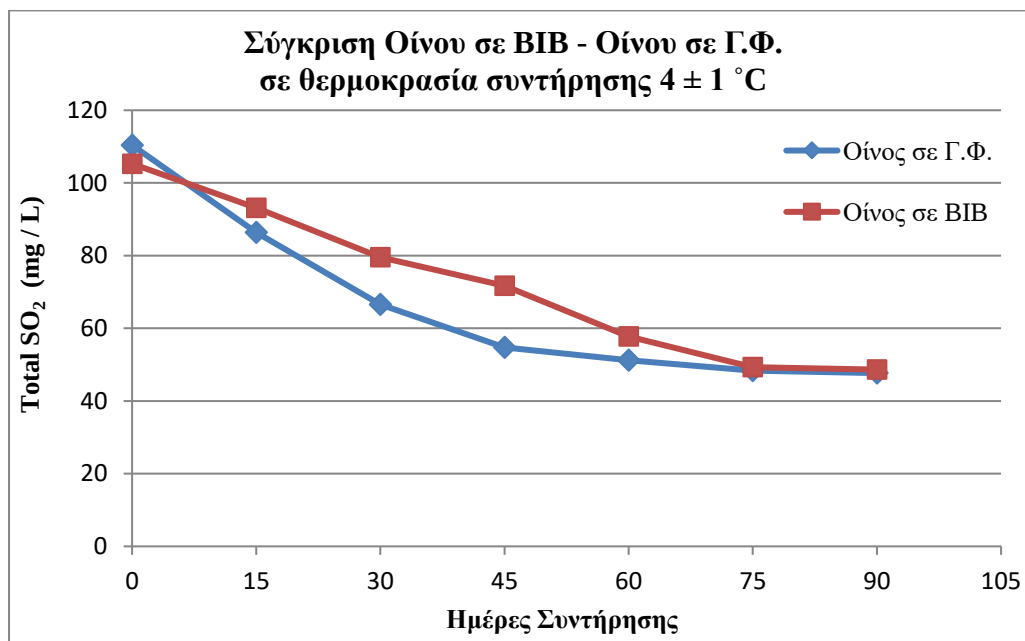
Πίνακας 5.6. Τιμές της συγκεντρώσεως του ολικού θειώδους των οίνων εκφρασμένη σε mg SO₂ / L (σύγκριση μεταξύ των τεσσάρων Οίνων στο ίδιο χρονικό διάστημα συντήρησης).

Ολικό Θειώδες εκφρασμένο σε mg SO ₂ / L					
Ημέρες Συν/σης	BIB (20 ± 2 °C)	Γ.Φ. (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γ.Φ. (4 ± 1 °C)	p<0.05
0	105,28±0,37 ^A	110,40±2,26 ^B	105,28±0,37 ^A	110,40±2,26 ^B	0.000
15	84,48±2,02 ^B	74,24±0,91 ^A	93,12±1,33 ^C	86,40±0,91 ^B	0.000
30	66,24±2,12 ^A	67,20±1,81 ^A	79,52±1,68 ^B	66,56±1,81 ^A	0.000
45	47,84±1,09 ^A	49,60±0,45 ^A	71,68±1,17 ^C	54,72±1,36 ^B	0.000
60	41,60±2,28 ^B	28,16±0,91 ^A	57,76±4,88 ^D	51,20±1,81 ^C	0.000

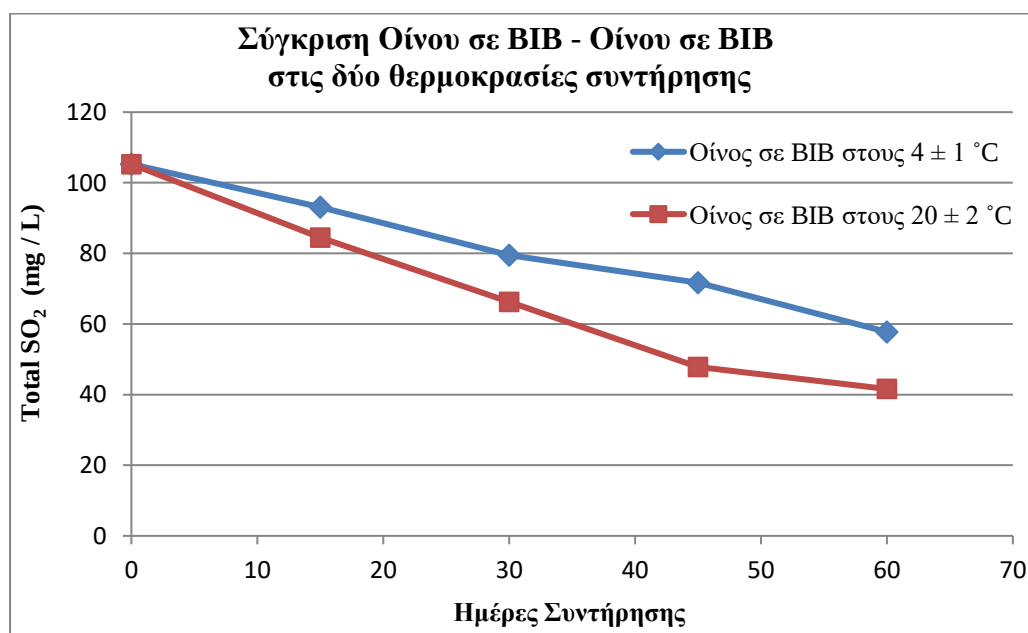
Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά γραμμή παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey p<0.05).



Σχήμα 5.13. Μεταβολή της συγκεντρώσεως του ολικού θειώδους συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε Γ.Φ. σε θερμοκρασία συντήρησης 20 ± 2 °C.



Σχήμα 5.14. Μεταβολή της συγκεντρώσεως του ολικού θειώδους συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε Γ.Φ. σε θερμοκρασία συντήρησης $4 \pm 1^\circ\text{C}$.



Σχήμα 5.15. Μεταβολή της συγκεντρώσεως του ολικού θειώδους συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε BIB στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης.

Η συγκέντρωση του ολικού θειώδους κυμάνθηκε αρχικά σε πολύ καλά επίπεδα, τόσο για τον Οίνο σε BIB (105,28 mg/L) όσο και για το Οίνο σε Γυάλινη φιάλη (110,40 mg/L).

Η συγκέντρωση του ολικού θειώδους των οίνων που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία $20 \pm 2^\circ\text{C}$, μειώθηκε στατιστικά σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (0-60 ημέρες συντήρησης).

Η συγκέντρωση του ολικού θειώδους των οίνων που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 4 ± 1 °C, μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) μέχρι το χρονικό διάστημα των 75 ημερών συντήρησης, όπου και παρέμεινε σταθερή μέχρι τις 90 ημέρες συντήρησης.

Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) οι οίνοι στις Γυάλινες φιάλες είχαν σημαντικά υψηλότερη ($p < 0.05$) συγκέντρωση σε ολικό θειώδες από τους οίνους σε BIBs, ενώ στις 60 ημέρες συντήρησης παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές ($p < 0.05$) διαφορές μεταξύ των 4 οίνων. Στις 60 ημέρες συντήρησης οι οίνοι που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 4 ± 1 °C είχαν σημαντικά ($p < 0.05$) υψηλότερη συγκέντρωση σε ολικό θειώδες από τους οίνους που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 20 ± 2 °C. Ο οίνος σε BIB (4 ± 1 °C) είχε την υψηλότερη συγκέντρωση σε ολικό θειώδες, ενώ ο οίνος της Γυάλινης φιάλης (20 ± 2 °C) είχε την μεγαλύτερη απώλεια σε ολικό θειώδες.

Οι οίνοι BIBs είχαν στατιστικά υψηλότερη ($p < 0.05$) συγκέντρωση σε ολικό θειώδες από τους οίνους σε Γυάλινες φιάλες στην ίδια θερμοκρασία συντήρησης.

Οι Moreira et al. (2016) σε μελέτη ερυθρού οίνου, αναφέρουν ότι παρατήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) στις τιμές του ολικού θειώδους μεταξύ των οίνων σε Γυάλινη φιάλη (με φυσικό φελλό) και σε BIB, σε θερμοκρασία κελαριού και για χρονικό διάστημα 12 μηνών, με τον οίνο στην Γυάλινη φιάλη να έχει την υψηλότερη συγκέντρωση σε ολικό θειώδες. Αναφέρουν επίσης στατιστικά σημαντική μείωση των τιμών του ολικού θειώδους συναρτήσει του χρόνου συντήρησης για τον οίνο σε BIB, ενώ η συγκέντρωση του ολικού θειώδους στην Γυάλινη φιάλη (με φυσικό φελλό) παρέμεινε σταθερή ($p > 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης.

Οι Hopfer et al. (2012) σε μελέτη λευκού οίνου της ποικιλίας Chardonnay (σε ακέραιες συσκευασίες), αναφέρουν ότι παρατήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) στις τιμές του ολικού θειώδους μεταξύ των οίνων (1. Γυάλινη φιάλη με φυσικό φελλό 2. Γυάλινη φιάλη με συνθετικό φελλό 3. Γυάλινη φιάλη με βιδωτό πώμα 4. BIB 5. BIB με τροποποιημένη ατμόσφαιρα-μειωμένη περιεκτικότητα σε O_2) που διατηρήθηκαν σε διαφορετική θερμοκρασία συντήρησης (10 και 20 °C), μετά από χρονικό διάστημα 3 μηνών αποθήκευσης, με τους οίνους στους 10 °C να έχουν στατιστικά υψηλότερη συγκέντρωση σε ολικό θειώδες. Αναφέρουν επίσης ότι η συγκέντρωση του ολικού θειώδους των οίνων σε BIB ήταν στατιστικά υψηλότερη από τους οίνους σε Γυάλινες φιάλες στην ίδια θερμοκρασία συντήρησης.

Οι Revi et al. (2014) σε μελέτη λευκού οίνου της ποικιλίας Βηλάννα αναφέρουν ότι παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) στις τιμές του ολικού θειώδους μεταξύ των οίνων σε Γυάλινη φιάλη, BIB-LDPE και BIB-EVA, κατά το χρονικό διάστημα από 0 έως 180 ημέρες αποθήκευσης και σε θερμοκρασία συντήρησης 20 °C, με τον οίνο στην Γυάλινη φιάλη να έχει την υψηλότερη συγκέντρωση σε ολικό θειώδες (Γυάλινη φιάλη > BIB-EVA > BIB-LDPE). Αναφέρουν επίσης ότι παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική μείωση του ολικού θειώδους συναρτήσει του χρόνου σε όλους τους οίνους.

Οι Hopfer et al. (2013) σε μελέτη ερυθρού οίνου της ποικιλίας Cabernet Sauvignon (σε ακέραιες συσκευασίες), αναφέρουν ότι δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) στις τιμές του ολικού θειώδους μεταξύ των οίνων (1. Γυάλινη φιάλη με φυσικό φελλό 2. Γυάλινη φιάλη με συνθετικό φελλό 3. Γυάλινη φιάλη με βιδωτό πώμα 4. BIB 5. BIB με τροποποιημένη ατμόσφαιρα - μειωμένη περιεκτικότητα σε O_2) που διατη-

ρήθηκαν στην ίδια θερμοκρασία συντήρησης (10 και 20 °C), μετά από χρονικό διάστημα 6 μηνών αποθήκευσης. Αναφέρουν επίσης ότι παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική μείωση ($p < 0.05$) του ολικού θειώδους συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους.

Οι Mentana et al. (2009) σε μελέτη ερυθρού οίνου εμφιαλωμένο σε τρεις διαφορετικές συσκευασίες (1. Γυάλινη φιάλη 2. OxSc-PET (με σάρωση O₂) 3. PET), αναφέρουν ότι δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στις τιμές του ολικού θειώδους μεταξύ των οίνων σε Γυάλινη φιάλη και OxSc-PET (με σάρωση O₂), ενώ ο οίνος σε PET είχε στατιστικά μικρότερη συγκέντρωση σε ολικό θειώδες, μετά από 7 μήνες συντήρησης στους 15-18 °C. Αναφέρουν επίσης ότι παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική μείωση των τιμών του ολικού θειώδους συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους.

Στην παρούσα μελέτη του ερυθρού οίνου της ποικιλίας Αγιωργίτικο, παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) των τιμών του ολικού θειώδους σε όλους τους οίνους, μετά από 60 ημέρες συντήρησης. Ο οίνος σε BIB είχε υψηλότερη συγκέντρωση σε ολικό θειώδες από τον οίνο της Γυάλινης φιάλης και στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης. Οι οίνοι που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 4 ± 1 °C είχαν υψηλότερη συγκέντρωση σε ολικό θειώδες από τους αντίστοιχους οίνους που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 20 ± 2 °C. Παρατηρήθηκε επίσης στατιστικά σημαντική μείωση ($p < 0.05$) των τιμών του ολικού θειώδους συναρτήσει του χρόνου, σε όλους τους οίνους, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τους Hopfer et al. (2012).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης η συγκέντρωση του ολικού θειώδους στους οίνους επηρεάζεται από την θερμοκρασία συντήρησης και τον τύπο της συσκευασίας. Η συγκέντρωση του ολικού θειώδους μειώνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του οξυγόνου (Lemaire and Ducournau, 2002). Η διαπερατότητα των αερίων στα πολυμερικά υλικά αυξάνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, διότι, η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται και αύξηση του συντελεστή διαλυτότητας των αερίων (Μπαδέκα, 2012). Η μείωση του ολικού θειώδους στην Γυάλινη φιάλη (20 ± 2 °C) οφείλεται στην περιεκτικότητα του υπερκείμενου χώρου σε O₂ ίσως/και από τη διαπερατότητα του συνθετικού φελλού από τα αέρια. Σημαντικό ρόλο στην οξείδωση του οίνου σε Γυάλινη φιάλη παίζει και ο όγκος του υπερκείμενου χώρου. Μία ήπια μορφή οξείδωσης μπορεί να ακολουθήσει μετά την εμφιάλωση αν το οξυγόνο παραμείνει στον υπερκείμενο χώρο. Ο όγκος του O₂ στον υπερκείμενο χώρο της γυάλινης φιάλης μπορεί να είναι οκταπλάσιος από τον όγκο του O₂ που απορροφάται από τον οίνο κατά την πλήρωση (διαλυμένο O₂) (Jackson, 2008).

5.6. Ελεύθερο θειώδες

Το ελεύθερο θειώδες βρίσκεται στον οίνο υπό την μορφή SO₂, H₂SO₃⁻ ή θειωδών αλάτων με τα κατιόντα του οίνου (Jackson, 2008). Το ελεύθερο θειώδες παρέχει στον οίνο αντιμικροβιακές όσο και αντιοξειδωτικές ιδιότητες που μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την ποιότητα του κρασιού, ειδικά κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης (Iland, 2004).

Στον πίνακα 5.7 δίνονται οι τιμές της συγκεντρώσεως του ελεύθερου θειώδους των δύο οίνων (BIB και γυαλί) στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης (20 ± 2 °C και 4 ± 1 °C) και οι στατιστικές διαφορές των τιμών του κάθε δείγματος συναρτήσει του χρόνου, και στον πίνακα 5.8 οι τιμές της συγκεντρώσεως του ελεύθερου θειώδους των οίνων και οι στατι-

στικές τους διαφορές (μεταξύ των διαφορετικών περιπτώσεων συσκευασίας και θερμοκρασίας συντήρησης) στο ίδιο χρονικό διάστημα συντήρησης.

Πίνακας 5.7. Τιμές της συγκεντρώσεως του ελεύθερου θειώδους των οίνων (εκφρασμένη σε mg SO₂ / L) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης.

Ελεύθερο θειώδες εκφρασμένο σε mg SO ₂ / L				
Ημέρες Συν/σης	BIB (20 ± 2 °C)	Γ.Φ. (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γ.Φ. (4 ± 1 °C)
0	3,84±0,00 ^C	4,48±0,00 ^C	3,84±0,00 ^B	4,48±0,00 ^B
15	3,20±0,00 ^B	3,52±0,00 ^B	3,84±0,00 ^B	4,16±0,45 ^B
30	2,40±0,32 ^A	2,24±0,45 ^A	3,52±0,37 ^B	3,84±0,91 ^{A,B}
45	2,08±0,32 ^A	2,24±0,45 ^A	2,72±0,32 ^A	3,20±0,00 ^{A,B}
60	2,08±0,32 ^A	2,24±0,45 ^A	2,56±0,52 ^A	2,88±0,45 ^{A,B}
75	-	-	2,24±0,37 ^A	2,24±0,45 ^A
90	-	-	2,24±0,37 ^A	2,24±0,45 ^A
p<0.05	0.000	0.000	0.000	0.011

Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά στήλη παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey, p<0.05).

Πίνακας 5.8. Τιμές της συγκεντρώσεως του ελεύθερου θειώδους των οίνων εκφρασμένη σε mg SO₂ / L (σύγκριση μεταξύ των τεσσάρων δειγμάτων στο ίδιο χρονικό διάστημα).

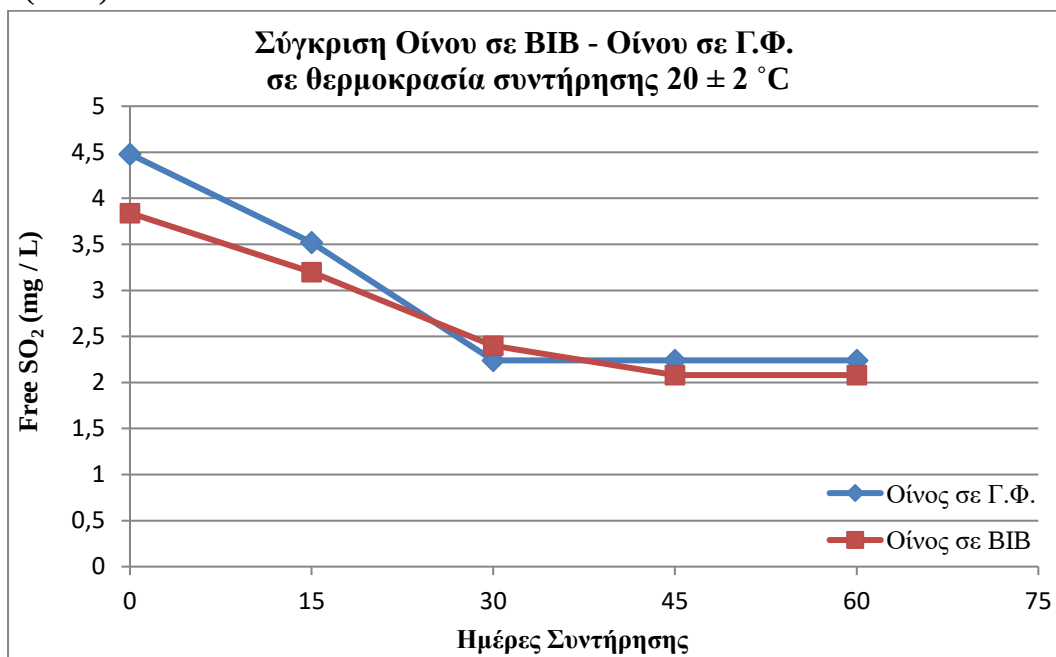
Ελεύθερο θειώδες εκφρασμένο σε mg SO ₂ / L					
Ημέρες Συν/σης	BIB (20 ± 2 °C)	Γ.Φ. (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γ.Φ. (4 ± 1 °C)	p<0.05
0	3,84±0,00 ^A	4,48±0,00 ^B	3,84±0,00 ^A	4,48±0,00 ^B	0.000
15	3,20±0,00 ^A	3,52±0,00 ^{A,B}	3,84±0,00 ^{B,C}	4,16±0,45 ^C	0.001
30	2,40±0,32 ^A	2,24±0,45 ^A	3,52±0,37 ^B	3,84±0,91 ^B	0.003
45	2,08±0,32 ^A	2,24±0,45 ^{A,B}	2,72±0,32 ^{B,C}	3,20±0,00 ^C	0.010
60	2,08±0,32 ^A	2,24±0,45 ^A	2,56±0,52 ^A	2,88±0,45 ^A	0.670

Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά γραμμή παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey p<0.05).

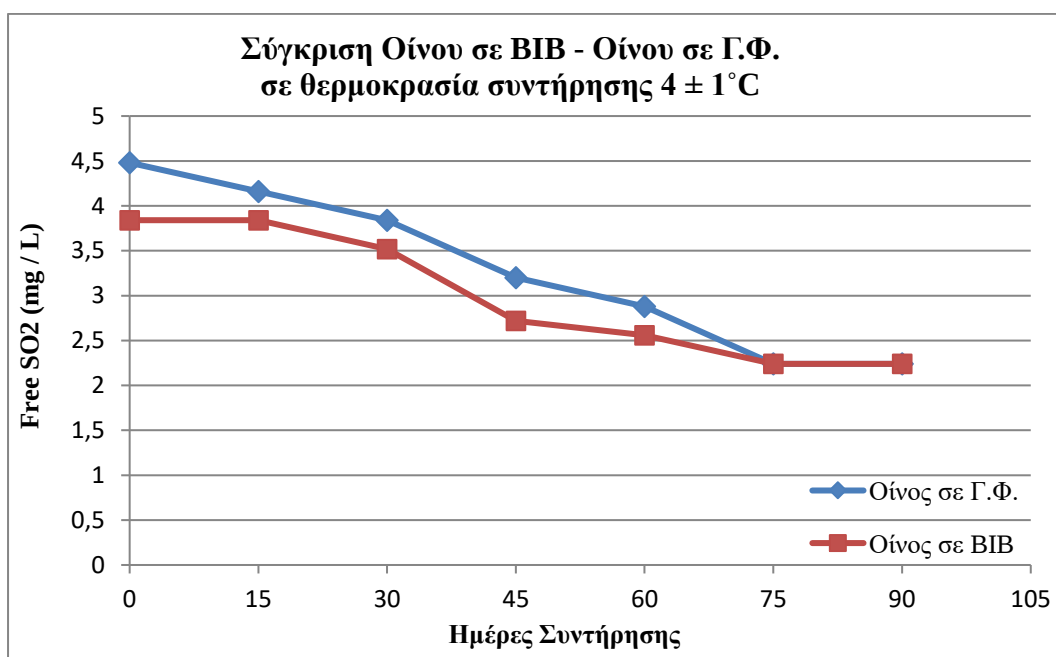
Η περιεκτικότητα σε ελεύθερο θειώδη ανυδρίτη κυμάνθηκε σε πάρα πολύ χαμηλά επίπεδα (από 4,48 έως 2,04 mg SO₂ /L), καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, τόσο στον οίνο σε BIB όσο και στον οίνο σε Γυάλινη φιάλη και στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης. Η περιεκτικότητα του ελεύθερου θειώδη ανυδρίτη σε pH 3,5 πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 43 mg/L για να έχει αντισηπτική δράση και να παρέχει προστασία στον οίνο. Το δραστικό HSO₃⁻ έχει αντισηπτική δράση όταν η συγκέντρωση του είναι μεγαλύτερη από 2 mg/L που αντιστοιχεί σε οίνο με ελεύθερο θειώδες 43 mg/L σε pH 3,5 (Τσακίρης, 1998), Συνεπώς, στην παρούσα μελέτη ο ελεύθερος θειώδης ανυδρίτης δεν παρείχε καμία προστασία στον οίνο.

Στην παρούσα μελέτη η συγκέντρωση του ελεύθερου θειώδους μειώθηκε σημαντικά συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους, ενώ στις 60 ημέρες συντήρησης δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές των τιμών της συγκεντρώσεως του ελεύθερου θειώδους (p>0.05) μεταξύ των οίνων (μεταξύ των διαφορετικών περιπτώσεων συσκευασίας και θερμοκρασίας συντήρησης) στο ίδιο χρονικό διάστημα συντή-

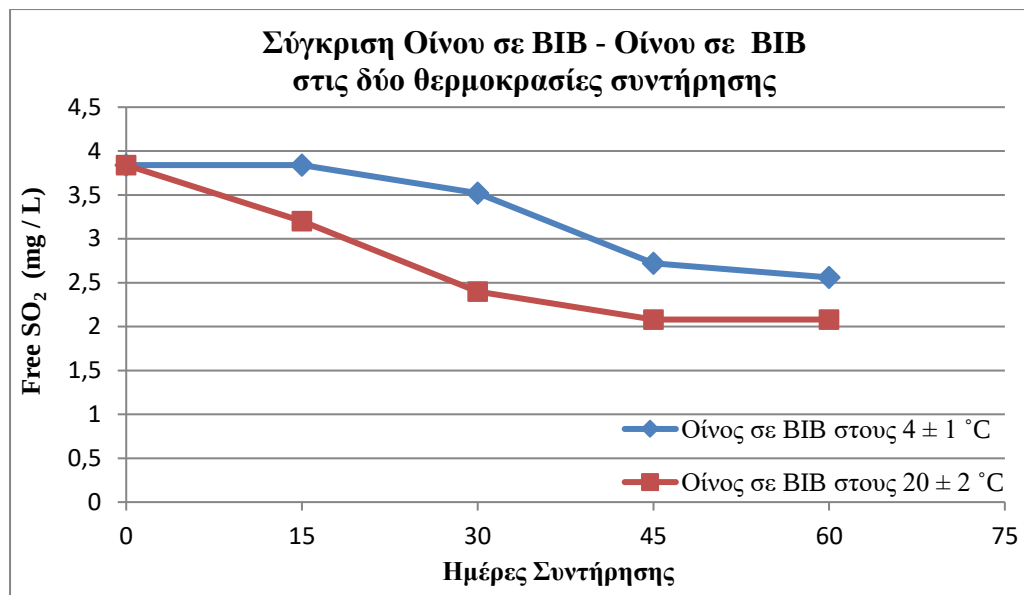
ρησης., γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τους Ghidossi et al. (2012) και τους Hopfer et al. (2013).



Σχήμα 5.16. Μεταβολή της συγκεντρώσεως του ελεύθερου θειώδους συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε Γ.Φ. σε θερμοκρασία συντήρησης $20 \pm 2^\circ\text{C}$.



Σχήμα 5.17. Μεταβολή της συγκεντρώσεως του ελεύθερου θειώδους συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε Γ.Φ. σε θερμοκρασία συντήρησης $4 \pm 1^\circ\text{C}$.



Σχήμα 5.18. Μεταβολή της συγκεντρώσεως του ελεύθερου θειώδους συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε BIB στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης.

Η συγκέντρωση του ελεύθερου θειώδους μειώθηκε σημαντικά συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) οι οίνοι στις Γυάλινες φιάλες είχαν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε ελεύθερο θειώδες από τους οίνους σε BIBs. Στις 60 ημέρες συντήρησης δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές των τιμών της συγκεντρώσεως του ελεύθερου θειώδους ($p > 0.05$) μεταξύ των οίνων.

Οι Ghidossi et al. (2012) σε μελέτη ερυθρού οίνου της ποικιλίας Bordeaux, αναφέρουν ότι δεν παρατήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) στις τιμές του ελεύθερου θειώδους μεταξύ των οίνων σε Γυαλί φιάλη, BIB (PE/EVOH/PE), και σε φιάλη PET, μετά από 18 μήνες αποθήκευσης στους 20 °C.

Οι Hopfer et al. (2012) παρατήρησαν ότι η περιεκτικότητα του ελεύθερου θειώδους στον οίνο Chardonnay, σε τρεις θερμοκρασίες συντήρησης 10, 20 και 40 °C, ήταν μεγαλύτερη στον οίνο στην Γυάλινη συσκευασία σε σχέση με τον οίνο σε BIB.

Οι Revi et. al. (2014) σε μελέτη λευκού οίνου της ποικιλίας Βηλάννα αναφέρουν ότι παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) στις τιμές του ελεύθερου θειώδους μεταξύ των οίνων σε Γυάλινη φιάλη, BIB-LDPE και BIB-EVA, κατά το χρονικό διάστημα από 0 έως 180 ημέρες αποθήκευσης και σε θερμοκρασία συντήρησης 20 °C, με τον οίνο στην Γυάλινη φιάλη να έχει την υψηλότερη συγκέντρωση σε ελεύθερο θειώδες (Γυάλινη φιάλη > BIB-EVA > BIB-LDPE). Αναφέρουν επίσης ότι παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική μείωση του ελεύθερου θειώδους συναρτήσει του χρόνου σε όλους τους οίνους.

Οι Moreira et al. (2016) σε μελέτη ερυθρού οίνου, αναφέρουν ότι παρατήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) στις τιμές του ελεύθερου θειώδους μεταξύ των οίνων σε Γυάλινη φιάλη (με φυσικό φελλό) και σε BIB, σε θερμοκρασία κελαριού και για χρονικό διάστημα 12 μηνών, με τον οίνο στην Γυάλινη φιάλη να έχει την υψηλότερη συγκέντρωση σε ελεύθερο θειώδες. Αναφέρουν επίσης στατιστικά σημαντική μείωση των

τιμών του ελεύθερου θειώδους συναρτήσει του χρόνου συντήρησης και για τους δύο οίνους.

Οι Hopfer et al. (2013) σε μελέτη ερυθρού οίνου της ποικιλίας Cabernet Sauvignon (σε αέριες συσκευασίες), αναφέρουν ότι δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p>0.05$) στις τιμές του ελεύθερου θειώδους μεταξύ των οίνων (1. Γυάλινη φιάλη με φυσικό φελλό 2. Γυάλινη φιάλη με συνθετικό φελλό 3. Γυάλινη φιάλη με βιδωτό πώμα 4. BIB 5. BIB με τροποποιημένη ατμόσφαιρα - μειωμένη περιεκτικότητα σε O_2) που διατηρήθηκαν στην ίδια θερμοκρασία συντήρησης (10 και 20 °C), μετά από χρονικό διάστημα 6 μηνών αποθήκευσης. Η θερμοκρασία αποθήκευσης είχε τη μεγαλύτερη επίδραση τόσο στο ελεύθερο όσο και στο συνολικό SO_2 , καθώς δεν παρατήρησαν σημαντικές διαφορές στις χαμηλότερες θερμοκρασίες μεταξύ των διαφορετικών τύπων συσκευασίας, ενώ δεν ανιχνεύθηκε ελεύθερο θειώδες σε όλους τους οίνους, σε θερμοκρασία αποθήκευσης 40 °C. Αναφέρουν επίσης ότι παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική μείωση ($p<0.05$) του ελεύθερου θειώδους συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους.

5.7. Ενεργός οξύτητα (pH)

Το pH είναι υπεύθυνο για την ένταση της όξινης γεύσης που αντιλαμβανόμαστε στον ουρανίσκο, ενώ η ρυθμιστική του ιδιότητα επηρεάζει τη διάρκεια της αίσθησης (Moreno and Peinado, 2012).

Στον πίνακα 5.9 δίνονται οι τιμές του pH των δύο οίνων (BIB και Γυαλί) στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης (20 ± 2 °C και 4 ± 1 °C) και οι στατιστικές διαφορές των τιμών του κάθε οίνου συναρτήσει του χρόνου, και στον πίνακα 5.10 οι τιμές του pH των οίνων και οι στατιστικές τους διαφορές (μεταξύ των διαφορετικών περιπτώσεων συσκευασίας και θερμοκρασίας συντήρησης) στο ίδιο χρονικό διάστημα συντήρησης.

Πίνακας 5.9. Εξέλιξη των τιμών του pH των οίνων συναρτήσει του χρόνου συντήρησης.

Ημέρες Συν/σης	pH			
	BIB (20 ± 2 °C)	Γ.Φ. (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γ.Φ. (4 ± 1 °C)
0	3,65±0,03 ^B	3,67±0,03 ^B	3,65±0,03 ^D	3,67±0,03 ^D
15	3,57±0,03 ^A	3,58±0,03 ^A	3,52±0,00 ^A	3,52±0,00 ^A
30	3,56±0,03 ^A	3,56±0,03 ^A	3,56±0,03 ^B	3,55±0,00 ^B
45	3,56±0,01 ^A	3,55±0,03 ^A	3,60±0,01 ^C	3,60±0,00 ^C
60	3,63±0,01 ^B	3,64±0,01 ^B	3,64±0,01 ^D	3,63±0,02 ^C
75	-	-	3,60±0,00 ^C	3,62±0,02 ^C
90	-	-	3,62±0,01 ^C	3,61±0,01 ^C
p<0.05	0.000	0.000	0.000	0.000

Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά στήλη παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey, $p<0.05$).

Πίνακας 5.10. Τιμές του pH των οίνων (σύγκριση μεταξύ των τεσσάρων οίνων στο ίδιο χρονικό διάστημα).

Ημέρες Συν/σης	pH				
	BIB (20 ± 2 °C)	Γ.Φ. (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γ.Φ. (4 ± 1 °C)	p<0.05
0	3,65±0,03 ^A	3,67±0,03 ^A	3,65±0,03 ^A	3,67±0,00 ^A	0.426
15	3,57±0,03 ^B	3,58±0,03 ^B	3,52±0,03 ^A	3,52±0,00 ^A	0.000
30	3,56±0,03 ^A	3,56±0,03 ^A	3,56±0,03 ^A	3,55±0,00 ^A	0.872
45	3,56±0,01 ^A	3,55±0,03 ^A	3,60±0,01 ^B	3,60±0,00 ^B	0.000
60	3,63±0,01 ^A	3,64±0,01 ^A	3,64±0,01 ^A	3,63±0,00 ^A	0.581

Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά γραμμή παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey p<0.05).

Η ενεργός οξύτητα του Αγιωργίτικου οίνου κυμαίνεται μεταξύ 3,5 με 3,8 (Σταυρακάκης, 2010). Η ενεργή οξύτητα των Αγιωργίτικων οίνων που μελετήθηκαν κυμάνθηκε από 3,56 έως 3,67.

Στους οίνους που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 20 ± 2 °C (BIB και Γυάλινη φιάλη) παρατηρήθηκε σημαντική μείωση (p<0.05) της τιμής του pH κατά το χρονικό διάστημα 0-15 ημερών συντήρησης, στην συνέχεια η τιμή του pH παρέμεινε σταθερή (p>0.05) μέχρι το χρονικό διάστημα των 45 ημερών και αυξήθηκε σημαντικά κατά το χρονικό διάστημα των 45-60 ημερών συντήρησης (p>0.05).

Στους οίνους που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 4 ± 1 °C (BIB και Γυάλινη φιάλη) παρατηρήθηκε σημαντική μείωση (p<0.05) της τιμής του pH κατά το χρονικό διάστημα 0-30 ημερών συντήρησης, στη συνέχεια αυξήθηκε σημαντικά κατά το χρονικό διάστημα των 30-45 ημερών συντήρησης (p<0.05) όπου και παρέμεινε σταθερή μέχρι το χρονικό διάστημα των 90 ημερών συντήρησης.

Στις 60 ημέρες συντήρησης δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές των τιμών της συγκεντρώσεως του pH (p>0.05) μεταξύ των οίνων (μεταξύ των διαφορετικών περιπτώσεων συσκευασίας και θερμοκρασίας συντήρησης).

Οι Blake et al. (2009) σε μελέτη δύο οίνων, Riesling (λευκός οίνος) και Cabernet Franc (ερυθρός οίνος) αναφέρουν ότι δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές (p>0.05) στις τιμές του pH μεταξύ των οίνων σε Γυάλινη φιάλη (με διάφορους τύπους φελλών) και Tetrapack, μετά από χρονικό διάστημα 12 μηνών αποθήκευσης και θερμοκρασία συντήρησης 20 °C.

Οι Hopfer et al. (2012) σε μελέτη λευκού οίνου της ποικιλίας Chardonnay αναφέρουν ότι δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές (p>0.05) στις τιμές του pH μεταξύ των οίνων (1. Γυάλινη φιάλη με φυσικό φελλό 2. Γυάλινη φιάλη με συνθετικό φελλό 3. Γυάλινη φιάλη με βιδωτό πώμα 4. BIB 5. BIB με τροποποιημένη ατμόσφαιρα - μειωμένη περιεκτικότητα σε O₂) σε δύο θερμοκρασίες συντήρησης (10 και 20 °C) μετά από χρονικό διάστημα 3 μηνών αποθήκευσης.

Οι Revi et. al. (2014) σε μελέτη λευκού οίνου της ποικιλίας Βηλάννα αναφέρουν ότι δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές (p>0.05) στις τιμές του pH μεταξύ των οίνων σε Γυάλινη φιάλη, BIB-LDPE και BIB-EVA, κατά το χρονικό διάστημα από 0 έως 180 ημέρες αποθήκευσης και σε θερμοκρασία συντήρησης 20 °C.

Οι Hopfer et al. (2013) σε μελέτη ερυθρού οίνου της ποικιλίας Cabernet Sauvignon αναφέρουν ότι δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p>0.05$) στις τιμές του pH μεταξύ των οίνων (1. Γυάλινη φιάλη με φυσικό φελλό 2. Γυάλινη φιάλη με συνθετικό φελλό 3. Γυάλινη φιάλη με βιδωτό πώμα 4. BIB 5. BIB με τροποποιημένη ατμόσφαιρα - μειωμένη περιεκτικότητα σε O_2) που διατηρήθηκαν στην ίδια θερμοκρασία συντήρησης (10 και 20 °C) μετά από χρονικό διάστημα 6 μηνών αποθήκευσης.

Στην παρούσα μελέτη του ερυθρού οίνου της ποικιλίας Αγιωργίτικο στο χρονικό διάστημα των 60 ημερών δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στις τιμές του pH μεταξύ των οίνων γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τους Blake et al. (2009), Hopfer et al. (2012), Revi et. al. (2013) και Hopfer et al. (2013).

Η ενεργή οξύτητα των Αγιωργίτικων οίνων που μελετήθηκαν κυμάνθηκε από 3,56 έως 3,67 δηλαδή σε πολύ καλά επίπεδα για ένα νεαρό ερυθρό οίνο. Οι καλύτεροι πεπαλαιωμένοι ερυθροί και λευκοί οίνοι περιέχουν μικρή περιεκτικότητα σε τρυγικό οξύ και έχουν pH από 3,5 έως 3,8. Σε γενικές γραμμές, η «θερμή» αίσθηση στο στόμα που είναι επιθυμητή στους ερυθρούς οίνους συνεισφέρεται από ένα υψηλό pH (Moreno and Peinado, 2012).

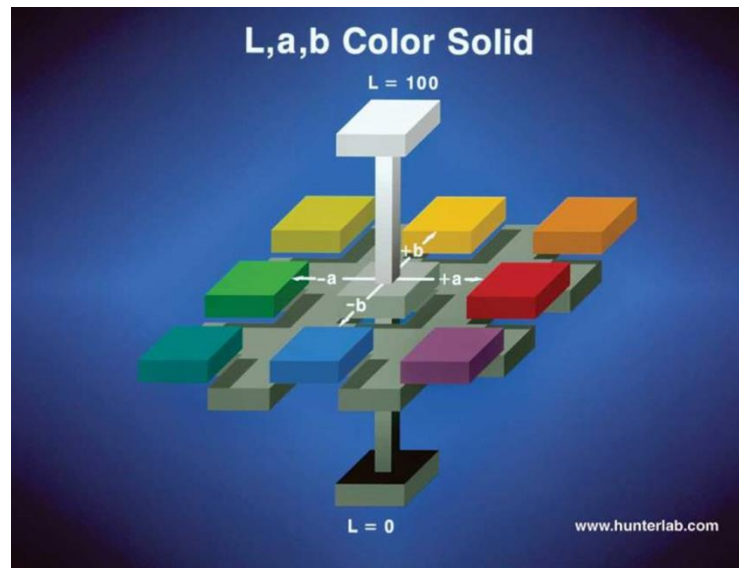
5.8. Χρώμα οίνου

Το χρώμα είναι μία από τις κυριότερες παραμέτρους της ποιότητας των οίνων και έχει σημαντική επίδραση στη συνολική αποδοχή από τους καταναλωτές. Το χρώμα παρέχει επίσης πληροφορίες σχετικά με τα ελαττώματα, τον τύπο και τις συνθήκες αποθήκευσης του οίνου (Peynaud and Blouin, 2006).

Η μέτρηση του χρώματος των οίνων έγινε με την εφαρμογή του συστήματος CIELAB (εικόνα 5.1), στο οποίο προσδιορίζονται τα μεγέθη (παράμετροι) L^* (μέτρο της φωτεινότητας), a^* (κόκκινο – πράσινο) και b^* (κίτρινο – μπλε). Στον πίνακα 5.11. δίνονται οι τιμές των παραμέτρων L^* , a^* και b^* των οίνων σε BIBs και σε Γυάλινες φιάλες (στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης), συναρτήσει του χρόνου συντήρησης.

Πίνακας 5.11. Τιμές των παραμέτρων L^* a^* b^* του χρώματος των ερυθρών οίνων της ποικιλίας Αγιωργίτικο, συναρτήσει του χρόνου συντήρησης.

Χρώμα του ερυθρού οίνου της ποικιλίας Αγιωργίτικο												
Ημέρες Συν/σης	BIB (20 ± 2 °C)			Γ.Φ. (20 ± 2 °C)			BIB (4 ± 1 °C)			Γ.Φ. (4 ± 1 °C)		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
0	28,20	45,96	26,09	28,46	45,97	25,64	28,20	45,96	26,09	28,46	45,97	25,64
15	28,54	46,14	27,35	27,08	47,16	27,95	28,64	46,39	26,16	27,60	46,47	26,77
30	28,68	46,20	27,49	28,57	45,40	28,26	28,46	46,25	25,83	28,34	45,94	25,86
45	28,57	45,72	28,29	28,54	45,90	28,35	28,53	46,27	26,32	28,17	46,37	26,36
60	24,96	48,47	28,40	25,91	48,37	28,40	28,68	46,23	26,22	27,09	46,84	27,26
75	-	-	-	-	-	-	28,63	45,76	26,30	27,68	44,75	26,67
90	-	-	-	-	-	-	29,11	46,12	25,93	28,26	46,49	26,19



Εικόνα 5.1. Σύστημα CIELAB (www.hunterlab.com)

Το χρώμα του Οίνου σε BIB στην θερμοκρασία δωματίου παρέμεινε γενικά σταθερό. Παρατηρήθηκε μία σταδιακή και μικρή αύξηση της έντασης του κίτρινου χρώματος (δείκτης b^*) καθώς και της έντασης του κόκκινου χρώματος (δείκτης a^* , προς το βαθύ κόκκινο), δηλαδή προς το πορτοκαλί μέχρι τις 60 ημέρες όπου και σημειώθηκε η μεγαλύτερη τιμή. Η μεταβολή προς την απόχρωση του πορτοκαλί είναι φαινόμενο οξείδωσης, μιας και οι υπέργηροι οίνοι φέρουν χρώμα πορτοκαλί (εικόνα 5.2). Κατά τις πρώτες 45 ημέρες δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή στην φωτεινότητα του οίνου. Όμως κατά το χρονικό των 60 ημερών ο οίνος σε BIB έγινε πιο σκουρόχρωμος (μείωση της τιμής της παραμέτρου L^*). Οι ίδιες παρατηρήσεις έγιναν και στον οίνο σε Γυάλινη φιάλη στην ίδια θερμοκρασία.

Στην θερμοκρασία ψυγείου ($4 \pm 1^\circ\text{C}$) η φωτεινότητα του χρώματος του οίνου σε BIB παρέμεινε σταθερή μέχρι τις 75 ημέρες. Παρατηρήθηκε μία ελαχίστη μείωση της φωτεινότητας κατά την διάρκεια των 90 ημερών, ενώ δεν παρατηρηθήκαν αυξομειώσεις των χρωμάτων. Στην ίδια θερμοκρασία η φωτεινότητα και τα χρώματα του οίνου σε Γυαλί παρέμειναν σταθερά.

Μεταξύ των οίνων BIBs στις δύο θερμοκρασίες υπήρξαν διαφορές. Ο οίνος σε BIB στην θερμοκρασία δωματίου κατά το χρονικό διάστημα των 60 ημερών συντήρησης, ήταν πιο σκουρόχρωμος, με πιο βαθύ (έντονο) κόκκινο χρώμα και μια αυξημένη ένταση του κίτρινου χρώματος (δηλαδή κόκκινο προς το πορτοκαλί), ενώ το χρώμα του οίνου σε BIB σε θερμοκρασία ψυγείου παρέμεινε σταθερό καθ' όλη την διάρκεια των 60 ημερών συντήρησης. Οι παραπάνω μεταβολές των παραμέτρων L^* , a^* και b^* είναι πιο ευδιάκριτες στα σχήματα 5.19, 5.20 και 5.21, όπου απεικονίζονται οι μεταβολές των παραμέτρων των τεσσάρων οίνων συναρτήσει του χρόνου συντήρησης. Για γυμνού οφθαλμού όλες οι παραπάνω μεταβολές δεν ήταν διακριτές. Το χρώμα των οίνων τόσο στη συσκευασία BIB όσο και στην Γυάλινη φιάλη ήταν ερυθρό-ρουμπινί και στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης.

Οι Moreira et al. (2016) σε μελέτη ερυθρού οίνου (σε θερμοκρασία κελαριού), αναφέρουν ότι παρατήρησαν σημαντική αύξηση της έντασης του χρώματος του οίνου σε BIB συναρτήσει του χρόνου συντήρησης, ενώ η ένταση του χρώματος του οίνου στη Γυά-

λινη φιάλη (με φυσικό φελλό) παρέμεινε σταθερή. Μετά από 12 μήνες συντήρησης ο οίνος σε BIB είχε μεγαλύτερη ένταση χρώματος (7,78) σε σχέση με τον οίνο στην Γυάλινη φιάλη (6,83).

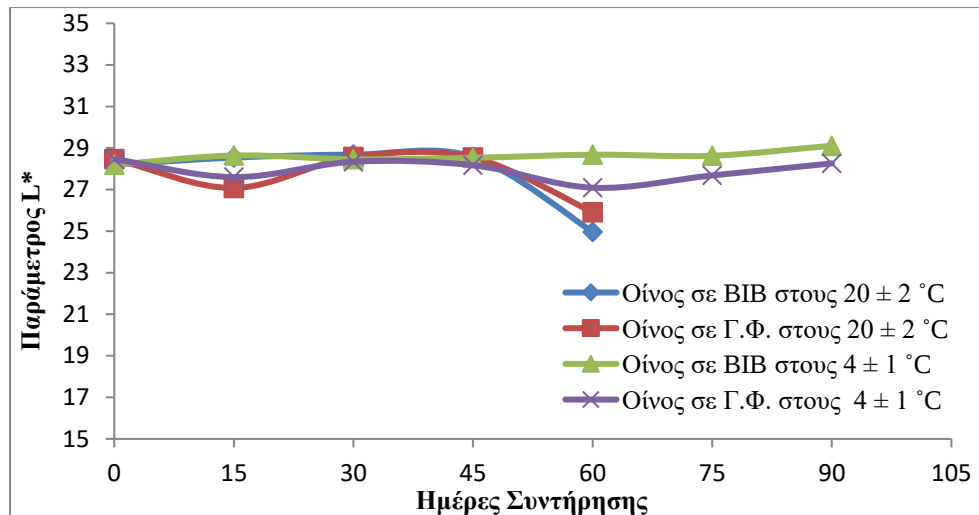
Οι Ghidossi et al. (2011) σε μελέτη του ερυθρού οίνου Bordeaux, αναφέρουν ότι δεν παρατηρήθηκαν διαφορές στο χρώμα μεταξύ των οίνων σε BIB (PE/EVOH/PE), PET και Γυάλινης φιάλης μετά από 18 μήνες αποθήκευσης στους 20 °C. Αναφέρει επίσης μείωση του TPI (Total polyphenol index) σε όλους τους οίνους συναρτήσει του χρόνου συντήρησης, δηλαδή οξείδωση των φαινολών και απώλεια του κόκκινου χρώματος με κατεύθυνση προς το κόκκινο/πορτοκαλί, δηλαδή το χρώμα του οίνου δεν επηρεάστηκε από τον τύπο της συσκευασίας μετά από 18 μήνες συντήρησης.

Στους ερυθρούς οίνους τα φαινολικά συστατικά είναι πολύ σημαντική κατηγορία ενώσεων, υπεύθυνα για τη στυπτικότητα, την πικρότητα και το χρώμα του οίνου. Επιπλέον αντιδρούν με το οξυγόνο συμβάλλοντας στις αλλαγές του οίνου (συνεπώς και του χρώματος του οίνου) λόγω της γήρανσης ή/και της οξείδωσης (De beer et al, 2004).

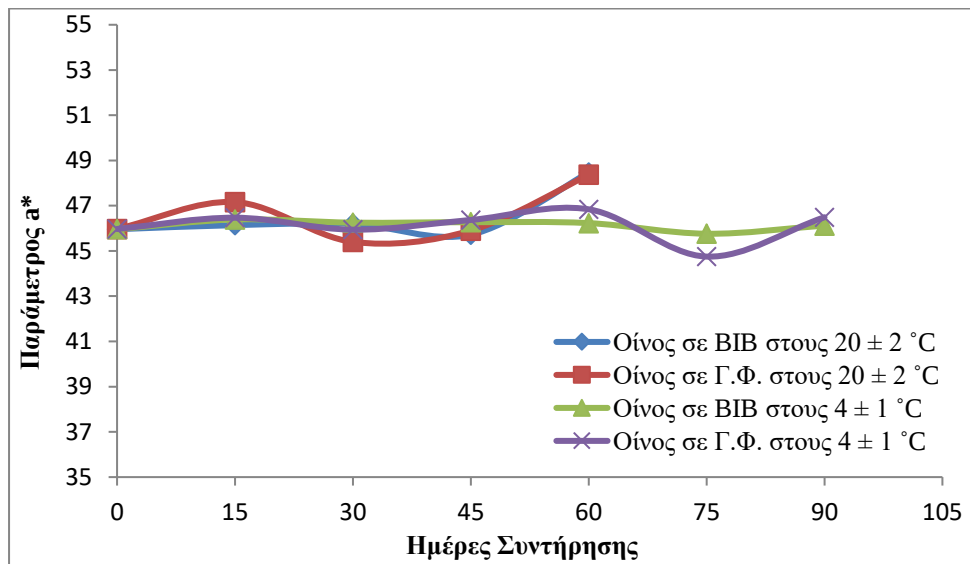
Wirth et al. (2010) απέδειξαν ότι ο αυξανόμενος χρόνος συντήρησης μειώνει τις συγκεντρώσεις του υδροξυκινναμικού οξέος και της προανθοκυανιδίνης ανεξάρτητα από την ποσότητα του υπάρχοντος οξυγόνου, ενώ οι ανθοκυανίνες και οι φλαβον-3-όλες (flaval-3-ol monomers) μειώνονται με υψηλότερο ρυθμό παρουσία υψηλότερων συγκεντρώσεων οξυγόνου. Γενικά η μείωση των επιπέδων των ανθοκυανινών με την πάροδο του χρόνου συνδέεται με την αλλαγή του χρώματος από πορφυρό σε κόκκινο/πορτοκαλί (Fullcrand et al. 2006 ; Mc Rae, 2011).

Οι Hopfer et al. (2013) σε μελέτη του ερυθρού οίνου της ποικιλίας Cabernet Sauvignon, αναφέρουν ότι δεν παρατηρήθηκαν διαφορές στο χρώμα μεταξύ των οίνων (1. Γυάλινη φιάλη με φυσικό φελλό 2. Γυάλινη φιάλη με συνθετικό φελλό 3. Γυάλινη φιάλη με βιδωτό πώμα 4. BIB 5. BIB με τροποποιημένη ατμόσφαιρα - μειωμένη περιεκτικότητα σε O₂) που διατηρήθηκαν στην ίδια θερμοκρασία συντήρησης (10 και 20 °C). Αναφέρουν επίσης ότι οι οίνοι που έλαβαν τις μεγαλύτερες ποσότητες σε οξυγόνο και διατηρήθηκαν σε υψηλότερη θερμοκρασία, ήταν πολύ φωτεινότεροι, λιγότερο κόκκινοι και πιο καφέ-κίτρινοι στο τέλος της περιόδου αποθήκευσης των 6 μηνών, σε σύγκριση με τους αντίστοιχους οίνους που διατηρήθηκαν στους 10 °C.

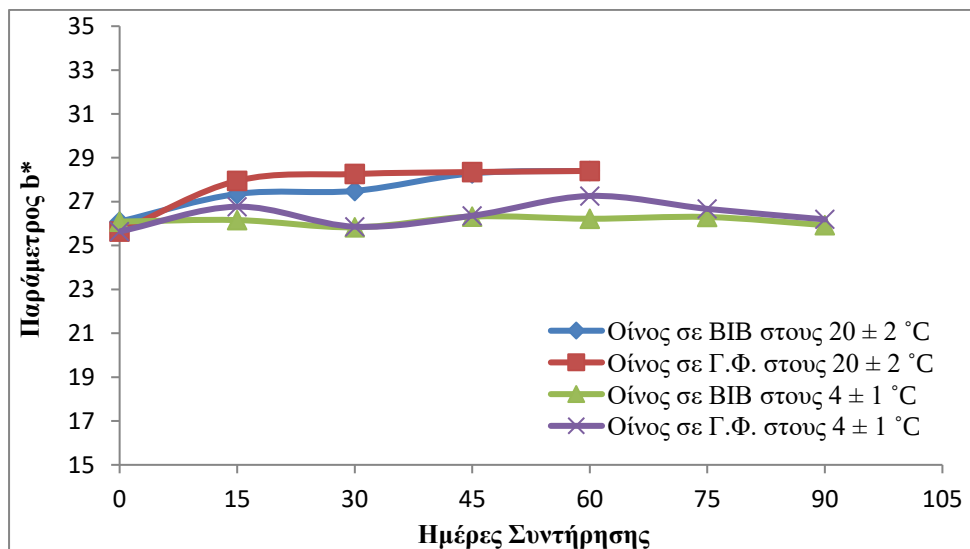
Στην παρούσα μελέτη του ερυθρού οίνου της ποικιλίας Αγιωργίτικο, δεν παρατηρήθηκαν διαφορές στο χρώμα μεταξύ των οίνων σε BIB και σε Γυάλινη φιάλη που συντηρήθηκαν στην ίδια θερμοκρασία συντήρησης μετά από χρονικό διάστημα 60 ημερών αποθήκευσης. Όμως οι οίνοι (σε BIB και σε Γυάλινη φιάλη) που διατηρήθηκαν σε υψηλότερη θερμοκρασία συντήρησης (20 ± 2 °C) ήταν λιγότερο φωτεινοί, περισσότερο κόκκινοι και περισσότερο κίτρινοι, από τους οίνους (σε BIB και σε Γυάλινη φιάλη) που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία συντήρησης 4 ± 1 °C. Δηλαδή το χρώμα των οίνων δεν επηρεάστηκε από το είδος της συσκευασίας, αλλά από τη θερμοκρασία συντήρησης.



Σχήμα 5.19. Μεταβολή των τιμών της παραμέτρου L* (Φωτεινότητα) των οίνων.



Σχήμα 5.20. Μεταβολή των τιμών της παραμέτρου a* (κόκκινο - πράσινο) των οίνων.



Σχήμα 5.21. Μεταβολή των τιμών της παραμέτρου b* (κίτρινο - μπλε) των οίνων.



Εικόνα 5.2. 1. young cabernet, 2. old cabernet/merlot 3. young merlot 4. young syrah, 5. young pinot noir, 6. old pinot noir.

Μετά το πέρας των μετρήσεων, οι συσκευασίες BIBs ανοίχθηκαν και παρατηρήθηκαν ιζήματα (εικόνα 5.3.) κάτι το οποίο δεν παρατηρήθηκε στις Γυάλινες φιάλες. Καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος δεν παρατηρήθηκε κάποιο θόλωμα (σώμα οίνου ελαφρύ) στον οίνο BIB και στον οίνο στην Γυάλινη φιάλη, τόσο στη θερμοκρασία δωματίου όσο και όσο και στην θερμοκρασία ψυγείου, το οποίο υποδηλώνει το ελαφρύ σώμα των οίνων. Ο προσδιορισμός της διαύγειας του οίνου έγινε με την τεχνική της ανάγνωσης γραπτού μηνύματος (εικόνα 5.4.)



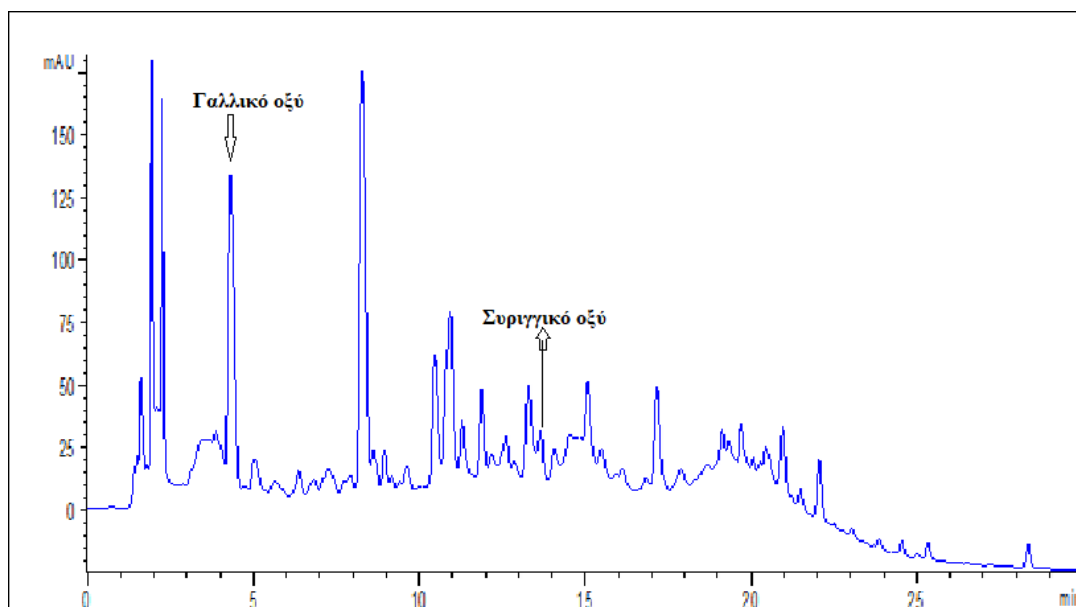
Εικόνα 5.3. Ίζημα στην συσκευασία BIB



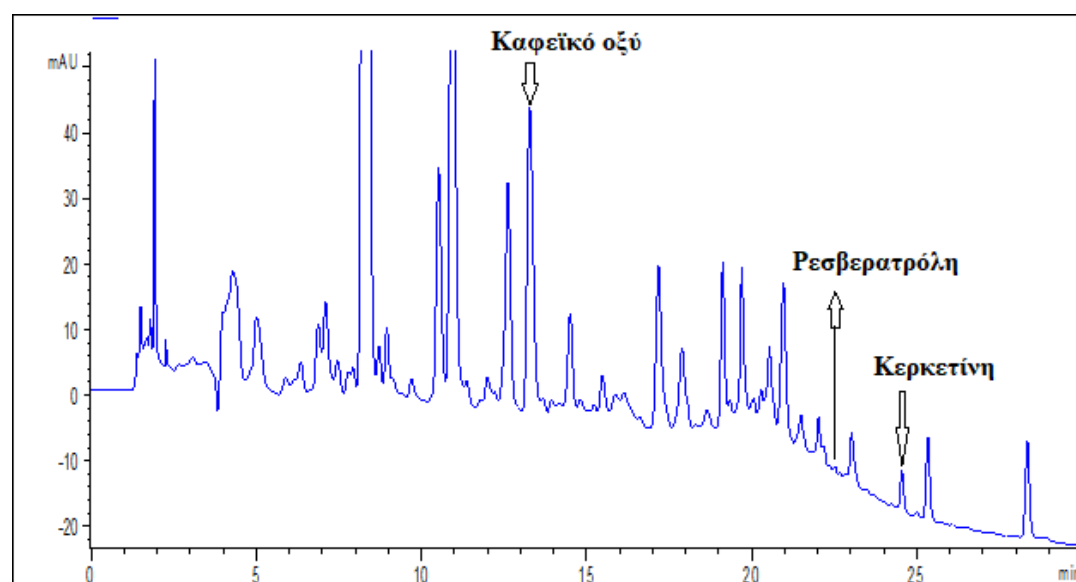
Εικόνα 5.4. Διαυγές (σώμα ελαφρύ) 2. Ημι-διαυγές (πυρήνας θολός, σώμα μέτριο) 3. Θολό (σωματώδες) (Φωτογραφία: Cantina offida)

5.9. Φαινολικές ενώσεις

Οι φαινολικές ενώσεις γαλλικό οξύ και συριγγικό οξύ προσδιορίστηκαν σε μήκος κύματος $\lambda=280$ nm, ενώ η κερκετίνη, η ρεσβερατρόλη και το καφεϊκό οξύ σε μήκος κύματος 320 nm.



Σχήμα 5.22. Αντιπροσωπευτικό Χρωματογράφημα HPLC του Αγιωργίτικου οίνου ($\lambda=280$ nm).



Σχήμα 5.23. Αντιπροσωπευτικό Χρωματογράφημα HPLC του Αγιωργίτικου οίνου ($\lambda=320$ nm).

Φαινολικά οξέα

Βενζοϊκά οξέα: Γαλλικό – Συριγγικό οξύ (C₆-C₁)

Γαλλικό οξύ

Στον πίνακα 5.12 δίνονται οι τιμές της συγκεντρώσεως του γαλλικού οξέος των δύο οίνων (BIB και Γυαλί) στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης και οι στατιστικές διαφορές των τιμών του κάθε δείγματος συναρτήσει του χρόνου, και στον πίνακα 5.13 οι τιμές της συγκεντρώσεως του γαλλικού οξέος των οίνων και οι στατιστικές τους διαφορές (μεταξύ των διαφορετικών περιπτώσεων συσκευασίας και θερμοκρασίας συντήρησης) στο ίδιο χρονικό διάστημα συντήρησης, ενώ στα σχήματα 5.24, 5.25 και 5.26 οι γραφικές παραστάσεις της μεταβολής της συγκεντρώσεως του γαλλικού οξέος των οίνων σε BIBs και των οίνων σε Γυάλινες φιάλες στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης.

Πίνακας 5.12. Τιμές της συγκέντρωσης του γαλλικού οξέος των οίνων εκφρασμένη σε ppm (σύγκριση των τιμών του κάθε δείγματος μεταξύ των διαφόρων χρονικών διαστημάτων)

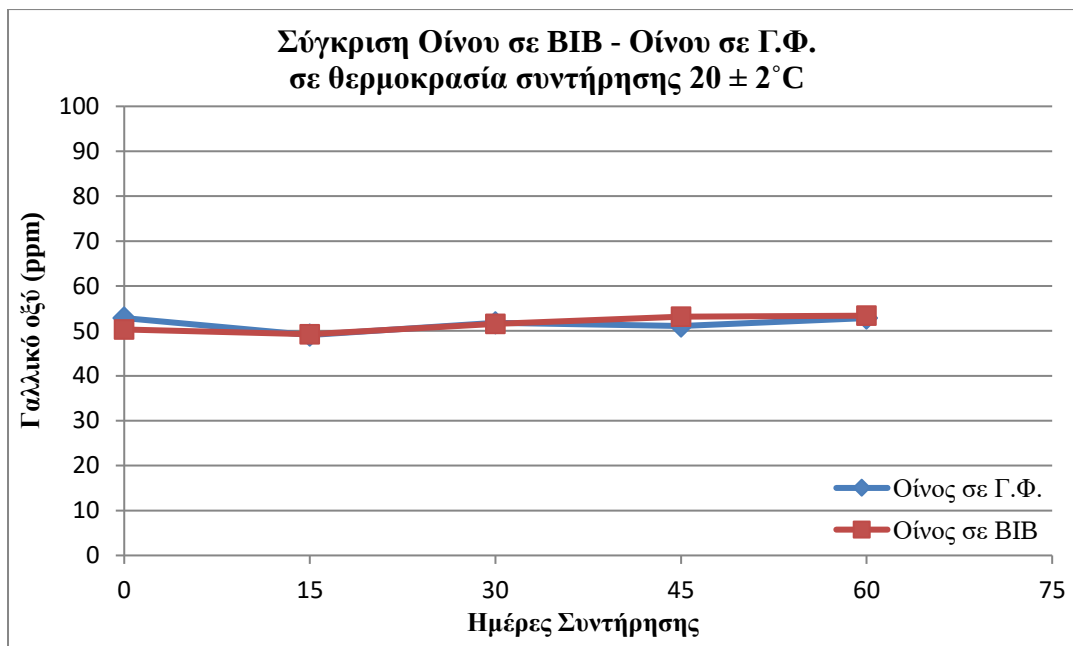
Συγκέντρωση γαλλικού οξέος εκφρασμένη σε ppm (mg / L)				
Ημέρες Συν/σης	BIB (20 ± 2 °C)	Γ.Φ. (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γ.Φ. (4 ± 1 °C)
0	50,33 ± 0,02 ^A	52,86 ± 0,13 ^D	50,33 ± 0,02 ^B	52,86 ± 0,13 ^C
15	49,26 ± 0,37 ^A	49,08 ± 0,12 ^A	48,17 ± 0,06 ^{A,B}	48,48 ± 0,02 ^{A,B}
30	51,56 ± 0,65 ^{A,B}	51,81 ± 0,19 ^C	51,51 ± 0,48 ^B	54,51 ± 0,46 ^C
45	53,19 ± 1,80 ^B	51,06 ± 0,00 ^B	49,68 ± 0,93 ^{A,B}	50,10 ± 0,02 ^C
60	53,39 ± 0,27 ^B	52,86 ± 0,04 ^D	50,65 ± 0,41 ^B	49,41 ± 0,83 ^B
75	-	-	49,53 ± 0,91 ^{A,B}	49,25 ± 0,51 ^{A,B}
90	-	-	47,48 ± 0,58 ^A	47,82 ± 0,40 ^A
p<0.05	0.000	0.000	0.000	0.000

Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά στήλη παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey p<0.05).

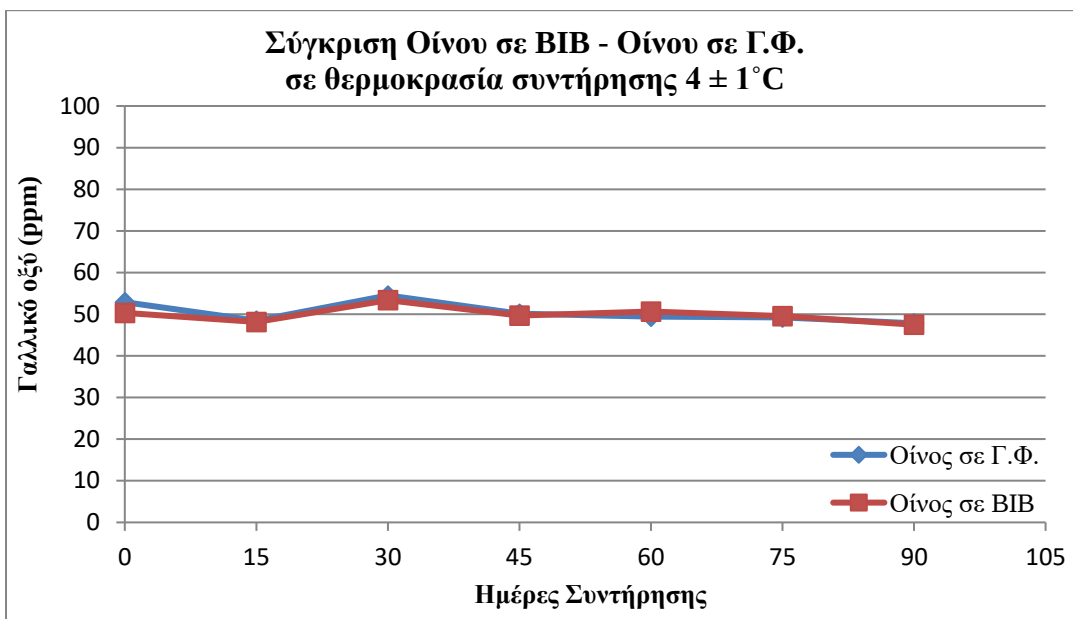
Πίνακας 5.13. Τιμές της συγκέντρωσης του γαλλικού οξέος των οίνων εκφρασμένη σε ppm (σύγκριση μεταξύ των τεσσάρων δειγμάτων στο ίδιο χρονικό διάστημα)

Συγκέντρωση γαλλικού οξέος εκφρασμένη σε ppm (mg / L)					
Ημέρες Συν/σης	BIB (20 ± 2 °C)	Γ.Φ. (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γ.Φ. (4 ± 1 °C)	p<0.05
0	50,33 ± 0,02 ^A	52,86 ± 0,13 ^B	50,33 ± 0,02 ^A	52,86 ± 0,13 ^B	0.000
15	49,26 ± 0,37 ^B	49,08 ± 0,12 ^B	48,17 ± 0,06 ^A	48,48 ± 0,02 ^A	0.000
30	51,56 ± 0,65 ^A	51,81 ± 0,19 ^A	51,51 ± 0,48 ^A	54,51 ± 0,46 ^B	0.011
45	53,19 ± 1,80 ^B	51,06 ± 0,00 ^A	49,68 ± 0,93 ^A	50,10 ± 0,02 ^A	0.020
60	53,39 ± 0,27 ^C	52,86 ± 0,04 ^C	50,65 ± 0,41 ^B	49,41 ± 0,83 ^A	0.000

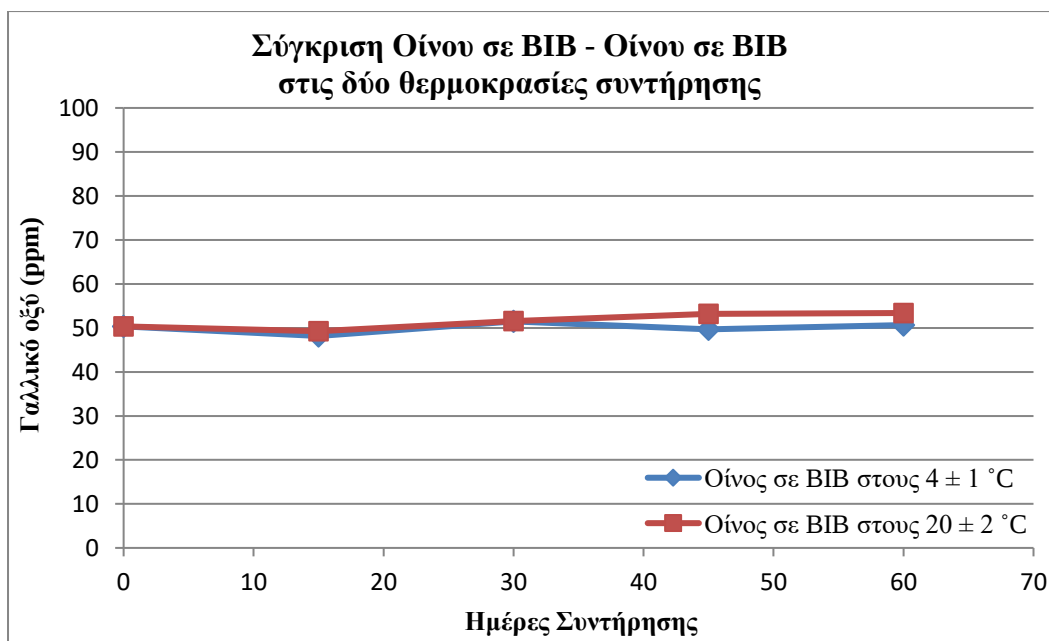
Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά γραμμή παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey p<0.05).



Σχήμα 5.24. Μεταβολή της συγκεντρώσεως του γαλλικού οξέος συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε Γ.Φ. σε θερμοκρασία συντήρησης $20 \pm 2^\circ\text{C}$.



Σχήμα 5.25. Μεταβολή της συγκεντρώσεως του γαλλικού οξέος συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε Γ.Φ. σε θερμοκρασία συντήρησης $4 \pm 1^\circ\text{C}$.



Σχήμα 5.26. Μεταβολή της συγκεντρώσεως του γαλλικού οξέος συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB (20 ± 2 °C) – Οίνου σε BIB (4 ± 1 °C).

Η περιεκτικότητα των οίνων σε γαλλικό οξύ στην παρούσα μελέτη κυμάνθηκε από 47,78 έως 54,51 mg / L.

Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) οι οίνοι στις Γυάλινες φιάλες είχαν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε γαλλικό οξύ από τους οίνους σε BIB. Στις 60 ημέρες συντήρησης οι οίνοι που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 20 ± 2 °C είχαν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε γαλλικό οξύ από τους οίνους που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 4 ± 1 °C.

Γενικά η συγκέντρωση του γαλλικού οξέος μπορεί να θεωρηθεί σταθερή συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (0-60 ημέρες). Μικρές αυξομειώσεις της συγκεντρώσεως του γαλλικού οξέος των οίνων σε διάφορα χρονικά διαστήματα, πιθανώς να οφείλεται στην ανομοιόμορφη κατανομή του γαλλικού οξέος στον οίνο.

Ο Waterhouse (2002) αναφέρει ότι το γαλλικό οξύ φαίνεται να είναι σταθερό κατά τη διάρκεια της γήρανσης και ότι η περιεκτικότητά του στους ερυθρούς οίνους κυμαίνεται κατά μέσο όρο στα 70 mg / L.

Οι Kallithraka et al. (2006) σε μελέτη 20 ελληνικών ερυθρών ποικιλιών αναφέρουν ότι η ποικιλία με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε γαλλικό οξύ ήταν η ποικιλία Καρβουνιάρης (Καλλιέργεια Εθνική Συλλογή, Ινστιτούτο Αμπέλου, Αθήνα) με περιεκτικότητα 135,20 mg / L, ενώ η περιεκτικότητα του οίνου Αγιωργίτικο (Καλλιέργεια Νότια Ελλάδα, Πελοπόννησος) σε γαλλικό οξύ κυμάνθηκε στα 79,8 mg / L, δηλαδή σε υψηλότερα επίπεδα από τους οίνους που μελετήθηκαν στην παρούσα μελέτη.

Συριγγικό οξύ

Στον πίνακα 5.14 δίνονται οι τιμές της συγκεντρώσεως του συριγγικού οξέος των δύο οίνων (BIB και Γυάλινη φιάλη) στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης και οι στατιστικές διαφορές των τιμών του κάθε δείγματος συναρτήσει του χρόνου, και στον πίνακα 5.15 οι τιμές της συγκεντρώσεως του συριγγικού οξέος των οίνων και οι στατιστικές τους διαφο-

ρές (μεταξύ των περιπτώσεων συσκευασίας και θερμοκρασίας συντήρησης) στο ίδιο χρονικό διάστημα συντήρησης, ενώ στα σχήματα 5.24, 5.25 και 5.26 οι γραφικές παραστάσεις της μεταβολής της συγκεντρώσεως του συριγγικού οξέος των οίνων σε BIB και των οίνων σε Γυαλί στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης.

Πίνακας 5.14. Τιμές της συγκέντρωσης του συριγγικού οξέος των οίνων εκφρασμένη σε ppm (σύγκριση των τιμών του κάθε δείγματος μεταξύ των διαφόρων χρονικών διαστημάτων)

Συγκέντρωση συριγγικού οξέος εκφρασμένη σε ppm (mg / L)				
Ημέρες Συν/σης	BIB (20 ± 2 °C)	Γ.Φ. (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γ.Φ. (4 ± 1 °C)
0	62,69±0,43 ^C	64,46±1,54 ^B	62,61±0,52 ^F	64,46±1,54 ^E
15	27,61±1,33 ^{A,B}	27,95±1,52 ^A	50,99±0,39 ^E	47,82±1,26 ^D
30	26,54±0,41 ^A	27,80±0,33 ^A	41,12±1,88 ^D	33,68±1,15 ^C
45	30,50±2,10 ^B	29,41±1,09 ^A	31,93±0,27 ^C	32,27±0,34 ^C
60	30,55±1,23 ^B	30,02±0,01 ^A	32,75±0,69 ^C	30,75±0,52 ^C
75	-	-	22,61±1,12 ^B	23,62±0,03 ^B
90	-	-	14,11±2,72 ^A	13,01±1,02 ^A
p<0.05	0.000	0.000	0.000	0.000

Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά στήλη παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey p<0.05).

Πίνακας 5.15. Τιμές της συγκέντρωσης του συριγγικού οξέος των οίνων εκφρασμένη σε ppm (σύγκριση μεταξύ των τεσσάρων δειγμάτων στο ίδιο χρονικό διάστημα).

Συγκέντρωση συριγγικού οξέος εκφρασμένη σε ppm (mg / L)					
Ημέρες Συν/σης	BIB (20 ± 2 °C)	Γ.Φ. (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γ.Φ. (4 ± 1 °C)	p<0.05
0	62,69±0,43 ^A	64,46±1,54 ^A	62,61±0,52 ^A	64,46±1,54 ^A	0.072
15	27,61±1,33 ^A	27,95±1,52 ^A	50,99±0,39 ^C	47,82±1,26 ^B	0.000
30	26,54±0,41 ^A	27,80±0,33 ^A	41,12±1,88 ^C	33,68±1,15 ^B	0.000
45	30,50±2,10 ^{A,B}	29,41±1,09 ^A	31,93±0,27 ^B	32,27±0,34 ^B	0.016
60	30,55±1,23 ^A	30,02±0,01 ^A	32,75±0,69 ^B	30,75±0,52 ^A	0.001

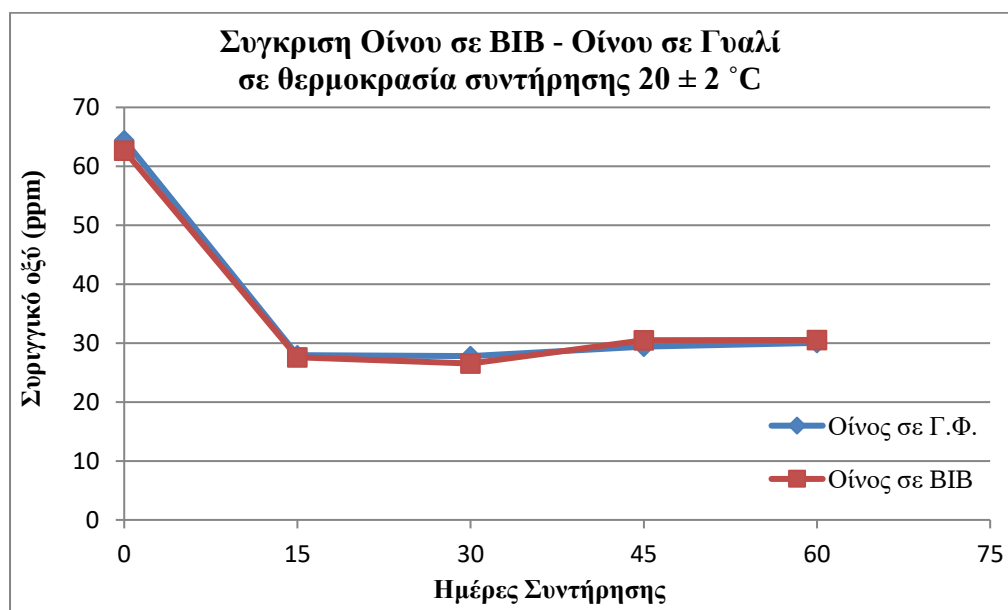
Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά γραμμή παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey p<0.05).

Η συγκέντρωση του συριγγικού οξέος μειώθηκε στατιστικά σημαντικά (p<0.05) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους.

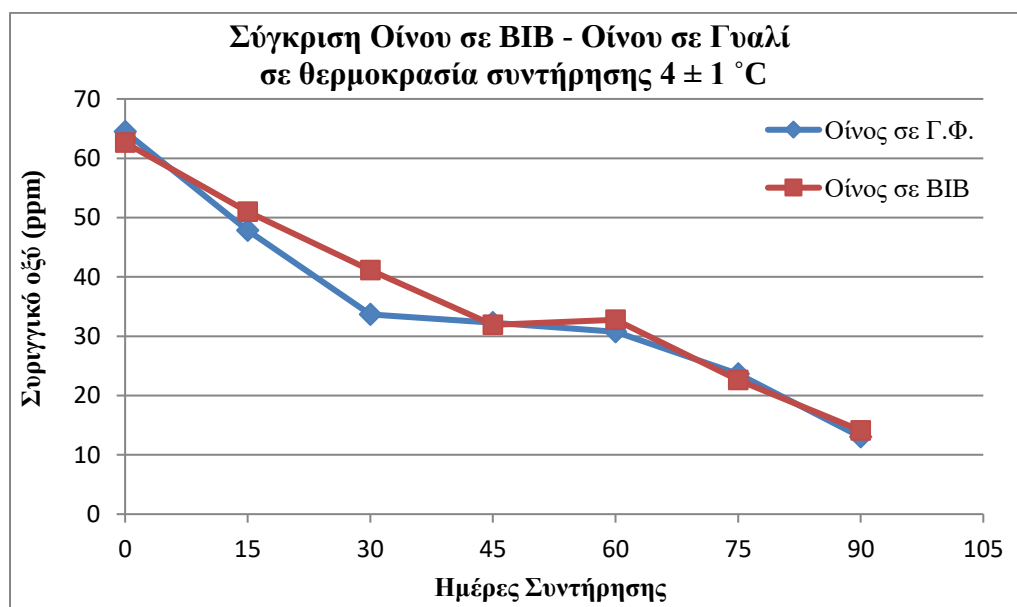
Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές (p>0.05) των τιμών της συγκεντρώσεως του συριγγικού οξέος μεταξύ των 4 οίνων.

Στις 60 ημέρες συντήρησης ο οίνος σε BIB (4 ± 1 °C) είχε σημαντικά υψηλότερη (p<0.05) συγκέντρωση σε συριγγικό οξύ από τους υπόλοιπους οίνους, ενώ δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές των τιμών της συγκεντρώσεως του συριγγικού οξέος μεταξύ των οίνων σε BIB (20 ± 2 °C), Γυάλινη φιάλης (20 ± 2 °C) και Γυάλινη φιάλης (4 ± 1 °C).

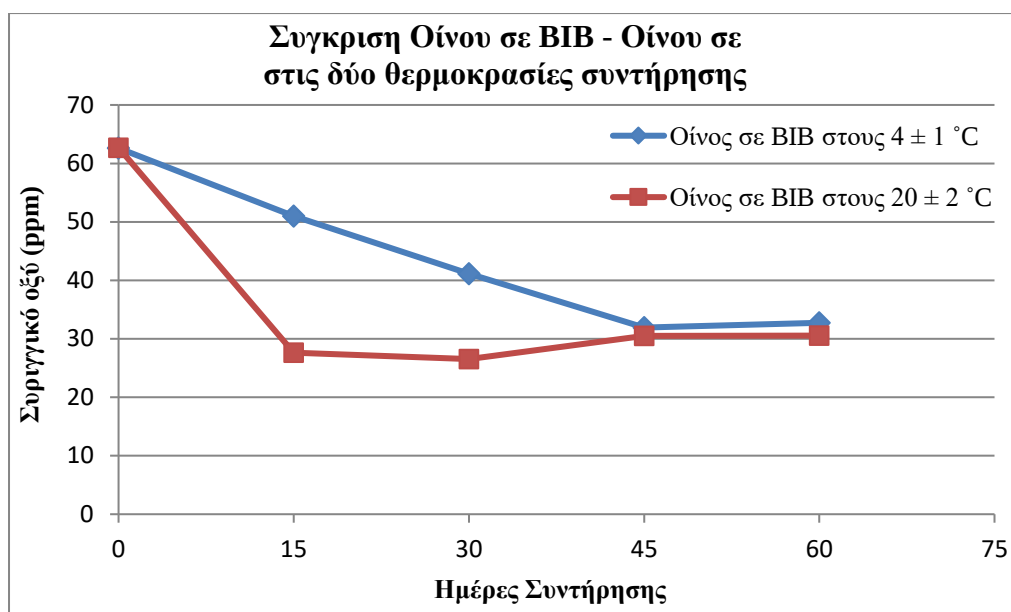
Οι Kallithraka et al. (2006) σε μελέτη 20 ελληνικών ερυθρών ποικιλιών αναφέρουν ότι η ποικιλία με την μεγαλύτερη συγκέντρωση σε συριγγικό οξύ ήταν η ποικιλία Syrah (καλλιέργεια κεντρική Ελλάδα) με περιεκτικότητα 12,45 mg / L, ενώ η περιεκτικότητα του οίνου Αγιωργίτικο (Καλλιέργεια Νότια Ελλάδα, Πελοπόννησος) σε συριγγικό οξύ κυμάνθηκε στα 3,84 mg / L, δηλαδή σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα από τους οίνους που μελετήθηκαν στην παρούσα μελέτη, όπου η συγκέντρωση του συριγγικού οξέος κυμάνθηκε από 64,46 έως 13,01 mg / L.



Σχήμα 5.24. Μεταβολή της συγκεντρώσεως του συριγγικού οξέος συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε Γ.Φ. σε θερμοκρασία συντήρησης $20 \pm 2^\circ \text{C}$.



Σχήμα 5.25. Μεταβολή της συγκεντρώσεως του συριγγικού οξέος συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε Γ.Φ. σε θερμοκρασία συντήρησης $4 \pm 1^\circ \text{C}$.



Σχήμα 5.26. Μεταβολή της συγκεντρώσεως του συριγγικού οξέος συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε BIB στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης.

Κιναμωμικά οξέα: Καφεϊκό οξύ ($C_6 - C_3$)

Στον πίνακα 5.16 δίνεται η διακύμανση της συγκεντρώσεως του καφεϊκού οξέος των δύο οίνων (BIB και γυαλί) στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης και οι στατιστικές διαφορές των τιμών του κάθε δείγματος συναρτήσει του χρόνου, και στον πίνακα 5.17 η διακύμανση του καφεϊκού οξέος των οίνων και οι στατιστικές τους διαφορές (μεταξύ των διαφορετικών περιπτώσεων συσκευασίας και θερμοκρασίας συντήρησης) στο ίδιο χρονικό διάστημα συντήρησης, ενώ στα σχήματα 5.27, 5.28 και 5.29 οι γραφικές παραστάσεις της μεταβολής της συγκεντρώσεως του καφεϊκού οξέος των οίνων BIBs και Γυάλινων φιαλών στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης.

Πίνακας 5.16. Τιμές της συγκέντρωσης του καφεϊκού οξέος των οίνων εκφρασμένη σε ppm (σύγκριση των τιμών του κάθε δείγματος μεταξύ των διαφόρων χρονικών διαστημάτων)

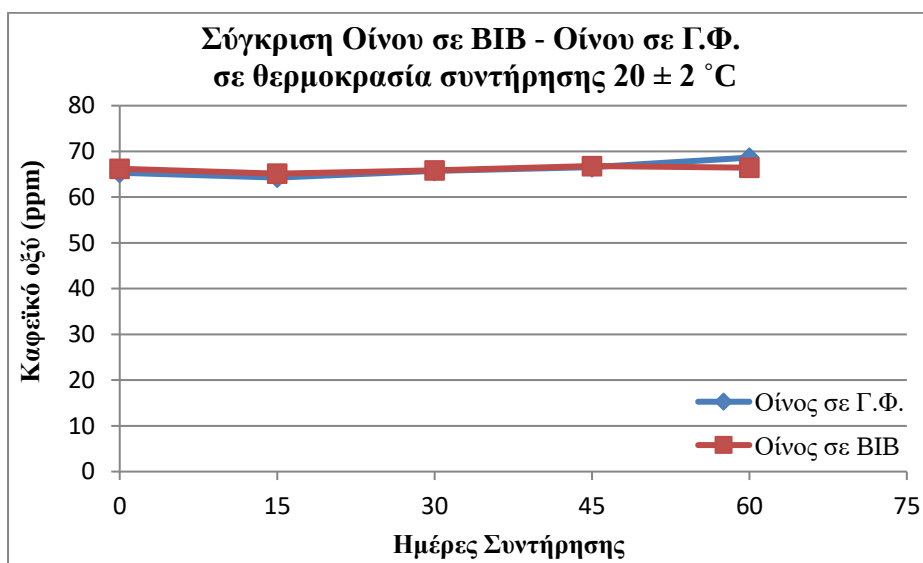
Συγκέντρωση καφεϊκού οξέος εκφρασμένη σε ppm (mg / L)				
Ημέρες Συν/σης	BIB (20 ± 2 °C)	Γ.Φ. (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γ.Φ. (4 ± 1 °C)
0	66,22±1,22 ^{A,B}	65,35±0,28 ^{A,B}	66,19±1,22 ^C	65,35±0,28 ^C
15	65,13±0,76 ^A	64,27±0,50 ^A	66,24±0,25 ^C	66,21±0,39 ^C
30	65,83±0,30 ^{A,B}	65,75±0,53 ^B	66,54±1,15 ^C	67,35±0,98 ^D
45	66,80±0,59 ^B	66,58±0,05 ^B	65,45±0,58 ^C	65,91±0,34 ^C
60	66,46±0,62 ^B	68,64±0,02 ^C	66,22±0,16 ^C	65,88±0,01 ^C
75	-	-	60,50±0,94 ^B	60,42±0,06 ^B
90	-	-	42,66±0,86 ^A	42,16±0,08 ^A
p<0.05	0.003	0.000	0.000	0.000

Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά στήλη παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey $p < 0.05$).

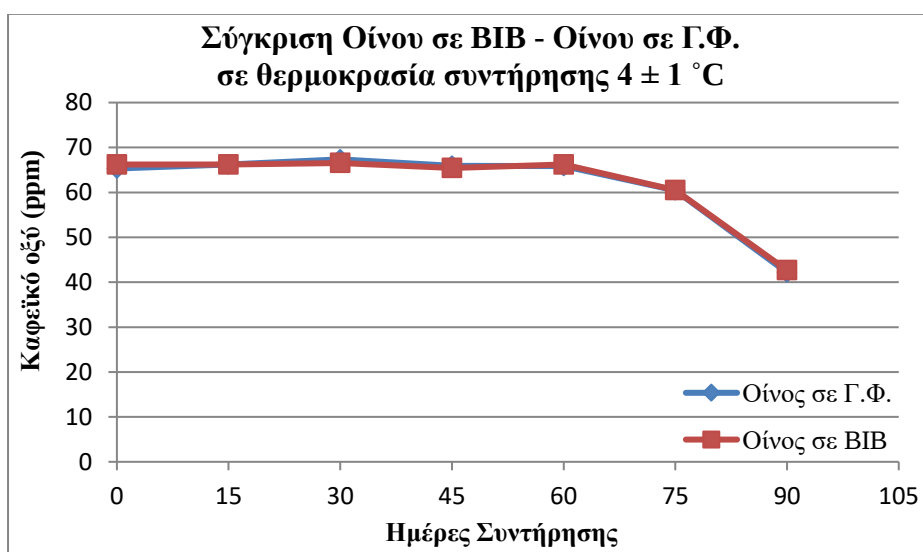
Πίνακας 5.17. Τιμές της συγκέντρωσης του καφεϊκού οξέος των οίνων εκφρασμένη σε ppm (σύγκριση μεταξύ των τεσσάρων δειγμάτων στο ίδιο χρονικό διάστημα).

Συγκέντρωση καφεϊκού οξέος εκφρασμένη σε ppm (mg / L)					
Ημέρες Συν/σης	BIB (20 ± 2 °C)	Γ.Φ. (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γ.Φ. (4 ± 1 °C)	p<0.05
0	66,22±1,22 ^A	65,35±0,28 ^A	66,19±1,22 ^A	65,35±0,28 ^A	0.331
15	65,13±0,11 ^B	64,27±0,50 ^A	66,24±0,25 ^C	66,21±0,39 ^C	0.000
30	65,83±0,30 ^A	65,75±0,53 ^A	66,54±1,15 ^B	67,35±0,98 ^B	0.062
45	66,80±0,59 ^B	66,58±0,05 ^B	65,45±0,58 ^A	65,91±0,34 ^A	0.001
60	66,46±0,62 ^B	68,64±0,02 ^C	66,22±0,16 ^{A,B}	65,88±0,01 ^A	0.000

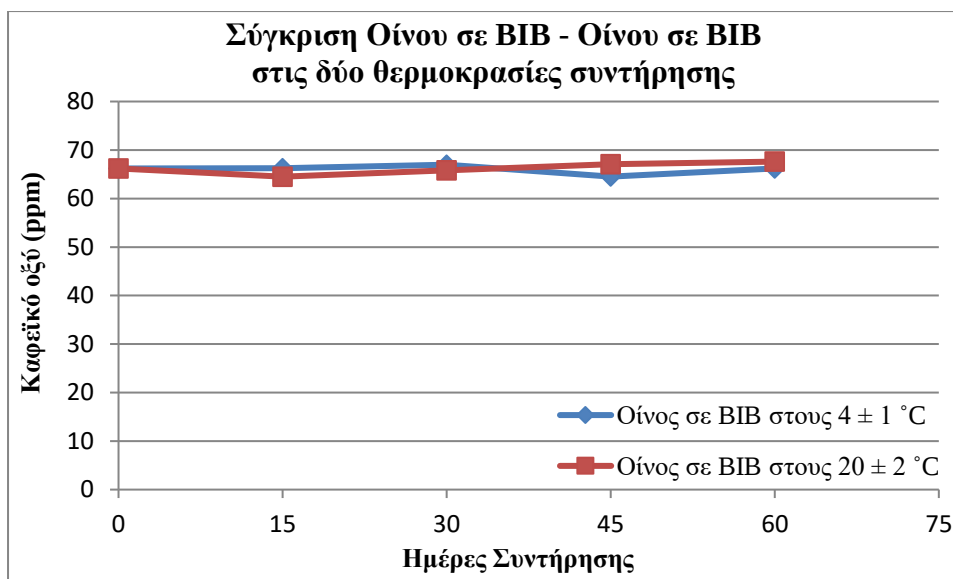
Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά γραμμή παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey p<0.05).



Σχήμα 5.27. Μεταβολή της συγκεντρώσεως του καφεϊκού οξέος συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε Γ.Φ. σε θερμοκρασία συντήρησης 20 ± 2 °C.



Σχήμα 5.28. Μεταβολή της συγκεντρώσεως του καφεϊκού οξέος συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε Γ.Φ. σε θερμοκρασία συντήρησης 4 ± 1 °C.



Σχήμα 5.29. Μεταβολή της συγκεντρώσεως του καφεϊκού οξέος συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε BIB στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης.

Γενικά η συγκέντρωση του καφεϊκού οξέος μπορεί να θεωρηθεί σταθερή συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (0-60 ημέρες). Μικρές αυξομειώσεις της συγκεντρώσεως του γαλλικού οξέος των οίνων σε διάφορα χρονικά διαστήματα, πιθανώς να οφείλεται στην ανομοιόμορφη κατανομή του καφεϊκού οξέος στο χώρο (στον οίνο).

Σημαντική μείωση ($p < 0.05$) της συγκεντρώσεως του καφεϊκού οξέος παρατηρήθηκε κατά το χρονικό διάστημα των 60-90 ημερών συντήρησης στους οίνους (σε BIB και σε Γυάλινη φιάλη) που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 4 ± 1 °C.

Κατά το χρονικό διάστημα των 0 ημερών συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως του καφεϊκού οξέος μεταξύ των 4 οίνων.

Στις 60 ημέρες συντήρησης οι οίνοι που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία (20 ± 2 °C) είχαν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε καφεϊκό οξύ από τους οίνους που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία (4 ± 1 °C), με τον οίνο στην Γυάλινη φιάλη (20 ± 2 °C) να έχει σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε καφεϊκό οξύ.

Οι Kallithraka et al. (2006) σε μελέτη 20 ελληνικών ερυθρών ποικιλιών αναφέρουν ότι η ποικιλία με την μεγαλύτερη συγκέντρωση σε καφεϊκό οξύ ήταν η ποικιλία Νεροστάφυλο (καλλιέργεια κεντρική Ελλάδα) με περιεκτικότητα 33,02 mg / L, ενώ η περιεκτικότητα του οίνου Αγιωργίτικο (Καλλιέργεια Νότια Ελλάδα, Πελοπόννησος) σε καφεϊκό οξύ κυμάνθηκε στα 11,85 mg / L, δηλαδή σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα από τους οίνους που μελετήθηκαν στην παρούσα μελέτη, όπου η συγκέντρωση του καφεϊκού οξέος κυμάνθηκε από 68,64 έως 42,16 mg / L. Η συγκέντρωση των ερυθρών οίνων σε φαινολικές ενώσεις, συνεπώς και σε καφεϊκό οξύ εξαρτάται από το χρόνο παραμονής των στερεών μερών του σταφυλιού με τον μούστο κατά την οινοποίηση αλλά και από την ποικιλία του σταφυλιού (Σουφλερός, 2012).

Φλαβόνες (ή 3-ύδροξυ-φλαβόνες)

Κερκετίνη

Στον πίνακα 5.18 δίνονται οι τιμές της συγκεντρώσεως της κερκετίνης των δύο οίνων (BIB και Γυαλί) στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης και οι στατιστικές διαφορές των τιμών του κάθε δείγματος συναρτήσει του χρόνου, και στον πίνακα 5.19 οι τιμές της συγκεντρώσεως της κερκετίνης των οίνων και οι στατιστικές τους διαφορές (μεταξύ των διαφορετικών περιπτώσεων συσκευασίας και θερμοκρασίας συντήρησης) στο ίδιο χρονικό διάστημα συντήρησης, ενώ στα σχήματα 5.30, 5.31 και 5.32 οι γραφικές παραστάσεις της μεταβολής της συγκεντρώσεως της κερκετίνης των οίνων BIB και γυαλί στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης.

Πίνακας 5.18. Τιμές της συγκέντρωσης της κερκετίνης των οίνων εκφρασμένη σε ppm (σύγκριση των τιμών του κάθε δείγματος μεταξύ των διαφόρων χρονικών διαστημάτων).

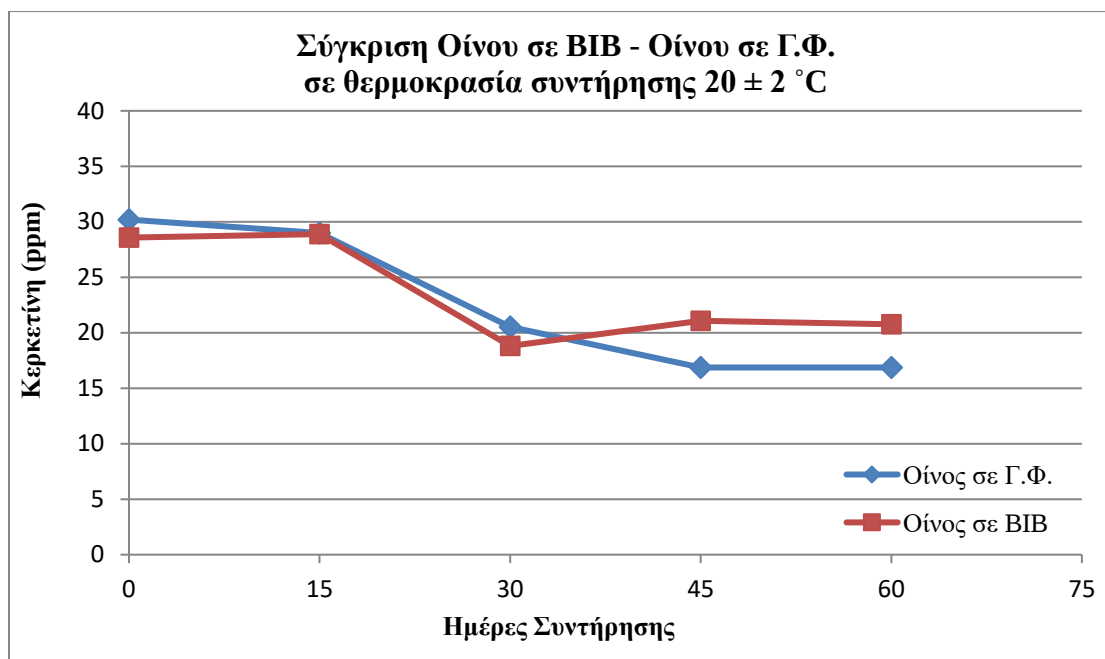
Συγκέντρωση κερκετίνης εκφρασμένη σε ppm (mg / L)				
Ημέρες Συν/σης	BIB (20 ± 2 °C)	Γ.Φ. (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γ.Φ. (4 ± 1 °C)
0	28,59±0,02 ^C	30,20±1,03 ^C	29,66±1,19 ^E	30,20±1,03 ^D
15	28,89±0,48 ^C	28,99±0,02 ^C	28,81±0,37 ^E	28,80±0,44 ^D
30	18,81±0,28 ^A	20,52±0,35 ^B	15,18±0,45 ^D	14,91±0,19 ^C
45	21,07±0,33 ^B	16,87±0,10 ^A	11,10±0,27 ^C	7,09±0,10 ^B
60	20,77±1,81 ^{A,B}	16,00±0,30 ^A	9,96±1,44 ^{B,C}	7,06±0,14 ^B
75	-	-	9,13±0,49 ^{A,B}	5,98±0,06 ^{A,B}
90	-	-	7,95±0,28 ^A	4,81±0,09 ^A
p<0.05	0.000	0.000	0.000	0.000

Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά στήλη παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey p<0.05).

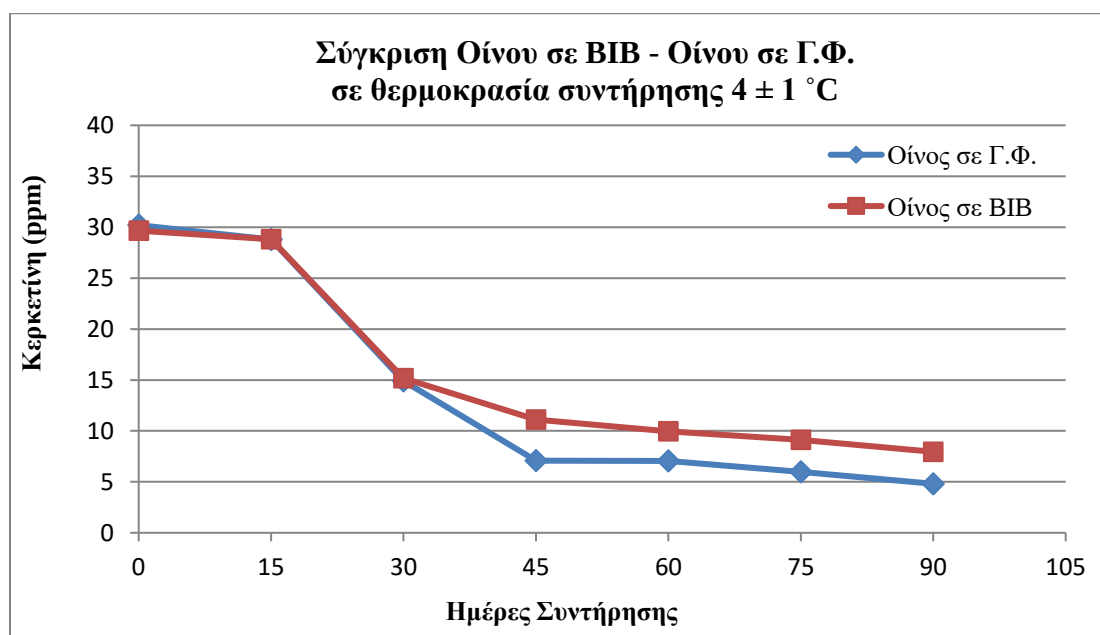
Πίνακας 5.19. Τιμές της συγκέντρωσης της κερκετίνης των οίνων εκφρασμένη σε ppm (σύγκριση μεταξύ των τεσσάρων δειγμάτων στο ίδιο χρονικό διάστημα).

Συγκέντρωση κερκετίνης εκφρασμένη σε ppm (mg / L)					
Ημέρες Συν/σης	BIB (20 ± 2 °C)	Γ.Φ. (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γ.Φ. (4 ± 1 °C)	p<0.05
0	28,59±0,02 ^A	30,20±1,03 ^A	29,66±1,19 ^A	30,20±1,03 ^A	0.104
15	28,89±0,48 ^A	28,99±0,02 ^A	28,81±0,37 ^A	28,80±0,44 ^A	0.861
30	18,81±0,28 ^B	20,52±0,35 ^C	15,18±0,45 ^A	14,91±0,19 ^A	0.000
45	21,07±0,33 ^D	16,87±0,10 ^C	11,10±0,27 ^B	7,09±0,10 ^A	0.000
60	20,77±1,81 ^D	16,00±0,30 ^C	9,96±1,44 ^B	7,06±0,14 ^A	0.000

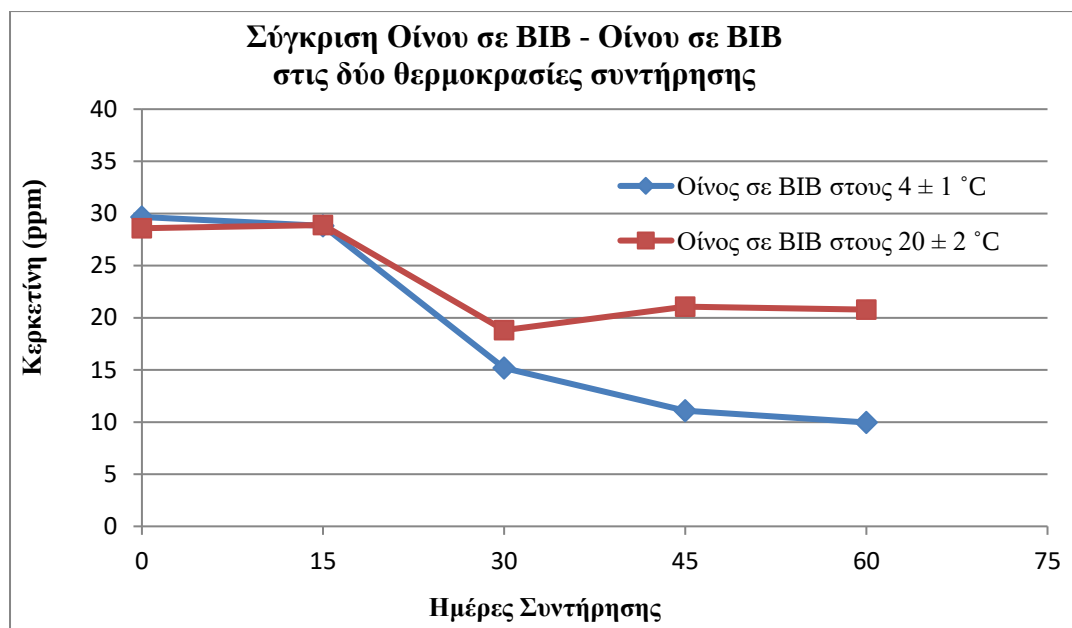
Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά γραμμή παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey p<0.05).



Σχήμα 5.30. Μεταβολή της συγκεντρώσεως της κερκετίνης συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε Γ.Φ. σε θερμοκρασία συντήρησης 20 ± 2 °C.



Σχήμα 5.31. Μεταβολή της συγκεντρώσεως της κερκετίνης συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε Γ.Φ. σε θερμοκρασία συντήρησης 4 ± 1 °C.



Σχήμα 5.32. Μεταβολή της συγκεντρώσεως της κερκετίνης συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε BIB στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης.

Η συγκέντρωση της κερκετίνης μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους. Η μείωση της συγκέντρωσης της κερκετίνης παρατηρήθηκε κατά το χρονικό διάστημα των 30 ημερών συντήρησης και για τους τέσσερις οίνους.

Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές στατιστικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως της κερκετίνης μεταξύ των τεσσάρων οίνων.

Στις 60 ημέρες συντήρησης οι οίνοι που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 20 ± 2 °C είχαν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε κερκετίνη από τους οίνους που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 4 ± 1 °C, ενώ οι οίνοι σε BIBs είχαν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση ($p < 0.05$) σε κερκετίνη από τους οίνους των Γυάλινων φιαλών που συντηρήθηκαν στην ίδια θερμοκρασία.

Οι Kallithraka et al. (2006) σε μελέτη 20 ελληνικών ερυθρών ποικιλιών αναφέρουν ότι η ποικιλία με την μεγαλύτερη συγκέντρωση σε κερκετίνη ήταν η ποικιλία Βερτζαμί (Καλλιέργεια Εθνική Συλλογή, Ινστιτούτο Αμπέλου, Αθήνα) με περιεκτικότητα 12,45 mg / L, ενώ η συγκέντρωση του οίνου Αγιωργίτικο (Καλλιέργεια Νότια Ελλάδα, Πελοπόννησος) σε κερκετίνη κυμάνθηκε στα 9,35 mg / L, δηλαδή σε χαμηλότερα επίπεδα από τους οίνους που μελετήθηκαν στην παρούσα μελέτη, όπου η συγκέντρωση της κερκετίνης κυμάνθηκε από 30,20 έως 4,81 mg / L.

Ρεσβερατρόλη

Στον πίνακα 5.20 δίνεται η διακύμανση της συγκεντρώσεως της ρεσβερατρόλης των δύο οίνων (BIB και Γ.Φ.) στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης και οι στατιστικές διαφορές των τιμών του κάθε οίνου συναρτήσει του χρόνου, και στον πίνακα 5.21 η διακύμανση της συγκέντρωσης της ρεσβερατρόλης των οίνων και οι στατιστικές τους διαφορές

(μεταξύ των διαφορετικών περιπτώσεων συσκευασίας και θερμοκρασίας συντήρησης) στο ίδιο χρονικό διάστημα συντήρησης.

Πίνακας 5.20. Τιμές της συγκέντρωσης της ρεσβερατρόλης των οίνων εκφρασμένη σε ppm (σύγκριση των τιμών του κάθε δείγματος συναρτήσει του χρόνου συντήρησης).

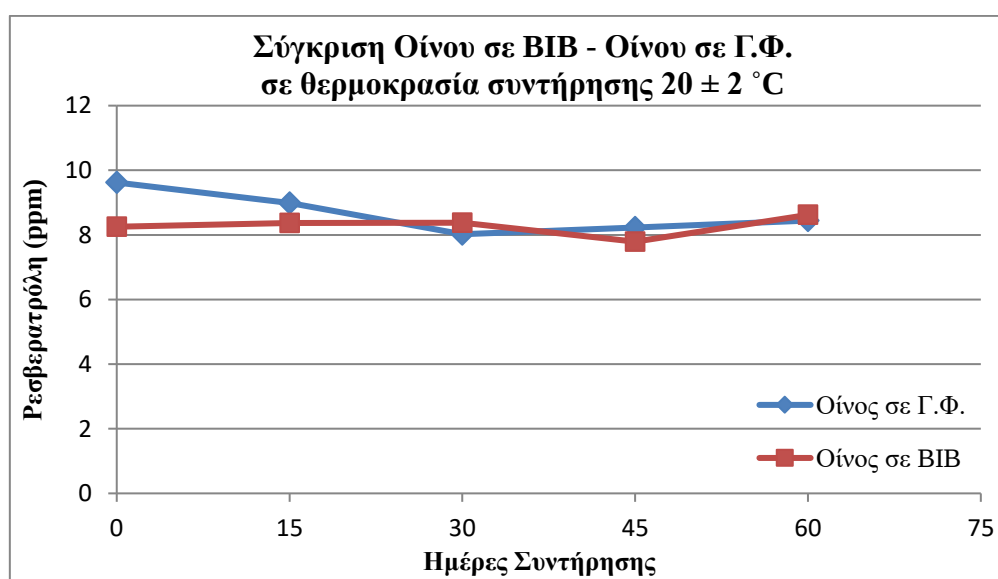
Συγκέντρωση ρεσβερατρόλης εκφρασμένη σε ppm (mg / L)				
Ημέρες Συν/σης	BIB (20 ± 2 °C)	Γ.Φ. (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γ.Φ. (4 ± 1 °C)
0	8,25±0,00 ^{A,B}	9,62±0,37 ^B	8,25±0,00 ^{A,B}	9,62±0,37 ^D
15	8,37±0,10 ^B	8,99±0,03 ^{A,B}	8,40±0,27 ^{A,B}	8,61±0,05 ^C
30	8,38±0,26 ^B	8,02±0,37 ^A	7,72±0,35 ^A	8,35±0,09 ^{A,B}
45	7,79±0,16 ^A	8,23±0,00 ^A	7,99±0,58 ^{A,B}	7,62±0,14 ^A
60	8,62±0,27 ^B	8,44±0,24 ^A	8,40±0,13 ^{A,B}	8,38±0,10 ^{A,B}
75	-	-	8,02±0,39 ^{A,B}	7,88±0,02 ^{A,B}
90	-	-	8,85±0,39 ^B	8,12±0,05 ^{A,B}
p<0.05	0.001	0.007	0.010	0.000

Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά στήλη παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey p<0.05).

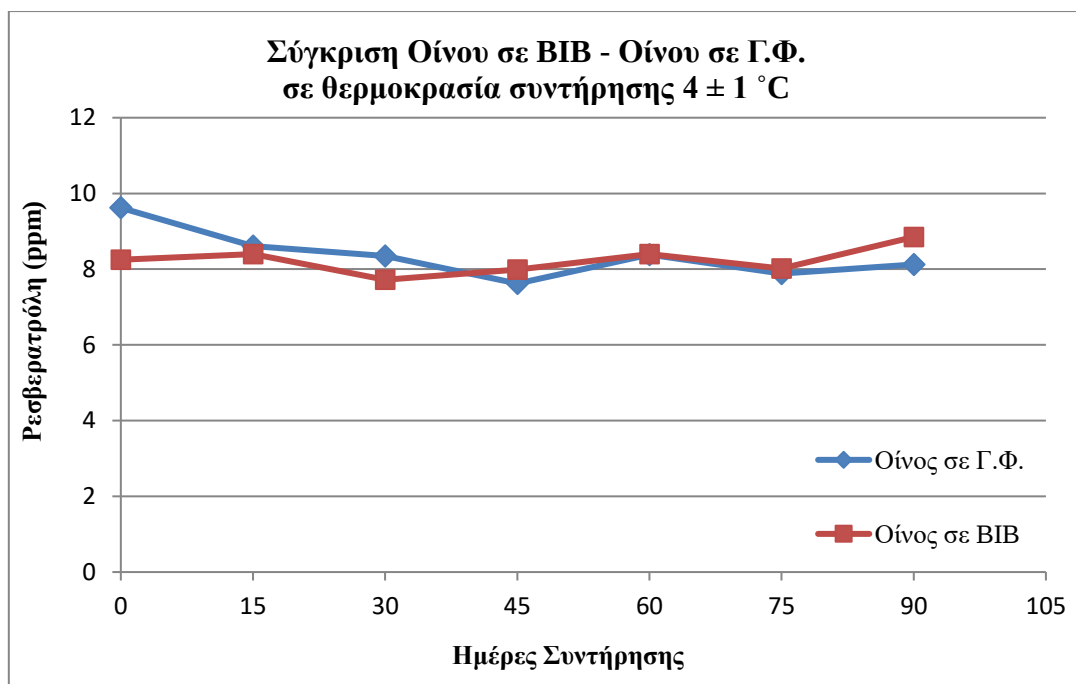
Πίνακας 5.21. Τιμές της συγκέντρωσης της ρεσβερατρόλης των οίνων εκφρασμένη σε ppm (σύγκριση μεταξύ των τεσσάρων δειγμάτων στο ίδιο χρονικό διάστημα).

Συγκέντρωση ρεσβερατρόλης εκφρασμένη σε ppm					
Ημέρες Συν/σης	BIB (20 ± 2 °C)	Γ.Φ. (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γ.Φ. (4 ± 1 °C)	p<0.05
0	8,25±0,00 ^A	9,62±0,37 ^B	8,25±0,00 ^A	9,62±0,37 ^B	0.000
15	8,37±0,10 ^A	8,99±0,03 ^B	8,40±0,27 ^A	8,61±0,05 ^A	0.000
30	8,38±0,26 ^B	8,02±0,37 ^{A,B}	7,72±0,35 ^A	8,35±0,09 ^B	0.014
45	7,79±0,16 ^A	8,23±0,00 ^A	7,99±0,58 ^A	7,62±0,14 ^A	0.079
60	8,62±0,27 ^A	8,44±0,24 ^A	8,40±0,13 ^A	8,38±0,10 ^A	0.288

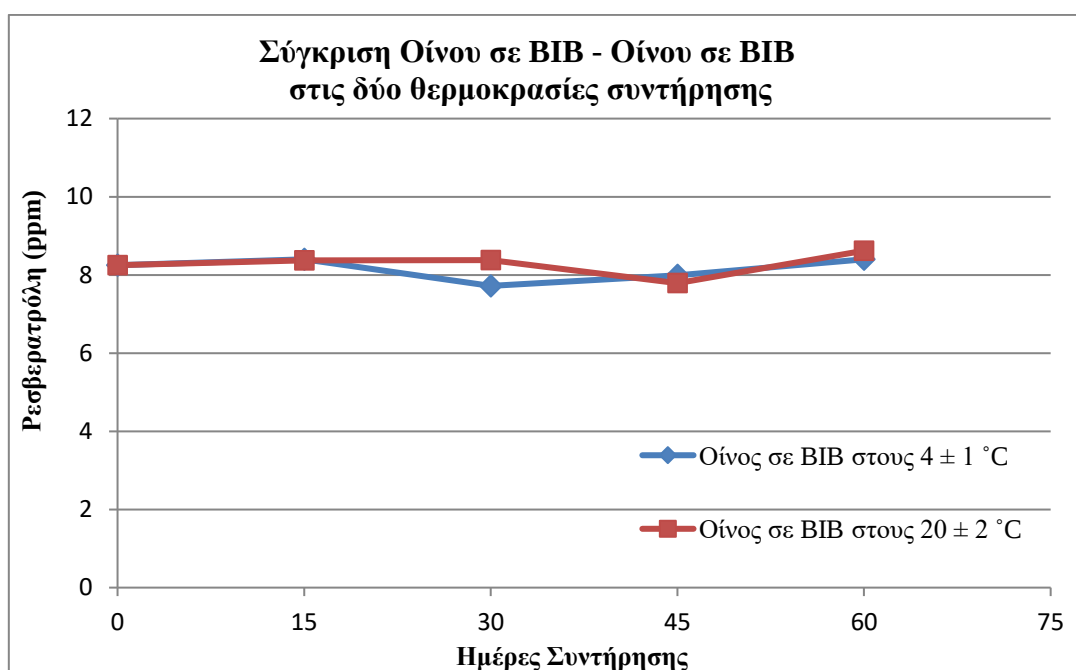
Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά γραμμή παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey p<0.05).



Σχήμα 5.33. Μεταβολή της συγκεντρώσεως της ρεσβερατρόλης συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε Γ.Φ. σε θερμοκρασία συντήρησης 20 ± 2 °C.



Σχήμα 5.34. Μεταβολή της συγκεντρώσεως της ρεσβερατρόλης συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε Γ.Φ. σε θερμοκρασία συντήρησης $4 \pm 1^\circ\text{C}$.



Σχήμα 5.35. Μεταβολή της συγκεντρώσεως της ρεσβερατρόλης συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε BIB στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης.

Γενικά, η συγκέντρωση της ρεσβερατρόλης παρέμεινε σταθερή ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης για τους οίνους σε BIBs.

Στον οίνο σε Γυάλινη φιάλη ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική μείωση της συγκεντρώσεως της ρεσβερατρόλης κατά το χρονικό διάστημα των 0-15 ημερών συντήρησης και στη συνέχεια παρέμεινε σταθερή ($p > 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (15-60 ημέρες συντήρησης).

Στον οίνο σε Γυάλινη φιάλη (4 ± 1 °C) παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική μείωση της συγκεντρώσεως της ρεσβερατρόλης κατά το χρονικό διάστημα των 0-30 ημερών συντήρησης και στην συνέχεια παρέμεινε σταθερή ($p > 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (15-90 ημέρες συντήρησης).

Στις 0 ημέρες συντήρησης οι οίνοι στις Γυάλινες φιάλες είχαν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε ρεσβερατρόλη από τους οίνους σε BIBs.

Στις 60 ημέρες συντήρησης δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές των τιμών της συγκεντρώσεως της ρεσβερατρόλης μεταξύ των 4 οίνων.

Ο Waterhouse (2002) αναφέρει ότι η συνολική περιεκτικότητα του ερυθρού οίνου σε ρεσβερατρόλη (σε όλες τις μορφές της) κυμαίνεται στα 7 mg / L.

Ο Belitz (2011), αναφέρει ότι η συγκέντρωση της cis – ρεσβερατρόλης στους ερυθρούς οίνους ανέρχεται σε 0,27 – 0,88 mg / L και η trans – ρεσβερατρόλη σε 0,71 – 2,5 mg / L, δηλαδή σε πολύ χαμηλότερη συγκέντρωση από τους οίνους που μελετήθηκαν στην παρούσα μελέτη.

5.10. Πτητικές ενώσεις

Στους πίνακες 5.28 και 5.29 δίνονται αντίστοιχα οι συγκεντρώσεις των ολικών πτητικών ενώσεων των οίνων συναρτήσει του χρόνου, και οι στατιστικές τους διαφορές τους στο ίδιο χρονικό διάστημα συντήρησης.

Στην παρούσα μελέτη ταυτοποιήθηκαν συνολικά 32 πτητικές ενώσεις, εκ των οποίων 15 εστέρες, 11 αλκοόλες και 6 άλλες ενώσεις, των οποίων οι συγκεντρώσεις και η μεταβολή των συγκεντρώσεων τους μέσα στο χρόνο, σε κάθε οίνο, δίνονται στους πίνακες 5.22 έως 5.25.

Στους πίνακες 5.30 και 5.31 δίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των εστέρων και των αλκοολών των οίνων αντίστοιχα, συναρτήσει του χρόνου, και οι στατιστικές τους διαφορές στο ίδιο χρονικό διάστημα συντήρησης, ενώ στα σχήματα 5.37 έως 5.42 οι γραφικές παραστάσεις της μεταβολής της συγκέντρωσης των αλκοολών και των εστέρων, των οίνων σε BIB και σε Γυαλί στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης.

Οι ενώσεις που απορροφήθηκαν από το υλικό συσκευασίας ταυτοποιήθηκαν με την τεχνική SPME-GC/MS και δίνονται στον πίνακα 5.35

Πίνακας 5.22. Ημι-ποσοτικοποίηση (mg / L) των πτητικών ενώσεων του ερυθρού Αγιωργίτικου οίνου, συσκευασμένο σε Ασκο και Θερμοκρασία Συντήρησης 20 ± 2 °C.

			Οίνος σε Bag-In-Box σε Θερμοκρασία συντήρησης 20 ± 2 °C					
Ενώσεις	RI exp.*	RI lit.**	Ημέρες Συντήρησης					p<0.05
Εστέρες			0	15	30	45	60	
Οξικός αιθυλεστέρας	610	614	7,713±0,479 ^B	8,457±1,215 ^B	8,403±0,243 ^B	5,494±0,790 ^A	4,667±0,647 ^A	0.000
Προπανικός αιθυλεστέρας	708	714	0,191±0,035 ^B	0,197±0,021 ^B	0,155±0,014 ^B	0,078±0,013 ^A	0,087±0,014 ^A	0.000
Ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας	757	-	0,168±0,025 ^B	0,231±0,034 ^C	0,205±0,033 ^{B,C}	0,088±0,012 ^A	0,094±0,016 ^A	0.000
Βουτυρικός αιθυλεστέρας	799	798	0,631±0,116 ^B	0,674±0,083 ^B	0,526±0,032 ^B	0,266±0,053 ^A	0,307±0,038 ^A	0.000
Γαλακτικός αιθυλεστέρας	812	813	2,259±0,130 ^B	1,737±0,725 ^{A,B}	0,946±0,094 ^A	1,463±0,463 ^A	1,196±0,332 ^A	0.033
Ισοβαλερικός αιθυλεστέρας	853	853	0,101±0,023 ^{B,C}	0,118±0,018 ^C	0,083±0,005 ^B	0,039±0,014 ^A	0,055±0,009 ^A	0.000
Οξικός ισοαμυλεστέρας	875	881	5,995±1,509 ^{B,C}	7,001±1,002 ^C	4,760±0,370 ^B	1,963±0,812 ^A	2,683±0,435 ^A	0.000
Εξανικός αιθυλεστέρας	995	1001	5,558±1,655 ^C	6,297±1,146 ^C	3,566±0,403 ^B	1,484±0,860 ^A	2,288±0,434 ^{A,B}	0.000
Οξικός εξυλεστέρας	1009	1011	0,486±0,272 ^B	0,397±0,078 ^B	0,210±0,051 ^A	0,074±0,047 ^A	0,114±0,020 ^A	0.000
Οκτανικός μεθυλεστέρας	1122	1112	0,059±0,019 ^C	0,040±0,008 ^B	0,088±0,077 ^{A,B,C}	0,047±0,028 ^B	0,017±0,004 ^A	0.000
Ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας	1173	1182	3,038±0,257 ^C	1,763±0,514 ^B	0,491±0,134 ^A	1,081±0,297 ^{A,B}	1,136±0,565 ^{A,B}	0.000
Οκτανικός αιθυλεστέρας	1193	1195	12,06±3,58 ^B	10,29±2,52 ^B	5,31±0,64 ^A	3,30±1,23 ^A	4,87±0,92 ^A	0.000
Οξικός-2-φαινυλαιθυλεστέρας	1264	1258	1,363±0,028 ^D	0,900±0,265 ^C	0,171±0,082 ^A	0,469±0,077 ^B	0,395±0,147 ^{A,B}	0.000
Δεκανικός αιθυλεστέρας	1392	1390	2,721±1,378 ^C	1,316±0,637 ^B	0,269±0,124 ^A	0,326±0,046 ^A	0,314±0,164 ^A	0.000
Λαυρικός αιθυλεστέρας	1595	1591	0,129±0,016 ^B	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.000
Σύνολο			42,47±7,70 ^C	39,42±7,78 ^C	25,18±1,39 ^B	16,18±2,18 ^A	18,22±3,41 ^A	0.000
Αλκοόλες								
1-Προπανάλη	550	554	1,328±0,006 ^A	1,167±0,390 ^A	1,175±0,124 ^A	1,398±0,558 ^A	0,792±0,129 ^A	0.189
Ισοβουτανόλη	624	625	6,513±0,133 ^B	6,108±1,371 ^{A,B}	6,328±0,441 ^{A,B}	5,663±1,717 ^{A,B}	3,758±0,403 ^A	0.028
1-Βουτανόλη	660	669	0,204±0,010 ^B	0,191±0,046 ^B	0,184±0,018 ^B	0,202±0,073 ^B	0,123±0,012 ^A	0.001
Ισοαμυλική αλκοόλη	736	731	63,44±1,79 ^C	62,03±11,32 ^C	59,23±2,01 ^{B,C}	43,72±7,50 ^{A,B}	33,68±3,14 ^A	0.000
2-Μεθυλο-1-βουτανόλη	740	735	23,18±0,71 ^B	22,80±3,88 ^B	22,05±0,67 ^B	15,54±2,50 ^A	12,57±1,17 ^A	0.000
2,3-Βουτανεδιόλη	783	779	0,612±0,111 ^B	0,183±0,115 ^A	0,052±0,038 ^A	0,294±0,282 ^A	0,205±0,131 ^A	0.038
3-Εξεν-1-ολη	857	856	0,126±0,001 ^B	0,110±0,034 ^{A,B}	0,069±0,016 ^A	0,070±0,010 ^A	0,065±0,007 ^A	0.004
1-Εξανόλη	868	862	2,191±0,021 ^B	2,224±0,527 ^B	1,629±0,046 ^A	1,215±0,054 ^A	1,143±0,094 ^A	0.000
2-αιθυλο-1-εξανόλη	1028	1032	0,082±0,000 ^B	0,068±0,017 ^B	0,032±0,004 ^A	0,032±0,005 ^A	0,031±0,007 ^A	0.000
1-Οκτανόλη	1070	1079	n.d.	n.d.	n.d.	0,089±0,027 ^B	0,102±0,048 ^B	0.000
Φαινυλο-2-αιθανόλη	1125	1115	10,107±1,079 ^C	6,711±2,009 ^B	2,673±0,521 ^A	4,832±1,316 ^{A,B}	3,718±1,602 ^A	0.000
Σύνολο			107,77±3,14 ^C	101,60±19,64 ^{B,C}	93,41±3,47 ^{B,C}	73,05±12,85 ^{A,B}	56,18±6,66 ^A	0.000
Άλλες ενώσεις								
Οκτανικό οξύ	1156	1161	1,395±0,135 ^B	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.000
Ακετάλη (1,1 διαιθοξυαιθάνιο)	726	-	0,103±0,004 ^A	0,111±0,005 ^A	0,106±0,007 ^A	0,071±0,011 ^A	0,117±0,057 ^A	0.215
Βενζαλδεΐδη	974	970	0,833±0,115 ^B	0,121±0,023 ^A	0,039±0,006 ^A	0,057±0,019 ^A	0,087±0,082 ^A	0.000
1,3,5-Τριμεθυλοβενζόλιο	977	976	1,106±0,003 ^B	0,476±0,100 ^A	0,377±0,041 ^A	0,231±0,089 ^A	0,545±0,475 ^A	0.013
Alpha. Terpinolene	1102	1099	0,180±0,011 ^B	0,130±0,043 ^B	0,039±0,008 ^A	0,046±0,007 ^A	0,054±0,015 ^A	0.000
Βιτισπιράνιο	1306	-	0,077±0,025 ^C	0,045±0,011 ^B	0,022±0,003 ^A	0,016±0,003 ^A	0,016±0,003 ^A	0.000

n.d.= non detected., * Experimental retention index., ** Literature retention index. p<0.05 (significance level 0.05). Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά γραμμή παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey p<0.05).

Πίνακας 5.23. Ημι-ποσοτικοποίηση (mg / L) των πτητικών ενώσεων του ερυθρού Αγιωργίτικου οίνου, συσκευασμένο σε Γυαλί και Θερμοκρασία Συντήρησης 20 ± 2 °C.

			Οίνος σε Γυάλινη φιάλη σε Θερμοκρασία συντήρησης 20 ± 2 °C					
Ενώσεις	RI exp.*	RI lit.**	Ημέρες Συντήρησης					p<0.05
Εστέρες			0	15	30	45	60	
Οξικός αιθυλεστέρας	610	614	8,939±1,255 ^B	8,796±0,047 ^B	7,835±0,501 ^B	4,858±0,021 ^A	5,300±0,340 ^A	0.003
Προπανικός αιθυλεστέρας	708	714	0,210±0,008 ^B	0,173±0,007 ^B	0,148±0,032 ^{A,B}	0,103±0,008 ^A	0,093±0,013 ^A	0.004
Ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας	757	-	0,207±0,030 ^B	0,227±0,002 ^B	0,201±0,040 ^B	0,125±0,016 ^A	0,118±0,029 ^A	0.027
Βουτυρικός αιθυλεστέρας	799	798	0,721±0,012 ^C	0,649±0,052 ^{B,C}	0,531±0,113 ^{A,B,C}	0,389±0,016 ^{A,B}	0,347±0,078 ^A	0.009
Γαλακτικός αιθυλεστέρας	812	813	2,111±0,339 ^B	1,629±0,049 ^{A,B}	1,438±0,032 ^{A,B}	1,007±0,074 ^A	1,220±0,131 ^A	0.008
Ισοβαλερικός αιθυλεστέρας	853	853	0,113±0,006 ^B	0,105±0,011 ^B	0,091±0,018 ^{A,B}	0,068±0,006 ^A	0,067±0,017 ^A	0.008
Οξικός ισοαμυλεστέρας	875	881	7,159±0,137 ^C	6,291±0,320 ^{B,C}	5,107±0,992 ^B	3,728±0,232 ^A	3,254±0,405 ^A	0.003
Εξανικός αιθυλεστέρας	995	1001	6,443±0,403 ^B	5,237±0,354 ^{A,B}	3,995±1,490 ^{A,B}	3,285±0,340 ^A	2,550±0,515 ^A	0.019
Οξικός εξυλεστέρας	1009	1011	0,521±0,223 ^B	0,303±0,006 ^A	0,200±0,099 ^A	0,166±0,017 ^A	0,124±0,020 ^A	0.007
Οκτανικός μεθυλεστέρας	1122	1112	0,078±0,008 ^B	0,042±0,011 ^{A,B}	0,036±0,016 ^A	0,023±0,005 ^A	0,017±0,002 ^A	0.008
Ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας	1173	1182	3,340±0,170 ^B	2,193±0,206 ^{A,B}	1,101±0,644 ^A	1,184±0,252 ^A	1,214±0,368 ^A	0.007
Οκτανικός αιθυλεστέρας	1193	1195	15,137±0,771 ^C	12,652±1,729 ^{B,C}	11,140±4,676 ^{A,B,C}	8,130±1,854 ^{A,B}	6,088±0,969 ^A	0.000
Οξικός-2-φαινυλαιθυλεστέρας	1264	1258	1,192±0,214 ^B	0,854±0,106 ^{A,B}	0,548±0,182 ^A	0,530±0,098 ^A	0,426±0,125 ^A	0.019
Δεκανικός αιθυλεστέρας	1392	1390	3,561±0,190 ^B	3,114±1,269 ^{A,B}	1,808±1,127 ^{A,B}	2,377±0,592 ^{A,B}	1,179±0,064 ^A	0.002
Λαυρικός αιθυλεστέρας	1595	1591	0,077±0,058 ^B	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.000
Σύνολο			49,81±0,94 ^C	42,27±4,16 ^{B,C}	34,18±9,96 ^{A,B}	25,97±3,49 ^A	22,00±2,82 ^A	0.015
Αλκοόλες								
1-Προπανόλη	550	554	1,285±0,054 ^B	1,045±0,091 ^{A,B}	1,229±0,250 ^B	0,550±0,041 ^A	0,812±0,176 ^{A,B}	0.018
Ισοβουτανόλη	624	625	6,464±0,202 ^B	5,754±0,343 ^B	6,124±0,553 ^B	3,180±0,139 ^A	4,023±0,318 ^A	0.001
1-Βουτανόλη	660	669	0,202±0,013 ^C	0,179±0,013 ^{B,C}	0,190±0,019 ^{B,C}	0,097±0,014 ^{A,B}	0,136±0,007 ^A	0.003
Ισοαμυλική αλκοόλη	736	731	62,48±3,16 ^B	57,45±2,56 ^B	56,52±0,36 ^B	34,75±0,62 ^A	36,76±0,05 ^A	0.000
2-Μεθυλο-1-βουτανόλη	740	735	23,09±0,83 ^B	21,51±0,93 ^B	20,88±0,103 ^B	12,76±0,152 ^A	13,79±0,08 ^A	0.000
2,3-Βουτανεδιόλη	783	779	0,770±0,113 ^B	0,327±0,000 ^A	0,170±0,197 ^A	0,051±0,039 ^A	0,124±0,017 ^A	0.005
3-Εξεν-1-ολη	857	856	0,113±0,019 ^B	0,093±0,013 ^{A,B}	0,087±0,004 ^{A,B}	0,055±0,005 ^A	0,075±0,006 ^{A,B}	0.023
1-Εξανόλη	868	862	2,040±0,234 ^B	1,867±0,130 ^B	1,741±0,118 ^{A,B}	1,247±0,031 ^A	1,216±0,030 ^A	0.005
2-αιθυλο-1-εξανόλη	1028	1032	0,076±0,000 ^B	0,056±0,003 ^{A,B}	0,050±0,018 ^{A,B}	0,045±0,009 ^{A,B}	0,028±0,004 ^A	0.026
1-Οκτανόλη	1070	1079	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,086±0,029 ^B	0.004
Φαινυλο-2-αιθανόλη	1125	1115	11,308±0,620 ^B	9,129±0,841 ^{A,B}	4,871±2,986 ^A	3,955±0,890 ^A	4,165±1,270 ^A	0.017
Σύνολο			107,81±3,78 ^C	97,42±4,93 ^{B,C}	91,86±2,24 ^B	56,68±0,01 ^A	61,22±0,99 ^A	0.000
Άλλες ενώσεις								
Οκτανικό οξύ	1156	1161	0,086±0,002 ^B	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.000
Ακετόλη (1,1 διαιθοξυαιθάνιο)	726	-	0,110±0,006 ^B	0,138±0,003 ^C	0,093±0,007 ^A	0,093±0,002 ^A	0,115±0,000 ^B	0.001
Βενζαλδεϋδη	974	970	0,484±0,379 ^C	0,136±0,002 ^{B,C}	0,079±0,027 ^A	0,062±0,011 ^A	0,075±0,013 ^A	0.002
1,3,5-Τριμεθυλοβενζόλιο	977	976	0,813±0,412 ^B	0,433±0,048 ^{A,B}	0,392±0,067 ^{A,B}	0,326±0,039 ^{A,B}	0,267±0,008 ^A	0.001
Alpha. Terpinolene	1102	1099	0,161±0,039 ^B	0,109±0,028 ^{A,B}	0,067±0,018 ^{A,B}	0,069±0,013 ^{A,B}	0,045±0,011 ^A	0.027
Βιτισπράνιο	1306	-	0,089±0,007 ^B	0,066±0,011 ^{A,B}	0,054±0,027 ^A	0,044±0,018 ^A	0,035±0,005 ^A	0.008

n.d.= non detected., * Experimental retention index., ** Literature retention index. p<0.05 (significance level 0.05). Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά γραμμή παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey p<0.05).

Πίνακας 5.24. Ημι-ποσοτικοποίηση (mg / L) των πτητικών ενώσεων του ερυθρού Αγιωργίτικου οίνου, συσκευασμένο σε Ασκό και Θερμοκρασία Συντήρησης 4 ± 1 °C.

			Οίνος σε Bag-In-Box σε Θερμοκρασία συντήρησης 4 ± 1 °C							
Ενώσεις	RI exp.*	RI lit.**	Ημέρες Συντήρησης							p<0.05
Εστέρες			0	15	30	45	60	75	90	
Οξικός αιθυλεστέρας	610	614	7,713±0,479 ^B	6,844±0,716 ^B	8,285±0,711 ^B	4,993±0,495 ^A	3,939±0,356 ^A	4,242±0,341 ^A	4,251±0,746 ^A	0.000
Προπανικός αιθυλεστέρας	708	714	0,191±0,035 ^C	0,146±0,026 ^{B,C}	0,158±0,010 ^B	0,104±0,012 ^A	0,082±0,010 ^A	0,086±0,006 ^A	0,084±0,018 ^A	0.000
Ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας	757	-	0,168±0,025 ^{B,C}	0,183±0,025 ^{B,C}	0,213±0,018 ^C	0,135±0,016 ^{A,B}	0,099±0,010 ^A	0,099±0,014 ^A	0,096±0,027 ^A	0.000
Βουτυρικός αιθυλεστέρας	799	798	0,631±0,116 ^C	0,536±0,059 ^{B,C}	0,592±0,084 ^C	0,410±0,042 ^{A,B}	0,331±0,035 ^A	0,336±0,053 ^A	0,333±0,073 ^A	0.000
Γαλακτικός αιθυλεστέρας	812	813	2,259±0,130 ^D	1,177±0,302 ^{B,C}	1,607±0,088 ^C	0,686±0,146 ^A	1,006±0,245 ^{A,B}	1,001±0,136 ^{A,B}	0,936±0,182 ^{A,B}	0.000
Ισοβαλερικός αιθυλεστέρας	853	853	0,101±0,023 ^B	0,088±0,010 ^{A,B}	0,098±0,022 ^B	0,073±0,008 ^{A,B}	0,055±0,007 ^A	0,056±0,011 ^A	0,059±0,015 ^A	0.000
Οξικός ισοαμυλεστέρας	875	881	5,995±1,509 ^B	5,665±0,674 ^B	6,011±0,823 ^B	4,514±0,397 ^{A,B}	3,459±0,346 ^A	3,461±0,681 ^A	3,530±0,953 ^A	0.000
Εξανικός αιθυλεστέρας	995	1001	5,558±1,655 ^B	5,008±0,855 ^{A,B}	4,635±1,069 ^{A,B}	4,106±0,267 ^{A,B}	3,131±0,436 ^A	3,024±0,849 ^A	2,987±0,807 ^A	0.003
Οξικός εξυλεστέρας	1009	1011	0,486±0,272 ^B	0,275±0,060 ^{A,B}	0,264±0,076 ^A	0,229±0,009 ^A	0,200±0,041 ^A	0,206±0,093 ^A	0,180±0,043 ^A	0.017
Οκτανικός μεθυλεστέρας	1122	1112	0,059±0,019 ^C	0,035±0,004 ^B	0,025±0,008 ^{A,B}	0,022±0,002 ^{A,B}	0,020±0,005 ^{A,B}	0,013±0,004 ^A	0,015±0,001 ^A	0.000
Ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας	1173	1182	3,038±0,257 ^B	1,175±0,446 ^A	1,414±0,413 ^A	0,804±0,245 ^A	1,347±0,445 ^A	1,114±0,514 ^A	0,780±0,242 ^A	0.000
Οκτανικός αιθυλεστέρας	1193	1195	12,06±3,58 ^C	7,117±1,752 ^B	6,004±1,512 ^{A,B}	6,351±0,480 ^{A,B}	4,771±0,777 ^A	4,645±1,256 ^A	4,173±0,792 ^A	0.000
Οξικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας	1264	1258	1,363±0,020 ^B	0,669±0,220 ^A	0,674±0,176 ^A	0,430±0,079 ^A	0,600±0,159 ^A	0,471±0,171 ^A	0,350±0,085 ^A	0.000
Δεκανικός αιθυλεστέρας	1392	1390	2,721±1,378 ^B	0,632±0,331 ^A	0,216±0,116 ^A	0,343±0,117 ^A	0,206±0,073 ^A	0,184±0,108 ^A	0,165±0,041 ^A	0.000
Λαυρικός αιθυλεστέρας	1595	1591	0,129±0,016 ^B	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.000
Σύνολο			42,47±7,70 ^D	29,55±4,80 ^C	30,20±4,40 ^{B,C}	23,20±1,66 ^{A,B}	19,25±2,26 ^{A,B}	18,94±4,17 ^A	17,94±3,84 ^A	0.000
Αλκοόλες										
1-Προπανάλη	550	554	1,328±0,006 ^C	0,881±0,113 ^B	1,303±0,131 ^C	0,536±0,076 ^A	0,602±0,019 ^A	0,680±0,030 ^{A,B}	0,606±0,081 ^A	0.000
Ισοβουτανόλη	624	625	6,513±0,133 ^C	4,847±0,308 ^B	6,476±0,450 ^C	3,200±0,315 ^A	3,135±0,155 ^A	3,305±0,157 ^A	3,218±0,418 ^A	0.000
1-Βουτανόλη	660	669	0,204±0,010 ^C	0,149±0,011 ^B	0,209±0,020 ^C	0,088±0,010 ^A	0,106±0,013 ^A	0,101±0,009 ^A	0,097±0,010 ^A	0.000
Ισοαμυλική αλκοόλη	736	731	63,44±1,79 ^C	49,91±2,94 ^B	60,67±5,37 ^C	34,01±2,05 ^A	30,82±1,78 ^A	30,92±2,02 ^A	32,01±3,90 ^A	0.000
2-Μεθυλο-1-βουτανόλη	740	735	23,18±0,71 ^C	18,50±0,81 ^B	22,46±1,92 ^C	12,64±0,75 ^A	11,60±0,68 ^A	11,57±0,70 ^A	12,09±1,48 ^A	0.000
2,3-Βουτανεδιόλη	783	779	0,612±0,111 ^B	0,119±0,089 ^A	0,188±0,154 ^A	0,034±0,012 ^A	0,178±0,084 ^A	0,197±0,107 ^A	0,080±0,065 ^A	0.000
3-Εξεν-1-όλη	857	856	0,126±0,001 ^C	0,077±0,017 ^B	0,100±0,019 ^C	0,052±0,004 ^A	0,063±0,010 ^{A,B}	0,050±0,004 ^A	0,058±0,004 ^A	0.000
1-Εξανόλη	868	862	2,191±0,021 ^C	1,719±0,252 ^B	1,954±0,300 ^{B,C}	1,156±0,085 ^A	1,276±0,158 ^A	1,015±0,114 ^A	1,152±0,081 ^A	0.000
2-αιθυλο-1-εξανόλη	1028	1032	0,082±0,000 ^D	0,060±0,020 ^C	0,056±0,009 ^{B,C}	0,038±0,007 ^A	0,055±0,017 ^{B,C}	0,032±0,014 ^A	0,028±0,004 ^A	0.001
1-Οκτανόλη	1070	1079	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,139±0,054 ^B	0,099±0,050 ^{A,B}	0,073±0,020 ^A	0.000
Φαινυλο-2-αιθανόλη	1125	1115	10,11±1,08 ^B	5,197±1,619 ^A	5,086±1,297 ^A	3,382±1,024 ^A	4,718±1,231 ^A	4,098±1,425 ^A	3,011±1,209 ^A	0.000
Σύνολο			107,77±3,14 ^C	81,46±5,65 ^B	98,50±7,67 ^C	55,13±4,01 ^A	52,69±3,38 ^A	52,07±4,21 ^A	52,42±6,84 ^A	0.000
Άλλες ενώσεις										
Οκτανικό οξύ	1156	1161	1,395±0,135 ^B	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.000
Ακετάλη (1,1 διαιθοξυαιθάνιο)	726	-	0,103±0,004 ^B	0,093±0,016 ^B	0,097±0,007 ^B	0,059±0,006 ^A	0,048±0,004 ^A	0,044±0,004 ^A	0,046±0,008 ^A	0.000
Βενζαλδεϋδ	974	970	0,833±0,115 ^B	0,080±0,017 ^A	0,091±0,011 ^A	0,048±0,010 ^A	0,081±0,022 ^A	0,058±0,026 ^A	0,046±0,006 ^A	0.000
1,3,5-Τριμεθυλοβενζόλιο	977	976	1,106±0,003 ^B	0,461±0,091 ^A	0,404±0,051 ^A	0,476±0,052 ^A	0,371±0,029 ^A	0,645±0,173 ^{A,B}	0,579±0,522 ^{A,B}	0.000
Alpha. Terpinolene	1102	1099	0,180±0,011 ^B	0,097±0,030 ^A	0,080±0,025 ^A	0,060±0,016 ^A	0,079±0,021 ^A	0,052±0,021 ^A	0,049±0,009 ^A	0.028
Βιτισιπράνιο	1306	-	0,077±0,025 ^B	0,037±0,010 ^A	0,027±0,004 ^A	0,025±0,001 ^A	0,028±0,018 ^A	0,019±0,005 ^A	0,014±0,003 ^A	0.000

n.d.= non detected., * Experimental retention index., ** Literature retention index. p<0.05 (significance level 0.05). Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά γραμμή παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey p<0.05).

Πίνακας 5.25. Ημι-ποσοτικοποίηση (mg / L) των πτητικών ενώσεων του ερυθρού Αγιωργίτικου οίνου, συσκευασμένο σε Γυαλί και Θερμοκρασία Συντήρησης 4 ± 1 °C.

			Οίνος σε Γυάλινη φιάλη σε Θερμοκρασία συντήρησης 4 ± 1 °C							
Ενώσεις	RI exp. ^a	RI lit. ^b	Ημέρες Συντήρησης						p<0.05	
Εστέρες			0	15	30	45	60	75		90
Οξικός αιθυλεστέρας	610	614	8,939±1,255 ^B	7,823±1,125 ^{A,B}	8,548±1,850 ^B	4,114±0,302 ^A	4,462±0,118 ^A	4,197±0,149 ^A	4,180±0,260 ^A	0.003
Προπανικός αιθυλεστέρας	708	714	0,210±0,008 ^B	0,204±0,039 ^B	0,182±0,033 ^B	0,080±0,004 ^A	0,093±0,005 ^A	0,090±0,002 ^A	0,083±0,005 ^A	0.001
Ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας	757	-	0,207±0,030 ^B	0,207±0,082 ^B	0,203±0,079 ^B	0,094±0,006 ^A	0,100±0,011 ^A	0,105±0,009 ^A	0,095±0,026 ^A	0.009
Βουτυρικός αιθυλεστέρας	799	798	0,721±0,012 ^C	0,597±0,159 ^{B,C}	0,684±0,237 ^C	0,305±0,004 ^A	0,334±0,039 ^A	0,352±0,026 ^A	0,317±0,077 ^A	0.022
Γαλακτικός αιθυλεστέρας	812	813	2,111±0,339 ^C	1,116±0,048 ^{A,B}	1,671±0,093 ^{B,C}	0,827±0,037 ^A	0,955±0,004 ^A	1,068±0,044 ^A	0,907±0,093 ^A	0.000
Ισοβαλερικός αιθυλεστέρας	853	853	0,113±0,006 ^B	0,100±0,032 ^B	0,116±0,041 ^B	0,055±0,003 ^A	0,056±0,007 ^A	0,067±0,011 ^A	0,055±0,015 ^A	0.006
Οξικός ισοαμυλεστέρας	875	881	7,159±0,137 ^C	6,261±1,792 ^{B,C}	7,446±2,147 ^C	3,107±0,187 ^A	3,586±0,537 ^A	3,809±0,325 ^A	3,361±0,908 ^A	0.006
Εξανικός αιθυλεστέρας	995	1001	6,443±0,403 ^B	5,620±2,000 ^B	6,152±1,971 ^B	2,581±0,223 ^A	3,090±0,568 ^A	3,483±0,501 ^A	2,795±0,912 ^A	0.001
Οξικός εξυλεστέρας	1009	1011	0,521±0,223 ^B	0,359±0,158 ^B	0,469±0,103 ^B	0,165±0,018 ^A	0,178±0,039 ^A	0,197±0,039 ^A	0,162±0,050 ^A	0.002
Οκτανικός μεθυλεστέρας	1122	1112	0,078±0,008 ^B	0,052±0,017 ^{A,B}	0,045±0,012 ^{A,B}	0,018±0,001 ^A	0,026±0,006 ^A	0,029±0,005 ^A	0,018±0,003 ^A	0.002
Ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας	1173	1182	3,340±0,170 ^D	1,442±0,273 ^{B,C}	1,793±0,043 ^C	0,668±0,041 ^A	1,055±0,165 ^{A,B}	1,192±0,004 ^{A,B}	0,750±0,012 ^A	0.000
Οκτανικός αιθυλεστέρας	1193	1195	15,14±0,77 ^B	15,55±5,73 ^B	12,42±4,18 ^{A,B}	6,32±0,21 ^A	8,46±1,65 ^{A,B}	10,57±1,52 ^{A,B}	6,41±1,89 ^A	0.017
Οξικός-2-φαινυλαιθυλεστέρας	1264	1258	1,192±0,214 ^B	0,719±0,124 ^A	0,718±0,089 ^A	0,383±0,002 ^A	0,460±0,032 ^A	0,563±0,065 ^A	0,360±0,002 ^A	0.001
Δεκανικός αιθυλεστέρας	1392	1390	3,561±0,190 ^B	3,571±1,325 ^B	1,890±0,003 ^{A,B}	1,549±0,143 ^A	2,141±0,515 ^{A,B}	3,263±0,994 ^B	1,092±0,381 ^A	0.005
Λαυρικός αιθυλεστέρας	1595	1591	0,077±0,058 ^B	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.000
Σύνολο			49,81±0,94 ^C	43,62±12,91 ^{B,C}	42,33±10,68 ^{B,C}	20,26±0,21 ^A	25,00±3,69 ^{A,B}	28,98±3,30 ^{A,B}	20,58±4,63 ^A	0.015
Αλκοόλες										
1-Προπανάλη	550	554	1,285±0,054 ^B	0,790±0,009 ^A	1,333±0,183 ^B	0,616±0,078 ^A	0,583±0,009 ^A	0,615±0,045 ^A	0,615±0,028 ^A	0.000
Ισοβουτανόλη	624	625	6,464±0,202 ^C	4,838±0,302 ^{B,C}	6,444±1,008 ^C	3,253±0,338 ^{A,B}	3,288±0,050 ^{A,B}	3,000±0,141 ^A	3,120±0,065 ^A	0.000
1-Βουτανόλη	660	669	0,202±0,013 ^{B,C}	0,137±0,003 ^{A,B}	0,215±0,046 ^C	0,099±0,010 ^A	0,097±0,004 ^A	0,099±0,006 ^A	0,099±0,001 ^A	0.001
Ισοαμυλική αλκοόλη	736	731	62,47±3,160 ^C	51,25±4,58 ^{B,C}	59,45±11,95 ^C	31,35±2,12 ^{A,B}	34,09±0,36 ^{A,B}	29,31±0,29 ^A	30,45±0,21 ^A	0.001
2-Μεθυλο-1-βουτανόλη	740	735	23,09±0,832 ^B	19,20±1,85 ^B	21,87±4,28 ^B	11,48±0,72 ^A	12,72±0,13 ^A	10,97±0,04 ^A	11,46±0,21 ^A	0.000
2,3-Βουτανεδιόλη	783	779	0,770±0,113 ^C	0,184±0,028 ^{A,B}	0,359±0,082 ^B	0,095±0,025 ^A	0,094±0,035 ^A	0,134±0,047 ^A	0,071±0,007 ^A	0.000
3-Εξεν-1-όλη	857	856	0,113±0,019 ^C	0,073±0,015 ^{A,B,C}	0,101±0,015 ^{B,C}	0,051±0,003 ^A	0,057±0,009 ^{A,B}	0,054±0,005 ^A	0,052±0,000 ^A	0.004
1-Εξανόλη	868	862	2,040±0,234 ^C	1,652±0,150 ^{A,B,C}	1,931±0,497 ^{B,C}	0,987±0,012 ^A	1,228±0,053 ^{A,B,C}	1,007±0,065 ^A	1,079±0,010 ^{A,B}	0.006
2-Αιθυλο-1-εξανόλη	1028	1032	0,076±0,000 ^{A,B}	0,056±0,003 ^{A,B}	0,129±0,085 ^B	0,029±0,001 ^A	0,045±0,001 ^A	0,031±0,004 ^A	0,027±0,004 ^A	0.012
1-Οκτανόλη	1070	1079	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,097±0,007 ^B	0,103±0,021 ^B	0,073±0,003 ^B	0.000
Φαινυλο-2-αιθανόλη	1125	1115	11,308±0,620 ^E	6,413±1,181 ^D	5,537±0,402 ^{D,C}	3,095±0,111 ^{A,B}	4,157±0,868 ^{A,B,C}	4,477±0,298 ^{B,C}	2,625±0,127 ^A	0.000
Σύνολο			107,81±3,78 ^C	84,59±8,12 ^{B,C}	97,36±17,41 ^C	51,06±3,11 ^A	56,45±1,39 ^{A,B}	49,80±0,76 ^A	49,68±0,64 ^A	0.000
Άλλες ενώσεις										
Οκτανικό οξύ	1156	1161	0,086±0,002 ^B	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.000
Ακετάλη (1,1 διαιθοξυαιθάνιο)	726	-	0,110±0,006 ^B	0,099±0,002 ^B	0,104±0,017 ^B	0,051±0,006 ^A	0,054±0,001 ^A	0,050±0,002 ^A	0,049±0,003 ^A	0.000
Βενζαλδεΰδη	974	970	0,484±0,379 ^B	0,096±0,019 ^A	0,200±0,105 ^{A,B}	0,043±0,003 ^A	0,063±0,001 ^A	0,058±0,003 ^A	0,047±0,000 ^A	0.007
1,3,5-Τριμεθυλοβενζόλιο	977	976	0,813±0,412 ^A	0,464±0,163 ^A	2,992±1,432 ^B	0,421±0,053 ^A	0,331±0,122 ^A	0,653±0,123 ^A	0,688±0,562 ^A	0.031
Alpha. Terpinolene	1102	1099	0,161±0,039 ^B	0,099±0,014 ^{A,B}	0,098±0,004 ^{A,B}	0,039±0,001 ^A	0,069±0,000 ^A	0,063±0,006 ^A	0,048±0,004 ^A	0.001
Βιτισπιπράνιο	1306	-	0,089±0,007 ^B	0,085±0,021 ^B	0,062±0,012 ^{A,B}	0,047±0,025 ^{A,B}	0,037±0,005 ^{A,B}	0,041±0,011 ^{A,B}	0,025±0,006 ^A	0.017

n.d.= non detected., * Experimental retention index., ** Literature retention index. p<0.05 (significance level 0.05). Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά γραμμή παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey p<0.05).

Πίνακας 5.26. Σύγκριση των τιμών της συγκέντρωσης (ημι-ποσοτικοποίηση, mg / L) της κάθε πτητικής ένωσης μεταξύ των 4 οίνων (μεταξύ των διαφορετικών περιπτώσεων συσκευασίας και θερμοκρασίας συντήρησης) στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση).

Ενώσεις Εστέρες	RI exp. ^a	RI lit. ^b	Οίνος στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση)				p<0.05
			BIB (20 ± 2 °C)	Γυαλί (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γυαλί (20 ± 1 °C)	
Οξικός αιθυλεστέρας	610	614	7,713±0,479 ^A	8,939±1,255 ^A	7,713±0,479 ^A	8,939±1,255 ^A	0.443
Προπανικός αιθυλεστέρας	708	714	0,191±0,035 ^A	0,210±0,008 ^A	0,191±0,035 ^A	0,210±0,008 ^A	0.769
Ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας	757	-	0,168±0,025 ^A	0,207±0,030 ^A	0,168±0,025 ^A	0,207±0,030 ^A	0.385
Βουτυρικός αιθυλεστέρας	799	798	0,631±0,116 ^A	0,721±0,012 ^A	0,631±0,116 ^A	0,721±0,012 ^A	0.554
Γαλακτικός αιθυλεστέρας	812	813	2,259±0,130 ^A	2,111±0,339 ^A	2,259±0,130 ^A	2,111±0,339 ^A	0.877
Ισοβαλερικός αιθυλεστέρας	853	853	0,101±0,023 ^A	0,113±0,006 ^A	0,101±0,023 ^A	0,113±0,006 ^A	0.785
Οξικός ισοαμυλεστέρας	875	881	5,995±1,509 ^A	7,159±0,137 ^A	5,995±1,509 ^A	7,159±0,137 ^A	0.560
Εξανικός αιθυλεστέρας	995	1001	5,558±1,655 ^A	6,443±0,403 ^A	5,558±1,655 ^A	6,443±0,403 ^A	0.786
Οξικός εξυλεστέρας	1009	1011	0,486±0,272 ^A	0,521±0,223 ^A	0,486±0,272 ^A	0,521±0,223 ^A	0.998
Οκτανικός μεθυλεστέρας	1122	1112	0,059±0,019 ^A	0,078±0,008 ^A	0,059±0,019 ^A	0,078±0,008 ^A	0.687
Ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας	1173	1182	3,038±0,257 ^A	3,340±0,170 ^A	3,038±0,257 ^A	3,340±0,170 ^A	0.395
Οκτανικός αιθυλεστέρας	1193	1195	12,06±3,58 ^A	15,137±0,771 ^A	12,06±3,58 ^A	15,14±0,77 ^A	0.500
Οξικός-2-φαινυλαιθυλεστέρας	1264	1258	1,363±0,028 ^A	1,192±0,214 ^A	1,363±0,028 ^A	1,192±0,214 ^A	0.539
Δεκανικός αιθυλεστέρας	1392	1390	2,721±1,378 ^A	3,561±0,190 ^A	2,721±1,378 ^A	3,561±0,190 ^A	0.710
Λαυρικός αιθυλεστέρας	1595	1591	0,129±0,016 ^A	0,077±0,058 ^A	0,129±0,016 ^A	0,077±0,058 ^A	0.474
Αλκοόλες							
1-Προπανόλη	550	554	1,328±0,006 ^A	1,285±0,054 ^A	1,328±0,006 ^A	1,285±0,054 ^A	0.547
Ισοβουτανόλη	624	625	6,513±0,133 ^A	6,464±0,202 ^A	6,513±0,133 ^A	6,464±0,202 ^A	0.981
1-Βουτανόλη	660	669	0,204±0,010 ^A	0,202±0,013 ^A	0,204±0,010 ^A	0,202±0,013 ^A	0.996
Ισοαμυλική αλκοόλη	736	731	63,44±1,79 ^A	62,48±3,16 ^A	63,44±1,79 ^A	62,47±3,160 ^A	0.959
2-Μεθυλο-1-βουτανόλη	740	735	23,18±0,71 ^A	23,09±0,83 ^A	23,18±0,71 ^A	23,09±0,832 ^A	0.999
2,3-Βουτανεδιόλη	783	779	0,612±0,111 ^A	0,770±0,113 ^A	0,612±0,111 ^A	0,770±0,113 ^A	0.381
3-Εξεν-1-ολη	857	856	0,126±0,001 ^A	0,113±0,019 ^A	0,126±0,001 ^A	0,113±0,019 ^A	0.640
1-Εξανόλη	868	862	2,191±0,021 ^A	2,040±0,234 ^A	2,191±0,021 ^A	2,040±0,234 ^A	0.674
2-Αιθυλο-1-εξανόλη	1028	1032	0,082±0,000 ^B	0,076±0,000 ^A	0,082±0,000 ^B	0,076±0,000 ^A	0.008
1-Οκτανόλη	1070	1079	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Φαινυλο-2-αιθανόλη	1125	1115	10,11±1,079 ^A	11,308±0,620 ^A	10,11±1,08 ^A	11,308±0,620 ^A	0.405
Άλλες ενώσεις							
Οκτανικό οξύ	1156	1161	1,395±0,135 ^B	0,086±0,002 ^A	1,395±0,135 ^B	0,086±0,002 ^A	0.000
Ακετάλη (1,1 διαιθοξυαιθάνιο)	726	-	0,103±0,004 ^A	0,110±0,006 ^A	0,103±0,004 ^A	0,110±0,006 ^A	0.408
Βενζαλδϋδη	974	970	0,833±0,115 ^A	0,484±0,379 ^A	0,833±0,115 ^A	0,484±0,379 ^A	0.466
1,3,5-Τριμεθυλοβενζόλιο	977	976	1,106±0,003 ^A	0,813±0,412 ^A	1,106±0,003 ^A	0,813±0,412 ^A	0.610
Alpha. Terpinolene	1102	1099	0,180±0,011 ^A	0,161±0,039 ^A	0,180±0,011 ^A	0,161±0,039 ^A	0.807
Βιτισιπράνιο	1306	-	0,077±0,025 ^A	0,089±0,007 ^A	0,077±0,025 ^A	0,089±0,007 ^A	0.821

n.d.= non detected., * Experimental retention index., ** Literature retention index. p<0.05 (significance level 0.05). Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά γραμμή παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey p<0.05).

Πίνακας 5.27. Σύγκριση των τιμών της συγκέντρωσης (ημι-ποσοτικοποίηση, mg / L) της κάθε πτητικής ένωσης μεταξύ των 4 οίνων (μεταξύ των διαφορετικών περιπτώσεων συσκευασίας και θερμοκρασίας συντήρησης) στις 60 ημέρες συντήρησης.

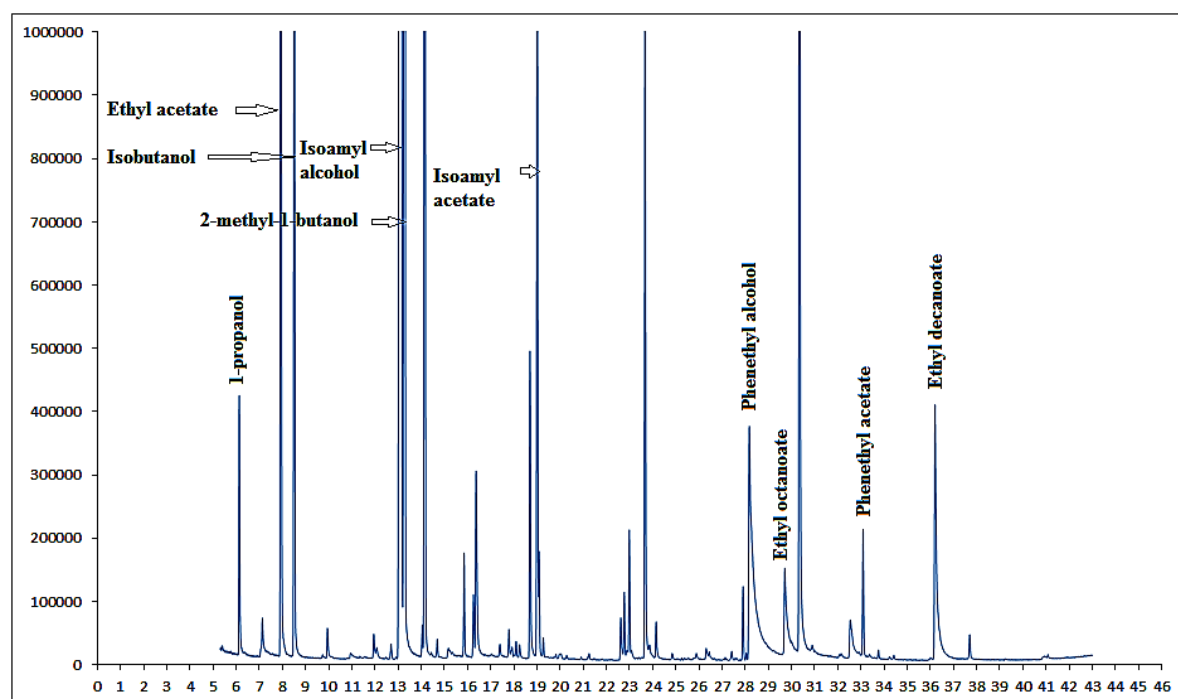
Ενώσεις	RI exp. ^a	RI lit. ^b	Οίνος στις 60 ημέρες συντήρησης (ημέρα εμφιάλωσης)				
Εστέρες			BIB (20 ± 2 °C)	Γυαλί (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γυαλί (4 ± 1 °C)	p<0.05
Οξικός αιθυλεστέρας	610	614	4,667±0,647 ^{A,B}	5,300±0,340 ^B	3,939±0,356 ^A	4,462±0,118 ^A	0.003
Προπανικός αιθυλεστέρας	708	714	0,087±0,014 ^A	0,093±0,013 ^A	0,082±0,010 ^A	0,093±0,005 ^A	0.424
Ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας	757	-	0,094±0,016 ^A	0,118±0,029 ^A	0,099±0,010 ^A	0,100±0,011 ^A	0.190
Βουτυρικός αιθυλεστέρας	799	798	0,307±0,038 ^A	0,347±0,078 ^A	0,331±0,035 ^A	0,334±0,039 ^A	0.635
Γαλακτικός αιθυλεστέρας	812	813	1,196±0,332 ^A	1,220±0,131 ^A	1,006±0,245 ^A	0,955±0,004 ^A	0.249
Ισοβαλερικός αιθυλεστέρας	853	853	0,055±0,009 ^A	0,067±0,017 ^A	0,055±0,007 ^A	0,056±0,007 ^A	0.223
Οξικός ισοαμυλεστέρας	875	881	2,683±0,435 ^A	3,254±0,405 ^{A,B}	3,459±0,346 ^{A,B}	3,586±0,537 ^B	0.031
Εξανικός αιθυλεστέρας	995	1001	2,288±0,434 ^A	2,550±0,515 ^{A,B}	3,131±0,436 ^B	3,090±0,568 ^B	0.048
Οξικός εξυλεστέρας	1009	1011	0,114±0,020 ^A	0,124±0,020 ^A	0,200±0,041 ^B	0,178±0,039 ^B	0.003
Οκτανικός μεθυλεστέρας	1122	1112	0,017±0,004 ^A	0,017±0,002 ^A	0,020±0,005 ^A	0,026±0,006 ^A	0.057
Ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας	1173	1182	1,136±0,565 ^A	1,214±0,368 ^A	1,347±0,445 ^A	1,055±0,165 ^A	0.759
Οκτανικός αιθυλεστέρας	1193	1195	4,87±0,92 ^A	6,088±0,969 ^A	4,771±0,777 ^A	8,46±1,65 ^B	0.001
Οξικός-2-φαινυλαιθυλεστέρας	1264	1258	0,395±0,147 ^A	0,426±0,125 ^{A,B}	0,600±0,159 ^B	0,460±0,032 ^{A,B}	0.003
Δεκανικός αιθυλεστέρας	1392	1390	0,314±0,164 ^A	1,179±0,064 ^B	0,206±0,073 ^A	2,141±0,515 ^C	0.000
Λαυρικός αιθυλεστέρας	1595	1591	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Αλκοόλες							
1-Προπανόλη	550	554	0,792±0,129 ^B	0,812±0,176 ^B	0,602±0,019 ^A	0,583±0,009 ^A	0.008
Ισοβουτανόλη	624	625	3,758±0,403 ^B	4,023±0,318 ^B	3,135±0,155 ^A	3,288±0,050 ^A	0.001
1-Βουτανόλη	660	669	0,123±0,012 ^{B,C}	0,136±0,007 ^C	0,106±0,013 ^{A,B}	0,097±0,004 ^A	0.001
Ισοαμυλική αλκοόλη	736	731	33,68±3,14 ^{A,B}	36,76±0,05 ^B	30,82±1,78 ^A	34,09±0,36 ^{A,B}	0.005
2-Μεθυλο-1-βουτανόλη	740	735	12,57±1,17 ^{A,B}	13,79±0,08 ^B	11,60±0,68 ^A	12,72±0,13 ^{A,B}	0.006
2,3-Βουτανεδιόλη	783	779	0,205±0,131 ^A	0,124±0,017 ^A	0,178±0,084 ^A	0,094±0,035 ^A	0.250
3-Εξεν-1-ολή	857	856	0,065±0,007 ^{A,B}	0,075±0,006 ^B	0,063±0,010 ^{A,B}	0,057±0,009 ^B	0.030
1-Εξανόλη	868	862	1,143±0,094 ^A	1,216±0,030 ^A	1,276±0,158 ^A	1,228±0,053 ^A	0.304
2-Αιθυλο-1-εξανόλη	1028	1032	0,031±0,007 ^A	0,028±0,004 ^A	0,055±0,017 ^B	0,045±0,001 ^B	0.004
1-Οκτανόλη	1070	1079	0,102±0,048 ^A	0,086±0,029 ^A	0,139±0,054 ^A	0,097±0,007 ^A	0.274
Φαινυλο-2-αιθανόλη	1125	1115	3,718±1,602 ^A	4,165±1,270 ^A	4,718±1,231 ^A	4,157±0,868 ^A	0.706
Άλλες ενώσεις							
Οκτανικό οξύ	1156	1161	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Ακετάλη (1,1 διαιθοξυαιθάνιο)	726	-	0,117±0,057 ^B	0,115±0,000 ^B	0,048±0,004 ^A	0,054±0,001 ^A	0.006
Βενζαλδϋδη	974	970	0,087±0,082 ^A	0,075±0,013 ^A	0,081±0,022 ^A	0,063±0,001 ^A	0.873
1,3,5-Τριμεθυλοβενζόλιο	977	976	0,545±0,475 ^A	0,267±0,008 ^A	0,371±0,029 ^A	0,331±0,122 ^A	0.446
Alpha. Terpinolene	1102	1099	0,054±0,015 ^{A,B}	0,045±0,011 ^A	0,079±0,021 ^C	0,069±0,000 ^{B,C}	0.021
Βιτισπινάνιο	1306	-	0,016±0,003 ^A	0,035±0,005 ^B	0,028±0,018 ^{A,B}	0,037±0,005 ^B	0.033

n.d.= non detected., * Experimental retention index., ** Literature retention index. p<0.05 (significance level 0.05). Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά γραμμή παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey p<0.05).

Πίνακας 5.28. Ενώσεις που προσροφήθηκαν από το εσωτερικό υλικό LDPE των BIBs

Ένωση	RI _{exp} . ^a	RI _{lit} . ^b
Οξικός αιθυλεστέρας	617	614
Ισοαμυλική αλκοόλη	739	731
2-μεθυλο-βουτανόλη	743	735
2,3 βουτανεδιόλη	783	779
Οξικός ισοαμυλεστέρας	875	881
Εξανικός αιθυλεστέρας	993	1001
Οκτανικός αιθυλεστέρας	1187	1195
Οξικός-2-φαινυλαιθυλεστέρας	1269	1258
Βιτισπιράνιο	1324	-
Δεκανικός αιθυλεστέρας	1389	1390
Λαυρικός αιθυλεστέρας	1589	1591

^a Experimental retention index., ^b Literature retention index.



Σχήμα 5.36. Αντιπροσωπευτικό Χρωματογράφημα – SPME-GC/MS Αγιωργίτικου οίνου.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Εστέρες

Ο οξικός αιθυλεστέρας σχηματίζεται σε μικρή ποσότητα κατά την διάρκεια της ζύμωσης από την αντίδρασή του ακέτυλο-CoA με αιθανόλη (Zoecklein et al., 1995). Η συγκέντρωση του οξικού αιθυλεστέρα αυξάνεται μερικώς κατά την διάρκεια της αποθήκευσης λόγω της οξείδωσης της αιθανόλης προς οξικό οξύ και τη εστεροποίησή του με αιθανόλη (Cole and Noble, 1997), ενώ σε μεγαλύτερες ποσότητες σχηματίζεται από την δράση των αερόβιων οξικών βακτηρίων (Zoecklein et al., 1995 ; Ribéreau-Gayon et al., 2006). Η συγκέντρωσή του οξικού αιθυλεστέρα σε χαμηλά επίπεδα (< 50 mg/L) αυξάνει

την πολυπλοκότητα στο άρωμα του οίνου. Όμως σε επίπεδα άνω των 150 mg/L, προσδίδει δυσάρεστη οσμή, τύπου βερνικιού και ξυδιού (Amerine and Roessler, 1983). Ο οξικός αιθυλεστέρας επίσης σε μεγάλες συγκεντρώσεις καθιστά τους οίνους τραχείς και στυφούς (Σουφλερός, 2012).

Η συγκέντρωση του **οξικού αιθυλεστέρα** μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως του οξικού αιθυλεστέρα μεταξύ των οίνων. Η συγκέντρωση του οξικού αιθυλεστέρα στις 60 ημέρες συντήρησης ήταν σημαντικά υψηλότερη ($p < 0.05$) στον οίνο σε Γυάλινη φιάλη (20 ± 2 °C), ενώ δεν παρατηρήθηκε στατιστική διαφορά μεταξύ των άλλων οίνων. Ο οξικός αιθυλεστέρας ροφήθηκε από το πολυμερικό υλικό της συσκευασίας BIB και στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης.

Η συγκέντρωση του οξικού αιθυλεστέρα αυξάνεται κατά την διάρκεια αποθήκευσης των οίνων. Στην παρούσα μελέτη παρατηρήθηκε μείωση στους οίνους BIBs που οφείλεται στην προσρόφηση του οξικού αιθυλεστέρα, ενώ η μείωση του οξικού αιθυλεστέρα στις Γυάλινες φιάλες πιθανώς να οφείλεται στη διαπερατότητα των συνθετικών φελλών από τις πτητικές ενώσεις και πιθανώς από την προσρόφηση του από τον συνθετικό φελλό.

Ο **προπανικός αιθυλεστέρας** προσδίδει φρουτώδης νότα στους οίνους (Revi et al., 2007 ; Qian et al., 2007) και η συγκέντρωσή του στους οίνους κυμαίνεται από 1 έως 10 mg/L (Σουφλερός, 2012).

Η συγκέντρωση του προπανικού αιθυλεστέρα μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως προπανικού αιθυλεστέρα μεταξύ των οίνων. Μετά από 60 ημέρες συντήρησης δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως προπανικού αιθυλεστέρα μεταξύ των οίνων, ενώ δεν παρατηρήθηκε ρόφησή του από το πολυμερικό υλικό των BIBs.

Οι Revi et al. (2014), σε μελέτη λευκού οίνου της ποικιλίας Βηλάνα, αναφέρουν ότι η συγκέντρωση του προπανικού αιθυλεστέρα παρέμεινε σταθερή συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (180 ημέρες), ενώ δεν παρατήρησαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των οίνων σε BIBs (LDPE και EVA) και του οίνου στην Γυάλινη φιάλη.

Ο **ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας** προσδίδει γλυκιά (sweet), ανθέων και φρουτώδης οσμή στους οίνους (Qian et al., 2007).

Η συγκέντρωση του ισοβουτυρικού αιθυλεστέρα μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως ισοβουτυρικού αιθυλεστέρα μεταξύ των οίνων. Στις 60 ημέρες συντήρησης δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως ισοβουτυρικού αιθυλεστέρα μεταξύ των οίνων, ενώ δεν παρατηρήθηκε ρόφησή του από το πολυμερικό υλικό των BIBs.

Ο **βουτυρικός αιθυλεστέρας** προσδίδει οσμή μήλου και φράουλας στους οίνους (Moreira et al., 2016) και η συγκέντρωσή του στους οίνου κυμαίνεται από 0,01 έως 1,8 mg/L (Aranda et al., 2011).

Η συγκέντρωση του βουτυρικού αιθυλεστέρα μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως του βουτυρικού αιθυλεστέρα μεταξύ των οίνων. Στις 60 ημέρες συντήρησης δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως του βουτυρικού αιθυλεστέρα μεταξύ των οίνων, ενώ δεν παρατηρήθηκε ρόφησή του από το πολυμερικό υλικό των BIBs.

Οι Revi et al. (2014), σε μελέτη λευκού οίνου της ποικιλίας Βηλάννα, αναφέρουν ότι η συγκέντρωση του βουτυρικού αιθυλεστέρα μειώθηκε σημαντικά συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (180 ημέρες) στους οίνους σε BIBs (LDPE και EVA) και του οίνου σε Γυάλινη φιάλη, με τον οίνο στην Γυάλινη φιάλη να έχει σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε βουτυρικό αιθυλεστέρα από τους οίνους σε BIBs.

Οι Moreira et al. (2017) σε μελέτη λευκού οίνου, αναφέρουν ότι η συγκέντρωση του βουτυρικού αιθυλεστέρα μειώθηκε σημαντικά συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (12 μήνες) στον οίνο σε BIB (LDPE) και σε Γυάλινη φιάλη, με τον οίνο στην Γυάλινη φιάλη (με φυσικό φελλό) να έχει σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε βουτυρικό αιθυλεστέρα από τον οίνο σε BIB.

Αντίθετα οι Moreira et al. (2016) σε μελέτη ερυθρού οίνου, αναφέρουν ότι η συγκέντρωση του βουτυρικού αιθυλεστέρα αυξήθηκε σημαντικά συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (12 μήνες), ενώ δεν παρατήρησαν σημαντικές διαφορές μεταξύ του οίνου σε Γυάλινη φιάλη και του οίνου σε BIB.

Ο **γαλακτικός αιθυλεστέρας** σχηματίζεται κατά τη μηλογαλακτική ζύμωση, όπου το μηλικό οξύ διασπάται από τα γαλακτικά βακτήρια προς γαλακτικό οξύ και CO₂, και στην συνέχεια επέρχεται εστεροποίηση του γαλακτικού οξέος με αιθανόλη (Bakker and Clarke, 2012). Ο γαλακτικός αιθυλεστέρας αυξάνεται κατά τη γήρανση και φέρει οσμή που θυμίζει βούτυρο ή ακόμη και ξινόγαλα (Ribéreau-Gayon et al., 2006) ενώ σύμφωνα με άλλους ερευνητές φέρει οσμή φρουτώδης ή και cooked (Qian et al., 2007).

Η συγκέντρωση του γαλακτικού αιθυλεστέρα μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης στους οίνους, σε BIB ($4 \pm 1^\circ\text{C}$), σε Γυάλινη φιάλη ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) και σε Γυάλινη φιάλη ($4 \pm 1^\circ\text{C}$). Η συγκέντρωση του γαλακτικού αιθυλεστέρα στον οίνο BIB ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) κατά το χρονικό διάστημα των πρώτων 30 ημερών και συνέχεια αυξήθηκε σημαντικά μέχρι τις 60 ημέρες συντήρησης. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως του γαλακτικού αιθυλεστέρα μεταξύ των οίνων. Στις 60 ημέρες συντήρησης δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως του γαλακτικού αιθυλεστέρα μεταξύ των οίνων, ενώ δεν παρατηρήθηκε ρόφησή του από το πολυμερικό υλικό των BIBs.

Οι Revi et al. (2014) σε μελέτη λευκού οίνου της ποικιλίας Βηλάννα, αναφέρουν ότι η συγκέντρωση του γαλακτικού αιθυλεστέρα αυξήθηκε σημαντικά συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (180 ημέρες σε θερμοκρασία συντήρησης 20°C) σε όλους τους οίνους (σε

BIB-LDPE, BIB-EVA και σε Γυάλινη φιάλη), με τον οίνο στην Γυάλινη φιάλη να έχει σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε γαλακτικό αιθυλεστέρα.

Οι Mentana et al. (2009) σε μελέτη ερυθρού οίνου, αναφέρουν ότι μετά από 7 μήνες αποθήκευσης στους 15-18 °C, ο οίνος σε φιάλη PET είχε σημαντικά χαμηλότερη συγκέντρωση σε γαλακτικό αιθυλεστέρα σε σχέση με τον οίνο στην Γυάλινη φιάλη.

Ο **ισοβαλερικός αιθυλεστέρας** σχηματίζεται από το πρόδρομο αμινοξύ λευκίνη και η συγκέντρωσή του στους οίνους κυμαίνεται από 0 έως 0,7 mg / L. Ο ισοβαλερικός αιθυλεστέρας προσδίδει στους οίνους οσμή που θυμίζει μήλο, οίνο και εκλεπτυσμένη (αιθέρια) οσμή (Bakker and Clarke, 2012).

Η συγκέντρωση του ισοβαλερικού αιθυλεστέρα μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως του ισοβαλερικού αιθυλεστέρα μεταξύ των οίνων. Στις 60 ημέρες συντήρησης δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως του ισοβαλερικού αιθυλεστέρα μεταξύ των οίνων, ενώ δεν παρατηρήθηκε ρόφησή του από το πολυμερικό υλικό των BIBs.

Οι Revi et al. (2014) σε μελέτη λευκού οίνου της ποικιλίας Βηλάννα, αναφέρουν ότι μετά από 180 ημέρες συντήρησης σε θερμοκρασία συντήρησης 20 °C, δεν ανιχνεύθηκε η ένωση του ισοβαλερικού αιθυλεστέρα στους οίνους σε BIBs (LDPE και EVA) και στον οίνο σε Γυάλινη φιάλη.

Ο **οξικός ισοαμυλεστέρας** προσδίδει οσμή μπανάνας στους οίνους και το όριο αντίληψης του (κατώφλι) κυμαίνεται στα 30 $\mu\text{g} / \text{L}$ (Blake et al., 2009). Ο σχηματισμός του οξικού ισοαμυλεστέρα ευνοείται όταν η ζύμωση είναι αργή και δύσκολη λόγω απουσίας O_2 , χαμηλής θερμοκρασίας και διαυγούς λεύκους (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Η συγκέντρωση του οξικού ισοαμυλεστέρα μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως του οξικού ισοαμυλεστέρα μεταξύ των οίνων. Στις 60 ημέρες συντήρησης ο οίνος στην Γυάλινη φιάλη ($4 \pm 1^\circ\text{C}$) είχε σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε οξικό ισοαμυλεστέρα, ενώ ο οίνος σε BIB ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) είχε την μικρότερη συγκέντρωση, λόγω της ρόφησής του από το πολυμερικό υλικό του BIB. Η προσρόφιση του οξικού ισοαμυλεστέρα παρατηρήθηκε και στο πολυμερικό υλικό του BIB στους $4 \pm 1^\circ\text{C}$.

Οι Blake et al. (2009) σε μελέτη του ερυθρού οίνου της ποικιλίας Cabernet Franc, αναφέρουν ότι ο οίνος σε Tetrapack είχε σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε οξικό ισοαμυλεστέρα από τους οίνους σε Γυάλινες φιάλες (με φυσικό φελλό, συσσωματωμένο φελλό και συνθετικό φελλό (extruded)) μετά από 12 μήνες συντήρησης στους 14-16 °C.

Οι Revi et al. (2014) σε μελέτη λευκού οίνου της ποικιλίας Βηλάννα, αναφέρουν ότι η συγκέντρωση του οξικού ισοαμυλεστέρα μειώθηκε σημαντικά συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (180 ημέρες σε θερμοκρασία 20 °C) σε όλους τους οίνους (σε BIB-LDPE, BIB-EVA και σε Γυάλινη φιάλη), ενώ δεν παρατήρησαν στατιστικά σημαντικές διαφορές των τιμών της συγκεντρώσεως του οξικού ισοαμυλεστέρα μεταξύ των οίνων σε BIB-LDPE, BIB-EVA και σε Γυάλινη φιάλη.

Οι Moreira et al. (2017) σε μελέτη λευκού οίνου, αναφέρουν ότι ο οξικός ισοαμυλεστέρας μειώθηκε σημαντικά συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (12 μήνες στους 20°C), με τον οίνο στην Γυάλινη φιάλη να έχει σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε οξικό ισοαμυλεστέρα σε σχέση με τον οίνο σε BIB (LDPE, 5L).

Ο **εξανικός αιθυλεστέρας** φέρει οσμή ανανά και φλούδας μήλου (Ribéreau-Gayon et al., 2006) και η συγκέντρωσή του στους οίνους κυμαίνεται από ίχνη έως 3,4 mg / L (Aranda et al., 2011). Σύμφωνα με τους Bakker and Clarke (2012) το όριο αντίληψης του εξανικού αιθυλεστέρα κυμαίνεται στα 0,850 mg / L, ενώ οι Blake et al. (2009) αναφέρουν ως όριο αντίληψης του εξανικού αιθυλεστέρα τα 0,014 mg / L.

Η συγκέντρωση του εξανικού αιθυλεστέρα μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως του εξανικού αιθυλεστέρα μεταξύ των οίνων. Στις 60 ημέρες συντήρησης οι οίνοι που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία $4 \pm 1^\circ\text{C}$ είχαν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση ($p < 0.05$) σε εξανικό αιθυλεστέρα από τους οίνους που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία $20 \pm 2^\circ\text{C}$, ενώ παρατηρήθηκε ρόφησή του εξανικού αιθυλεστέρα από το πολυμερικό υλικό των BIBs.

Οι Blake et al. (2009) σε μελέτη δύο οίνων (Riesling και Cabernet Franc), αναφέρουν ότι η συγκέντρωση του εξανικού αιθυλεστέρα των οίνων σε Tetrapack και σε Γυάλινη φιάλη (με βιδωτό πώμα) ήταν σημαντικά υψηλότερη από τους οίνους σε Γυάλινη φιάλη (με φυσικό φελλό, συσσωματωμένο φυσικό φελλό, συνθετικό φελλό (extruded) και συνθετικό φελλό (molded)) μετά από 12 μήνες συντήρησης στους 14-16 °C.

Οι Revi et al. (2014) σε μελέτη λευκού οίνου της ποικιλίας Βηλάνα, αναφέρουν σημαντική μείωση της συγκεντρώσεως του εξανικού αιθυλεστέρα συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (180 ημέρες στους 20 °C), με τον οίνο σε Γυάλινη φιάλη να έχει σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε εξανικό αιθυλεστέρα από τους οίνους σε BIBs (LDPE και EVA).

Οι Moreira et al. (2016) σε μελέτη ερυθρού οίνου, αναφέρουν ότι η συγκέντρωση του εξανικού αιθυλεστέρα αυξήθηκε σημαντικά κατά τους πρώτους 6 μήνες συντήρησης σε όλους τους οίνους (BIB-LDPE και Γυάλινης φιάλης), ενώ κατά χρονικό διάστημα των 6-12 μηνών συντήρησης επήλθε σημαντική μείωση της συγκεντρώσεως του εξανικού αιθυλεστέρα και στους δύο οίνους. Επίσης αναφέρουν ότι κατά το χρονικό διάστημα των 12 μηνών συντήρησης, δεν παρατήρησαν σημαντικές διαφορές της συγκεντρώσεως του εξανικού αιθυλεστέρα μεταξύ του οίνου σε Γυάλινη φιάλη και του οίνου σε BIB (LDPE).

Ο **οξικός εξυλεστέρας** προσδίδει στους οίνους φρουτώδη νότα στους οίνους (YMDB). Η συγκέντρωση του οξικού εξυλεστέρα μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως του οξικού εξυλεστέρα μεταξύ των οίνων. Στις 60 ημέρες συντήρησης οι οίνοι που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία $4 \pm 1^\circ\text{C}$ είχαν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση ($p < 0.05$) σε οξικό εξυλεστέρα από τους οίνους που διατηρήθηκαν σε θερμο-

κρασία $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, ενώ δεν παρατηρήθηκε ρόφηση του οξικού εξυλεστέρα από το πολυμερικό υλικό των BIBs.

Οι Moreira et al. (2017) σε μελέτη λευκού οίνου, αναφέρουν ότι η συγκέντρωση του οξικού εξυλεστέρα μειώθηκε σημαντικά συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (12 μήνες σε θερμοκρασία δωματίου), με τους οίνους στις Γυάλινες φιάλες (με φυσικό και συσσωματωμένο φυσικό φελλό) να έχουν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε οξικό εξυλεστέρα από τον οίνο σε BIB (LDPE) μετά από 12 μήνες συντήρησης.

Ο οκτανικός μεθυλεστέρας φέρει οσμή πορτοκαλιού και σχηματίζεται κατά την διάρκεια της ζύμωσης και απαντάται στους οίνους Riesling και Muscat (YMDB).

Η συγκέντρωση του οκτανικού μεθυλεστέρα μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως του οκτανικού μεθυλεστέρα μεταξύ των οίνων. Στις 60 ημέρες συντήρησης ο οίνος σε Γυάλινη φιάλη ($4 \pm 1^{\circ}\text{C}$) είχε σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση ($p < 0.05$) σε οκτανικό μεθυλεστέρα, ενώ δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά ($p > 0.05$) στους υπόλοιπους τρεις οίνους. Ο οκτανικός μεθυλεστέρας δεν ροφήθηκε από το πολυμερικό υλικό των BIBs.

Οι Revi et al. (2014) σε μελέτη λευκού οίνου της ποικιλίας Βηλάννα, αναφέρουν ότι ο οίνος της Γυάλινης φιάλης είχε σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε οκτανικό μεθυλεστέρα από τους οίνους σε BIBs (LDPE και EVA) μετά από 180 ημέρες συντήρησης στους 20°C .

Ο ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας φέρει οσμή οίνου, φρουτώδης και ευχάριστη οσμή (Moreira, 2016).

Η συγκέντρωση του ηλεκτρικού διαιθυλεστέρα μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως του ηλεκτρικού διαιθυλεστέρα μεταξύ των οίνων. Στις 60 ημέρες συντήρησης δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως του ηλεκτρικού διαιθυλεστέρα μεταξύ των οίνων, ενώ δεν παρατηρήθηκε ρόφηση του από το πολυμερικό υλικό των BIBs.

Οι Revi et al. (2014) σε μελέτη λευκού οίνου της ποικιλίας Βηλάννα, αναφέρουν ότι η συγκέντρωση του ηλεκτρικού διαιθυλεστέρα αυξήθηκε σημαντικά συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (180 ημέρες στους 20°C) και στους τρεις οίνους (σε BIB-LDPE, BIB-EVA και σε Γυάλινη φιάλη).

Οι Moreira et al. (2016) σε μελέτη ερυθρού οίνου, αναφέρουν ότι η συγκέντρωση του ηλεκτρικού διαιθυλεστέρα παρέμεινε σταθερή κατά τους πρώτους 6 μήνες τόσο στον οίνο στην Γυάλινη όσο και στον οίνο σε BIB (LDPE). Κατά το χρονικό διάστημα 6-12 μηνών παρατήρησαν σημαντική αύξηση της συγκεντρώσεως του ηλεκτρικού διαιθυλεστέρα και στους δύο οίνους, με τον οίνο σε BIB (LDPE) να έχει σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε ηλεκτρικό διαιθυλεστέρα από τον οίνο της Γυάλινης φιάλης.

Ο οκτανικός αιθυλεστέρας προσδίδει στον οίνο άρωμα ανανά και αχλαδιού και η συγκέντρωσή του στους οίνους κυμαίνεται από 0,05 έως 3,8 mg / L (Aranda et al., 2011) και απαντά μόνο στους νεαρούς οίνους (Τσακίρης, 1998).

Η συγκέντρωση του οκτανικού αιθυλεστέρα μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως του οκτανικού αιθυλεστέρα μεταξύ των οίνων. Στις 60 ημέρες συντήρησης ο οίνος σε Γυάλινη φιάλη ($4 \pm 1^\circ\text{C}$) είχε σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση ($p < 0.05$) σε οκτανικό αιθυλεστέρα, ενώ δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά ($p > 0.05$) στους υπόλοιπους τρεις οίνους. Ο οκτανικός αιθυλεστέρας ροφήθηκε από το πολυμερικό υλικό των BIBs.

Οι Mentana et al. (2009) σε μελέτη ερυθρού οίνου, αναφέρουν ότι δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στη συγκέντρωση του οκτανικού αιθυλεστέρα, μεταξύ του οίνου σε Γυάλινη φιάλη και του οίνου της φιάλης PET, μετά από 7 μήνες συντήρησης στους $15-18^\circ\text{C}$.

Οι Blake et al. (2009) σε μελέτη του λευκού οίνου Riesling, αναφέρουν ότι ο οίνος σε Tetrapack είχε σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε οκτανικό αιθυλεστέρα από τους οίνους σε Γυάλινες φιάλες (με 5 διαφορετικά πόματα) μετά από 12 μήνες συντήρησης στους $14-16^\circ\text{C}$. Στην ίδια μελέτη αλλά σε ερυθρό οίνο της ποικιλίας Cabernet Franc, αναφέρουν ότι ο οίνος σε Tetrapack και ο οίνος σε Γυάλινη φιάλη (με βιδωτό πόμα) είχαν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε οκτανικό αιθυλεστέρα από τους οίνους σε Γυάλινες φιάλες (με φυσικό φελλό, συσσωματωμένο φυσικό φελλό, συνθετικό φελλό (extruded) και συνθετικό φελλό (molded)).

Οι Moreira et al. (2016) σε μελέτη ερυθρού οίνου, αναφέρουν ότι η συγκέντρωση του οκτανικού αιθυλεστέρα μειώθηκε σημαντικά συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (12 μήνες σε θερμοκρασία κελαριού) τόσο στον οίνο σε Γυάλινη φιάλη όσο και στον οίνο BIB (LDPE), ενώ στο χρονικό διάστημα των 12 μηνών συντήρησης δεν παρατήρησαν σημαντικές διαφορές στην συγκέντρωση του οκτανικού αιθυλεστέρα μεταξύ του οίνου σε BIB (LDPE) και του οίνου σε Γυάλινη φιάλη.

Οι Moreira et al. (2017) σε μελέτη λευκού οίνου, αναφέρουν ότι η συγκέντρωση του οκτανικού αιθυλεστέρα μειώθηκε σημαντικά συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (12 μήνες σε θερμοκρασία κελαριού) τόσο στους οίνους σε Γυάλινες φιάλες (με φυσικό φελλό και συσσωματωμένο φυσικό φελλό) όσο και στον οίνο BIB (LDPE), ενώ στο χρονικό διάστημα των 12 μηνών συντήρησης δεν παρατήρησαν σημαντικές διαφορές στην συγκέντρωση του οκτανικού αιθυλεστέρα μεταξύ του οίνου σε BIB (LDPE) και των οίνων σε Γυάλινες φιάλες.

Οι Revi et al. (2014) σε μελέτη λευκού οίνου της ποικιλίας Βηλάνα, αναφέρουν σημαντική μείωση της συγκεντρώσεως του οκτανικού αιθυλεστέρα συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (180 ημέρες στους 20°C) σε όλους τους οίνους (BIB-LDPE, BIB-EVA και Γυάλινη φιάλη). Αναφέρουν επίσης, ότι στο χρονικό διάστημα των 180 ημερών συντήρησης, δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στη συγκέντρωση του οκτανικού αιθυλεστέρα μεταξύ του οίνου σε Γυάλινη φιάλη και του οίνου σε BIB (EVA), ενώ ο οίνος σε BIB (LDPE) είχε σημαντικά χαμηλότερη συγκέντρωση σε οκτανικό αιθυλεστέρα.

Ο **οξικός-2-φαινυλαιθυλεστέρας** σχηματίζεται από το πρόδρομο αμινοξύ φαινυλαλανίνη. Ο οξικός-2-φαινυλαιθυλεστέρας φέρει οσμή που θυμίζει τριαντάφυλλο, μέλι, φρούτων και ανθέων και η συγκέντρωσή του στους οίνους κυμαίνεται από 0,01 έως 4,5 mg / L (Styger, 2011 ; Moreira, 2016).

Η συγκέντρωση του οξικού-2-φαινυλαιθυλεστέρα μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως του οξικού-2-φαινυλαιθυλεστέρα μεταξύ των οίνων. Στις 60 ημέρες συντήρησης ο οίνος σε BIB ($4 \pm 1^\circ\text{C}$) είχε σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση ($p < 0.05$) σε οκτανικό αιθυλεστέρα, παρόλο που ο οξικός -2- φαινυλαιθυλεστέρας ροφήθηκε από το πολυμερικό υλικό του BIB, ενώ δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά ($p > 0.05$) στους υπόλοιπους τρεις οίνους. Ο οξικός -2- φαινυλαιθυλεστέρας ροφήθηκε από το πολυμερικό υλικό και των δύο BIBs.

Οι Mentana et al. (2009) σε μελέτη ερυθρού οίνου, αναφέρουν ότι ο οίνος της Γυάλινης φιάλης είχε σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε οξικό-2-φαινυλαιθυλεστέρα από τον οίνο της φιάλης PET, μετά από 7 μήνες συντήρησης στους $15-18^\circ\text{C}$.

Οι Revi et al. (2014) σε μελέτη λευκού οίνου της ποικιλίας Βηλάννα, αναφέρουν ότι ο οξικός-2-φαινυλαιθυλεστέρας μειώθηκε σημαντικά συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (180 ημέρες στους 20°C) σε όλους τους οίνους (BIB-LDPE, BIB-EVA και Γυάλινη φιάλη), με τον οίνο σε BIB-LDPE να έχει την υψηλότερη απώλεια σε οξικό-2- φαινυλαιθυλεστέρα.

Οι Moreira et al (2016) σε μελέτη ερυθρού οίνου, αναφέρουν ότι η συγκέντρωση του οξικού-2-φαινυλαιθυλεστέρα μειώθηκε σημαντικά συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (12 μήνες σε θερμοκρασία δωματίου) και στους δύο οίνους (BIB-LDPE και Γυάλινης φιάλης), ενώ δεν παρατήρησαν στατιστικά σημαντικές διαφορές των τιμών της συγκεντρώσεως του οξικού-2-φαινυλαιθυλεστέρα μεταξύ των δύο οίνων.

Οι Moreira et al (2017) σε μελέτη λευκού οίνου, αναφέρουν ότι η συγκέντρωση του οξικού-2-φαινυλαιθυλεστέρα μειώθηκε σημαντικά συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (12 μήνες σε θερμοκρασία δωματίου) στον οίνο σε Γυάλινη φιάλη (με συσσωματωμένο φυσικό φελλό) και στον οίνο σε BIB (LDPE), ενώ στον οίνο σε Γυάλινη φιάλη (με φυσικό φελλό) η συγκέντρωση του οξικού-2-φαινυλαιθυλεστέρα παρέμεινε σταθερή.

Ο **δεκανικός αιθυλεστέρας** προσδίδει φρουτώδης νότα στους οίνους (Gurbuz et al., 2006) και σχηματίζεται κατά τη διάρκεια ζύμωσης από την αντίδραση της αιθανόλης με το acyl-Co A (Camara et al, 2006). Η συγκέντρωσή του στους οίνους κυμαίνεται από ίχνη έως 2,1 mg / L (Aranda et al., 2011), ενώ το όριο αντίληψής του (κατώφλι) κυμαίνεται στα 200 $\mu\text{g/L}$ (Blake et al., 2009).

Η συγκέντρωση του δεκανικού αιθυλεστέρα μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως του δεκανικού αιθυλεστέρα μεταξύ των οίνων. Στις 60 ημέρες

συντήρησης οι οίνοι στις Γυάλινες φιάλες είχαν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση ($p < 0.05$) σε δεκανικό αιθυλεστέρα από τους οίνους σε BIBs, λόγω της ρόφησης του δεκανικού αιθυλεστέρα από το πολυμερικό υλικό των BIBs. Στις 60 ημέρες συντήρησης ο οίνος σε Γυάλινη φιάλη ($4 \pm 1^\circ\text{C}$) είχε σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε δεκανικό οξύ ($p < 0.05$) από τον οίνο σε Γυάλινη φιάλη ($20 \pm 2^\circ\text{C}$).

Οι Blake et al. (2009) σε μελέτη του λευκού οίνου Riesling, αναφέρουν ότι ο οίνος σε Tetrapack είχε σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε δεκανικό αιθυλεστέρα από τους οίνους των Γυάλινων φιάλων (με 5 διαφορετικά πάματα) μετά από 12 μήνες συντήρησης στους $14-16^\circ\text{C}$.

Οι Mentana et al. (2009) σε μελέτη ερυθρού οίνου αναφέρουν ότι ο οίνος σε Γυάλινη φιάλη είχε σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε δεκανικό αιθυλεστέρα από τον οίνο της φιάλης PET μετά από 7 μήνες συντήρησης στους $15-18^\circ\text{C}$.

Οι Revi et al. (2014) σε μελέτη λευκού οίνου της ποικιλίας Βηλάννα, αναφέρουν σημαντική μείωση της συγκεντρώσεως του δεκανικού αιθυλεστέρα συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (180 ημέρες στους 20°C) σε όλους τους οίνους, με τον οίνο σε Γυάλινη φιάλη να έχει σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε δεκανικό αιθυλεστέρα από τους οίνους σε BIBs (LDPE και EVA).

Οι Moreira et al. (2016) σε μελέτη ερυθρού οίνου, αναφέρουν ότι η συγκέντρωση του δεκανικού αιθυλεστέρα μετά από 6 μήνες συντήρησης σε θερμοκρασία κελαριού, παρέμεινε σταθερή και δεν παρατήρησαν σημαντικές διαφορές μεταξύ του οίνου σε Γυάλινη φιάλη και σε BIB (LDPE). Όμως μετά από 12 μήνες συντήρησης, η συγκέντρωση του δεκανικού αιθυλεστέρα μειώθηκε σημαντικά για τον οίνο της Γυάλινης φιάλης, ενώ δεν ανιχνεύθηκε στον οίνο σε BIB (LDPE).

Ο λαυρικός αιθυλεστέρας φέρει οσμή ελαιώδης, γλυκιά και φρουτώδης (Moreira, 2016).

Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως του λαυρικού αιθυλεστέρα μεταξύ των οίνων. Από το χρονικό διάστημα των 15 ημερών και μετά δεν προσδιορίστηκε ο λαυρικός αιθυλεστέρας σε κανέναν από τους 4 οίνους, ενώ ανιχνεύθηκε στο πολυμερικό υλικό των BIBs.

Οι Revi et al. (2014) σε μελέτη λευκού οίνου της ποικιλίας Βηλάννα, αναφέρουν ότι ο οίνος της Γυάλινης φιάλης είχε σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε λαυρικό αιθυλεστέρα από τον οίνο σε BIB (EVA) μετά από 180 ημέρες συντήρησης στους 20°C , ενώ στον οίνο σε BIB (LDPE) δεν ανιχνεύθηκε η ένωση του λαυρικού αιθυλεστέρα.

Οι πτητικοί εστέρες αποτελούν μία από τις σημαντικότερες κατηγορίες πτητικών ενώσεων και ευθύνονται σε μεγάλο βαθμό για τα φρουτώδη αρώματα που συνδέονται με τον οίνο και άλλων ποτών που έχουν υποστεί ζύμωση (Lilly, 2000).

Κατά τη διάρκεια αποθήκευσης των οίνων έχουν παρατηρηθεί αυξήσεις – μειώσεις των εστέρων, οι οποίες οφείλονται σε χημική εστεροποίηση και όξινη υδρόλυση αντίστοιχα (Liu, 2002).

Η συνολική συγκέντρωση των εστέρων μειώθηκε σημαντικά συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους (πίνακας 5.29). Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως

μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως των ολικών εστέρων μεταξύ των 4 οίνων (πίνακας 5.30). Στις 60 ημέρες συντήρησης οι οίνοι των Γυάλινων φιαλών είχαν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση ($p < 0.05$) σε ολικούς εστέρες από τους οίνους σε BIBs, με τον οίνο της Γυάλινης φιάλης (4 ± 1 °C) να έχει σημαντικά την υψηλότερη συγκέντρωση σε ολικούς εστέρες. Η χαμηλότερη συγκέντρωση των ολικών εστέρων στους οίνους σε BIBs, οφείλεται κυρίως στην ρύπανση πολλών εστέρων από το πολυμερικό υλικό (LDPE).

Πίνακας 5.29. Τιμές της συγκέντρωσης των εστέρων των οίνων εκφρασμένη σε mg/L (σύγκριση των τιμών του κάθε δείγματος συναρτήσει του χρόνου συντήρησης).

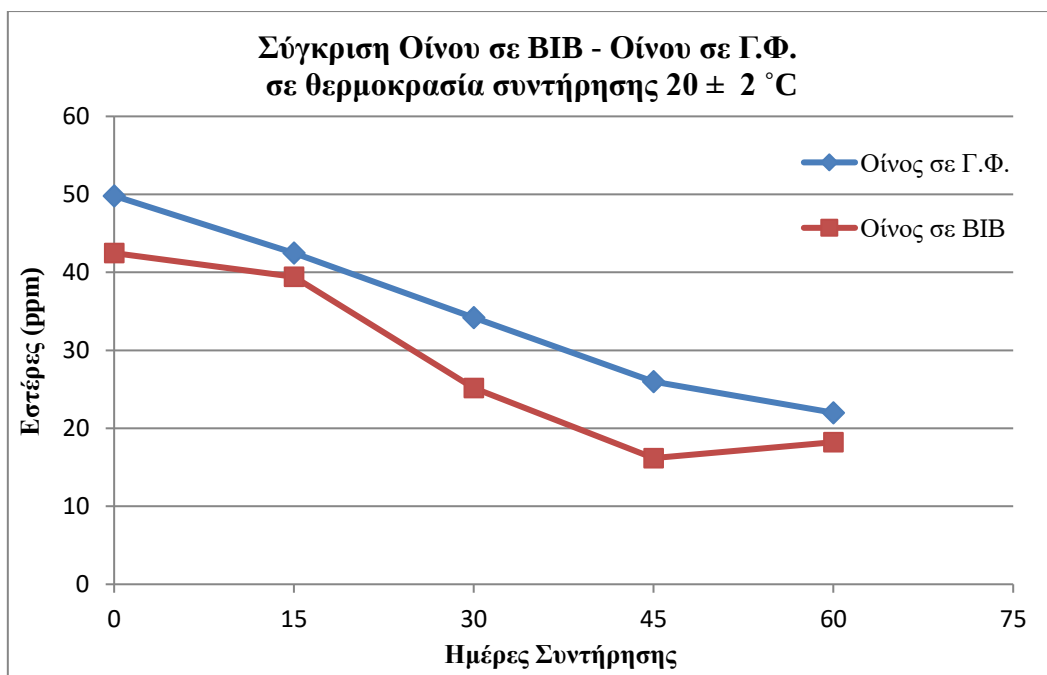
Συγκέντρωση ολικών εστέρων εκφρασμένη σε ppm (mg / L)				
Ημέρες Συν/σης	BIB (20 ± 2 °C)	Γ.Φ. (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γ.Φ. (4 ± 1 °C)
0	42,47±7,70 ^C	49,81±0,94 ^C	42,47±7,70 ^D	49,81±0,94 ^C
15	39,42±7,78 ^C	42,27±4,16 ^{B,C}	29,55±4,80 ^{B,C}	43,62±12,91 ^{B,C}
30	25,18±1,39 ^B	34,18±9,96 ^{A,B}	30,20±4,40 ^C	42,33±10,68 ^{B,C}
45	16,18±2,18 ^A	25,97±3,49 ^A	23,20±1,66 ^{A,B}	20,26±0,21 ^A
60	18,22±3,41 ^A	22,00±2,82 ^A	19,25±2,26 ^A	25,00±3,69 ^{A,B}
75	-	-	18,94±4,17 ^A	28,98±3,30 ^{A,B}
90	-	-	17,94±3,84 ^A	20,58±4,63 ^A
p<0.05	0.000	0.000	0.000	0.000

Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά στήλη παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey $p < 0.05$).

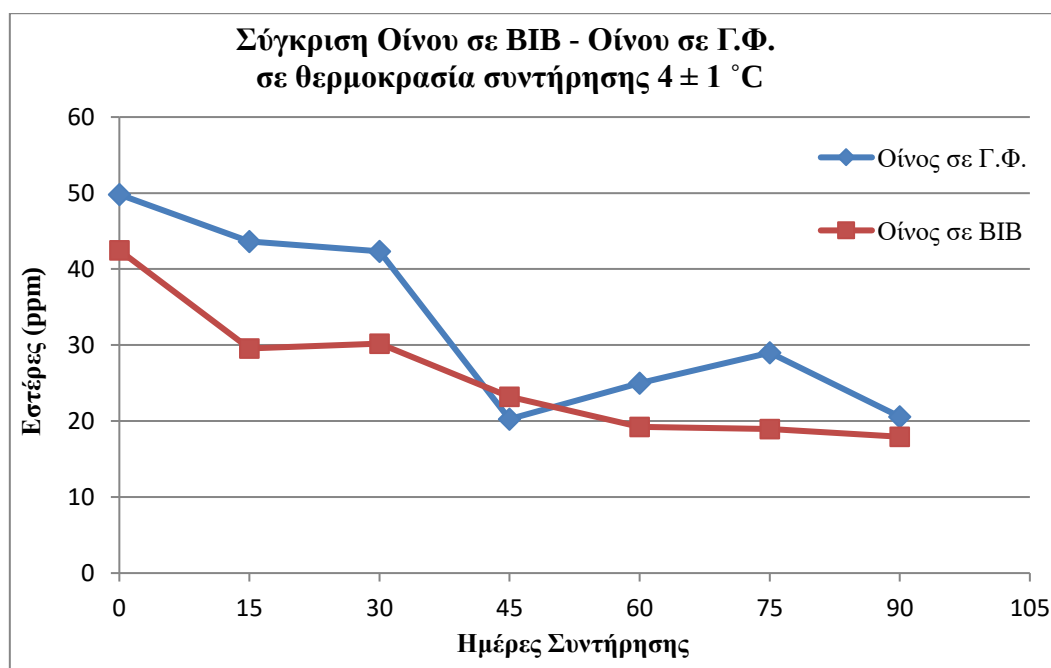
Πίνακας 5.30. Τιμές της συγκέντρωσης των εστέρων των οίνων εκφρασμένη σε mg / L (σύγκριση μεταξύ των τεσσάρων δειγμάτων στο ίδιο χρονικό διάστημα).

Συγκέντρωση εστέρων εκφρασμένη σε mg / L					
Ημέρες Συν/σης	BIB (20 ± 2 °C)	Γ.Φ. (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γ.Φ. (4 ± 1 °C)	p<0.05
0	42,47±7,70 ^A	49,81±0,94 ^A	42,47±7,70 ^A	49,81±0,94 ^A	0.280
15	39,42±7,78 ^{A,B}	42,27±4,16 ^B	29,55±4,80 ^A	43,62±12,91 ^B	0.000
30	25,18±1,39 ^A	34,18±9,96 ^{A,B}	30,20±4,40 ^{A,B}	42,33±10,68 ^B	0.016
45	16,18±2,18 ^A	25,97±3,49 ^C	23,20±1,66 ^{B,C}	20,26±0,21 ^{A,B}	0.000
60	18,22±3,41 ^A	22,00±2,82 ^{A,B}	19,25±2,26 ^A	25,00±3,69 ^B	0.021

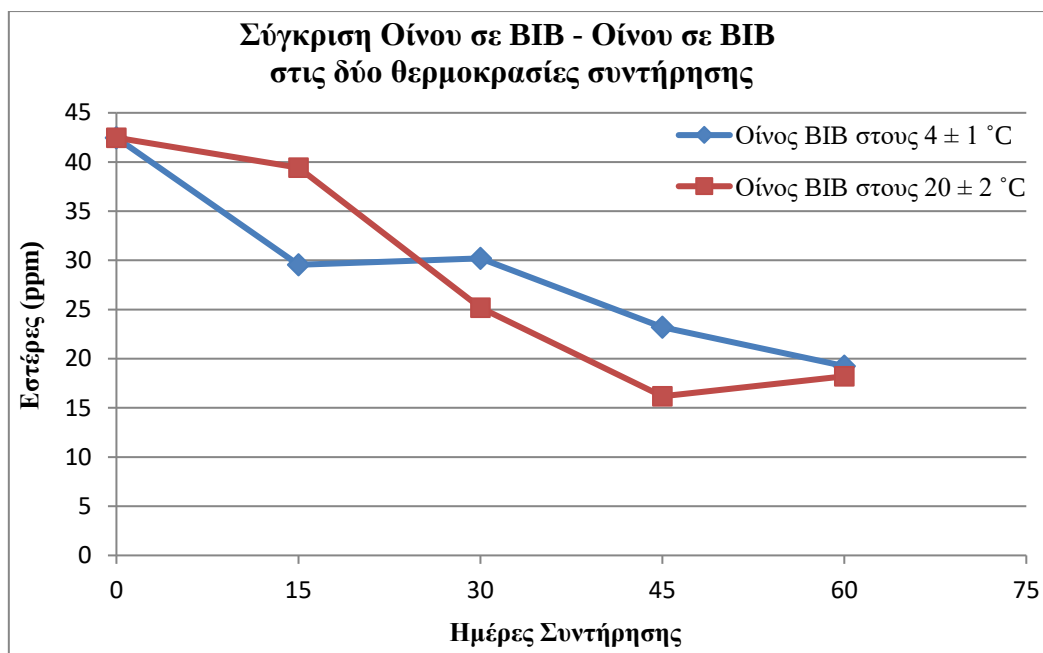
Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά γραμμή παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey $p < 0.05$).



Σχήμα 5.36. Μεταβολή της συγκεντρώσεως της συγκεντρώσεως των ολικών Εστέρων συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε Γ.Φ. σε θερμοκρασία συντήρησης $20 \pm 2^\circ\text{C}$.



Σχήμα 5.37. Μεταβολή της συγκεντρώσεως της συγκεντρώσεως των ολικών Εστέρων συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε Γ.Φ. σε θερμοκρασία συντήρησης $4 \pm 1^\circ\text{C}$.



Σχήμα 5.38. Μεταβολή της συγκεντρώσεως των ολικών εστέρων συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε BIB στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης.

Αλκοόλες

Οι ανώτερες αλκοόλες είναι δευτερεύοντα προϊόντα της αλκοολικής ζύμωσης και παράγονται από τα α-κετοξέα, τα οποία σχηματίζονται τόσο από τα σάκχαρα όσο και από τα αμινοξέα. Η διαδικασία με την οποία τα αμινοξέα μεταβολίζονται σε ανώτερες αλκοόλες ονομάζεται αντίδραση Ehrlich (Ehrlich, 1904).

Στην παρούσα μελέτη προσδιορίστηκαν συνολικά 11 ανώτερες αλκοόλες, οι οποίες απαντούσαν σε όλους τους οίνους.

Η **1-προπανόλη** σχηματίζεται από το πρόδρομο αμινοξύ θρεονίνη (Zoecklein, 1995) και προσδίδει οσμή ανθέων στους οίνους (Qian et al., 2007). Η συγκέντρωση της 1-προπανόλης μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους, με εξαίρεση τον οίνο σε BIB (20 ± 2 °C) όπου παρέμεινε σταθερή. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως της 1-προπανόλης μεταξύ των οίνων. Η συγκέντρωση της 1-προπανόλης στις 60 ημέρες συντήρησης ήταν σημαντικά υψηλότερη ($p < 0.05$) στους οίνους που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 20 ± 2 °C από τους οίνους που διατηρήθηκαν στους 4 ± 1 °C, ενώ δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά ($p > 0.05$) μεταξύ του οίνου σε BIB και σε Γυάλινη φιάλη που διατηρήθηκαν στην ίδια θερμοκρασία συντήρησης. Η 1-προπανόλη δεν ροφήθηκε από το πολυμερικό υλικό της συσκευασίας BIB και στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης. Σύμφωνα με τα παραπάνω, η συγκέντρωση της 1-προπανόλης δεν επηρεάζεται από τον τύπο της συσκευασίας αλλά από την θερμοκρασία συντήρησης.

Οι Mentana et al. (2009) σε μελέτη ερυθρού οίνου, αναφέρουν ότι δεν παρατήρησαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στην συγκέντρωση της 1-προπανόλης μεταξύ του οίνου της Γυάλινης φιάλης και των οίνων σε φιάλες PET, μετά από 7 μήνες συντήρησης στους 15-18 °C.

Σε αντίθεση οι Revi et al. (2014) σε μελέτη λευκού οίνου της ποικιλίας Βηλάννα, αναφέρουν ότι η απώλεια σε 1-προπανόλη ήταν υψηλότερη στους οίνους BIB σε σχέση με την Γυάλινη φιάλη μετά από 180 ημέρες συντήρησης στους 20 °C.

Η **ισοβουτανόλη** σχηματίζεται από το πρόδρομο αμινοξύ βαλίνη κατά τη διάρκεια της ζύμωσης και προσδίδει ευχάριστη αρωματική νότα στους οίνους (Zoecklein et al., 1995). Όταν η περιεκτικότητα της ισοβουτανόλης υπερβεί κάποια συγκέντρωση προδίδει πικρή γεύση (Lee et al., 2011) στον οίνο και οσμή βερνικιού νυχιών (Qian et al., 2007). Η περιεκτικότητά της στους οίνους που μελετήθηκαν κυμάνθηκε από 6 έως 4 mg/L. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως της ισοβουτανόλης μεταξύ των οίνων. Η συγκέντρωση της ισοβουτανόλης στις 60 ημέρες συντήρησης ήταν σημαντικά υψηλότερη ($p < 0.05$) στους οίνους που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 20 ± 2 °C από τους οίνους που διατηρήθηκαν στους 4 ± 1 °C, ενώ δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά ($p > 0.05$) μεταξύ των οίνων σε BIB και σε Γυάλινη φιάλη που διατηρήθηκαν στην ίδια θερμοκρασία συντήρησης. Η ισοβουτανόλη δεν ροφήθηκε από το πολυμερικό υλικό της συσκευασίας BIB και στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης. Σύμφωνα με τα παραπάνω, η συγκέντρωση της ισοβουτανόλης δεν επηρεάζεται από τον τύπο της συσκευασίας αλλά από την θερμοκρασία συντήρησης.

Οι Revi et al. (2014), αναφέρουν ότι η συγκέντρωση της ισοβουτανόλης μειώθηκε σημαντικά συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους (BIB – LDPE, BIB-EVA και Γυάλινη φιάλη), με τις μεγαλύτερες απώλειες να παρατηρούνται στους οίνους BIBs.

Οι Lee et al. (2011) σε μελέτη της επίδρασης του οξυγόνου στα πτητικά συστατικά του οίνου της ποικιλίας Cabernet Sauvignon αναφέρουν ότι οι οίνοι με αυξημένη συγκέντρωση σε O₂ είχαν και υψηλότερη συγκέντρωση σε ισοβουτανόλη, αλλά μικρότερη από τον φρέσκο οίνο.

Η συγκέντρωση της **1-βουτανόλης** στους οίνους κυμαίνεται από 1 έως 10 mg/L (Σουφλερός, 2012) και προσδίδει στους οίνους φρουτώδης και γρασιδιού οσμή (Qian et al., 2007).

Η συγκέντρωση της 1-βουτανόλης μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως της 1-βουτανόλης μεταξύ των οίνων. Η συγκέντρωση της 1-βουτανόλης στις 60 ημέρες συντήρησης ήταν σημαντικά υψηλότερη ($p < 0.05$) στους οίνους που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 20 ± 2 °C από τους οίνους που διατηρήθηκαν στους 4 ± 1 °C, ενώ δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά ($p > 0.05$) μεταξύ των οίνων σε BIB και σε Γυάλινη φιάλη που διατηρήθηκαν στην ίδια θερμοκρασία συντήρησης. Η 1-βουτανόλη δεν ροφήθηκε από το πολυμερικό υλικό της συσκευασίας BIB και στις δύο

θερμοκρασίες συντήρησης. Σύμφωνα με τα παραπάνω, η συγκέντρωση της 1-βουτανόλης δεν επηρεάζεται από τον τύπο της συσκευασίας αλλά από την θερμοκρασία συντήρησης.

Οι Mentana et al., (2009) σε μελέτη ερυθρού οίνου, αναφέρουν ότι η συγκέντρωση της 1-βουτανόλης ήταν σημαντικά υψηλότερη στον οίνο της Γυάλινης φιάλης σε σύγκριση με την φιάλη PET μετά από 7 μήνες συντήρησης στους 15-18 °C.

Η **ισοαμυλική αλκοόλη** φέρει οσμή που θυμίζει αμυγδαλόπαστα (marzipan) και προέρχεται από το πρόδρομο αμινοξύ λευκίνη (Aranda et al., 2011 ; Zoecklein, 1995). Η συγκέντρωση της ισοαμυλικής αλκοόλης στους οίνους κυμαίνεται από 70 έως 500 mg/L (Σουφλερός, 2012), ενώ η υψηλότερη συγκέντρωσή της στους οίνους που μελετήθηκαν ήταν 63,44 mg/L με συνέπεια να μην γίνεται διακριτή η παρουσία της γευστικά και οσφρητικά.

Η συγκέντρωση της ισοαμυλικής αλκοόλης μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους.

Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως της ισοαμυλικής αλκοόλης μεταξύ των οίνων. Στις 60 ημέρες συντήρησης οι οίνοι σε Γυάλινη φιάλη είχαν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε ισοαμυλική αλκοόλη από τους οίνους σε BIBs. Γεγονός που δικαιολογείται, διότι η ισοαμυλική αλκοόλη ροφήθηκε από το πολυμερικό υλικό των δύο συσκευασιών BIBs.

Οι Mentana et al. (2009) σε μελέτη ερυθρού οίνου, αναφέρουν ότι δεν παρατήρησαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στην συγκέντρωση της ισοαμυλικής αλκοόλης μεταξύ του οίνου της Γυάλινης φιάλης και των οίνων σε φιάλες PET, μετά από 7 μήνες συντήρησης στους 15-18 °C.

Οι Revi et al. (2014), αναφέρουν σημαντική μείωση ($p < 0.05$) της συγκεντρώσεως της ισοαμυλικής αλκοόλης σε όλους τους οίνους (BIB – LDPE, BIB-EVA και Γυάλινη φιάλη), με τις μεγαλύτερες απώλειες να παρατηρούνται στους οίνους BIBs, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με την παρούσα μελέτη.

Η **2-μεθυλο-1-βουτανόλη** φέρει οσμή που θυμίζει αμυγδαλόπαστα (Marzipan) και προέρχεται από το πρόδρομο αμινοξύ ισολευκίνη (Aranda et al., 2011 ; Zoecklein, 1995). Στους οίνους η περιεκτικότητά της κυμαίνεται από 15 – 150 mg/L (Aranda et al. 2011), ενώ στους οίνους που μελετήθηκαν η περιεκτικότητά της κυμάνθηκε από 23 έως 13 mg/L.

Η συγκέντρωση της 2-μεθυλο-1-βουτανόλης μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως της 2-μεθυλο-1-βουτανόλης μεταξύ των οίνων. Η συγκέντρωση της 2-μεθυλο-1-βουτανόλης στις 60 ημέρες συντήρησης ήταν σημαντικά υψηλότερη ($p < 0.05$) στον οίνο της Γυάλινης φιάλης (20 ± 2 °C), ενώ ο οίνος σε BIB (4 ± 1 °C) είχε την υψηλότερη απώλεια. Η 2-μεθυλο-1-βουτανόλη ροφήθηκε από το πολυμερικό υλικό των δύο συσκευασιών BIBs.

Οι Mentana et al. (2009) σε μελέτη ερυθρού οίνου, αναφέρουν ότι δεν παρατήρησαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στην συγκέντρωση της 2-μεθυλο-1-βουτανόλης με-

ταξύ του οίνου της Γυάλινης φιάλης και των οίνων σε φιάλες PET, μετά από 7 μήνες συντήρησης στους 15-18 °C.

Οι Revi et al. (2014) σε μελέτη λευκού οίνου, αναφέρουν ότι η συγκέντρωση της 2-μεθυλο-1-βουτανόλης μειώθηκε σημαντικά συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (180 ημέρες) σε όλους τους οίνους (Γυάλινη φιάλη, BIB-LDPE και BIB-EVA), με τον οίνο σε BIB-EVA να έχει την υψηλότερη απώλεια σε 2-μεθυλο-1-βουτανόλη.

Η **2,3-βουτανεδιόλη** δεν έχει ισχυρή οσμή και το όριο αντίληψής (κατώφλι) κυμαίνεται περίπου στα 150 mg / L (Romano and Suzzi, 1996) και φέρει οσμή βουτύρου και φρούτων (YMDB).

Η 2,3-βουτανεδιόλη παράγεται κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης και πιθανώς κατά την μηλογαλακτική ζύμωση. Μία μικρή ποσότητα 2,3-βουτανεδιόλης μπορεί να σχηματισθεί από την αναγωγή της ακετοΐνης, μία αντίδραση που είναι αναστρέψιμη (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Η συγκέντρωση της 2,3-βουτανεδιόλης μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως της 2,3-βουτανεδιόλης μεταξύ των οίνων. Στις 60 ημέρες συντήρησης δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως της 2,3-βουτανεδιόλης μεταξύ των οίνων, παρόλο που παρατηρήθηκε ρόφησή της από το πολυμερικό υλικό των BIBs.

Οι Mentana et al. (2009) σε μελέτη ερυθρού οίνου, αναφέρουν ότι δεν παρατήρησαν στατιστικά σημαντικές διαφορές των τιμών της συγκεντρώσεως της 2,3-βουτανεδιόλης μεταξύ του οίνου σε Γυάλινη φιάλη και των οίνων σε φιάλες PET, μετά από 7 μήνες συντήρησης στους 15-18 °C.

Οι Revi et al. (2014), αναφέρουν σημαντική αύξηση ($p < 0.05$) της συγκεντρώσεως της 2,3-βουτανεδιόλης σε όλους τους οίνους (BIB – LDPE, BIB-EVA και Γυάλινη φιάλη).

Οι **3-εξενόλες** (cis, trans) και η **εξανόλη**, προέρχονται από την ενζυματική οξείδωση του λινολεϊκού και λινολενικού οξέος (Drawert, 1974). Αυτές οι ενώσεις προέρχονται από το σταφύλι και τους φυτικούς ιστούς, προσδίδοντας χορτώδης οσμή στους οίνους, η οποία είναι πολύ χαρακτηριστική, στους οίνους που προέρχονται από άγουρα σταφύλια (Ribéreau-Gayon et al., 2006).

Η συγκέντρωση της **3-εξεν-1-όλης** μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως της 3-εξεν-1-όλης μεταξύ των οίνων. Στις 60 ημέρες συντήρησης παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως της 3-εξεν-1-όλης μεταξύ των οίνων, με τους οίνους σε Γυάλινη φιάλη να έχουν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση.

Οι Mentana et al. (2009) σε μελέτη ερυθρού οίνου, αναφέρουν ότι ο οίνος στην Γυάλινη φιάλη είχε σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε 3-εξεν-1-όλη σε σχέση με τον οίνο της φιάλης PET, μετά από 7 μήνες συντήρησης στους 15-18 °C.

Η **1-εξανόλη** σε χαμηλές συγκεντρώσεις προσδίδει στους οίνους ευχάριστη νότα καρύδας ενώ σε συγκεντρώσεις άνω των 20 mg / L προσδίδει χορτώδης οσμή (Silva and Malcata, 1998). Η συγκέντρωση της 1-εξανόλης μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως της 1-εξανόλης μεταξύ των οίνων. Στις 60 ημέρες συντήρησης δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως της 1-εξανόλης μεταξύ των οίνων, ενώ δεν παρατηρήθηκε ρόφησή της από το πολυμερικό υλικό των BIBs.

Οι Mentana et al. (2009) σε μελέτη ερυθρού οίνου, αναφέρουν ότι ο οίνος στην φιάλη PET είχε σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε 1-εξανόλη σε σχέση με τον οίνο της Γυάλινης φιάλης, μετά από 7 μήνες συντήρησης στους 15-18 °C.

Οι Hopfer et al. (2013), σε μελέτη ερυθρού οίνου της ποικιλίας Cabernet Sauvignon, αναφέρουν ότι η συγκέντρωση της 1-εξανόλης ήταν σημαντικά υψηλότερη στους οίνους σε BIBs (BIB και BIB-MAP) σε σχέση με τους οίνους των Γυάλινων φιαλών (με φυσικό φελλό, συνθετικό φελλό και βιδωτό πώμα).

Οι Revi et al. (2014), σε μελέτη λευκού οίνου της ποικιλίας Βηλάνα, αναφέρουν σημαντική μείωση ($p < 0.05$) της συγκεντρώσεως της 1-εξανόλης συναρτήσει του χρόνου συντήρησης, σε όλους τους οίνους (BIB – LDPE, BIB-EVA και Γυάλινη φιάλη), ενώ δεν παρατήρησαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των οίνων, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με την παρούσα μελέτη.

Η **2-αιθυλο-εξανόλη** απαντάται στο σταφύλι, στον μούστο και στον οίνο (Linskens and Jackson, 1988) και φέρει οσμή ανθέων, κίτρου και τριαντάφυλλου (YMDB).

Η συγκέντρωση της 2-αιθυλο-1-εξανόλης μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως της 2-αιθυλο-1-εξανόλης μεταξύ των οίνων, με τους οίνους σε BIBs να έχουν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε σχέση με τους οίνους στις Γυάλινες φιάλες. Η συγκέντρωση της 2-αιθυλο-1-εξανόλης στις 60 ημέρες συντήρησης ήταν σημαντικά υψηλότερη ($p < 0.05$) στους οίνους που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 4 ± 1 °C από τους οίνους που διατηρήθηκαν στους 20 ± 2 °C, ενώ δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά ($p > 0.05$) μεταξύ των οίνων σε BIB και σε Γυάλινη φιάλη που διατηρήθηκαν στην ίδια θερμοκρασία συντήρησης. Η 2-αιθυλο-1-εξανόλη δεν ροφήθηκε από το πολυμερικό υλικό της συσκευασίας BIB και στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης. Σύμφωνα με τα παραπάνω, η συγκέντρωση της 2-αιθυλο-1-εξανόλης δεν επηρεάζεται από τον τύπο της συσκευασίας αλλά από την θερμοκρασία συντήρησης.

Η **1-οκτανόλη** φέρει οσμή που ομοιάζει με αυτή των μανιταριών (mushroomlike), η οποία συνδέεται με τη γεύση-άρωμα του βοτρυτή (Botrytis flavor), ενώ απαντά σε τόσο μικρή ποσότητα στους οίνους, με συνέπεια να μην συμβάλλει άμεσα στο flavor του οίνου (Linskens and Jackson, 1988).

Η 1-οκτανόλη προσδιορίστηκε κατά το χρονικό διάστημα των 45 ημερών συντήρησης σε όλους τους οίνους. Στις 60 ημέρες συντήρησης δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά των τιμών της συγκεντρώσεως της 1-οκτανόλης μεταξύ των 4 οίνων.

Η **φαινυλ-2-αιθανόλη** σχηματίζεται από το πρόδρομο αμινοξύ φαινυλαλανίνη κατά την διάρκεια της ζύμωσης και προσδίδει στον οίνους την χαρακτηριστική οσμή του τριαντάφυλλου (Falque et al., 2001). Το κατώφλι ανίχνευσης της είναι > 50 mg/L (Σουφλερός, 2012). Η συγκέντρωσή της στους οίνους κυμαίνεται από 20 – 180 mg/L (Σουφλερός, 2012), ενώ στους οίνους που μελετήθηκαν στην παρούσα μελέτη κυμάνθηκε από 11 έως 4 mg/L, δηλαδή σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση.

Οι Mentana et al. (2009) σε μελέτη ερυθρού οίνου, αναφέρουν ότι δεν παρατήρησαν στατιστικά σημαντικές διαφορές των τιμών της συγκεντρώσεως της φαινυλ-2-αιθανόλης μεταξύ του οίνου Γυάλινη φιάλη και των οίνων σε φιάλες PET, μετά από 7 μήνες συντήρησης στους 15-18 °C.

Οι Moreira et al. (2017) σε μελέτη λευκού οίνου αναφέρουν ότι η συγκέντρωση της φαινυλ-2-αιθανόλης παρέμεινε σταθερή ($p>0.05$) κατά τους τρεις πρώτους μήνες συντήρησης για τους οίνους σε Γυάλινες φιάλες (με φυσικό και τεχνητό φελλό) σε θερμοκρασία κελαριού, ενώ παρατήρησαν σημαντική μείωση ($p<0.05$) στον οίνο σε BIB (mPET – LDPE, 5L).

Οι Moreira et al. (2017) σε μελέτη ερυθρού οίνου αναφέρουν ότι δεν παρατήρησαν σημαντικές διαφορές στις τιμές της συγκεντρώσεως της φαινυλ-2-αιθανόλης μεταξύ των οίνων σε Γυάλινη φιάλη (με φυσικό φελλό) και σε BIB (mPET – LDPE, 5L) μετά από 12 μήνες συντήρησης σε θερμοκρασία κελαριού.

Οι Hopfer et al. (2013) σε μελέτη ερυθρού οίνου αναφέρουν ότι η συγκέντρωση της φαινυλ-2-αιθανόλης ήταν σημαντικά υψηλότερη στους οίνους BIB και BIB (MAP) από τους οίνους σε Γυάλινη φιάλη (με φυσικό φελλό, τεχνητό φελλό και βιδωτό πώμα) μετά από 6 μήνες συντήρησης σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες συντήρησης (10, 20 και 40 °C), ενώ αναφέρουν ότι η φαινυλ-2-αιθανόλη δεν επηρεάζεται από την θερμοκρασία συντήρησης από τον τύπο της συσκευασίας.

Οι Blake et al. (2009) σε μελέτη δύο οίνων (Riesling και Cabernet Franc) αναφέρουν ότι δεν παρατήρησαν στατιστικά σημαντικές διαφορές των τιμών της συγκεντρώσεως της φαινυλ-2-αιθανόλης μεταξύ των οίνων σε Γυάλινη φιάλη (με 5 διαφορετικά πώματα) και σε φιάλη Tetrapack μετά από 3 μήνες αποθήκευσης στους 20 °C.

Οι Revi et al. (2014) σε μελέτη λευκού οίνου της ποικιλίας Βηλάννα αναφέρουν ότι παρατήρησαν σημαντική αύξηση ($p<0.05$) της φαινυλ-2-αιθανόλης στους οίνους (σε Γυάλινη φιάλη, BIB-LDPE και BIB-EVA) μετά από 180 ημέρες συντήρησης στους 20 °C. Αναφέρουν επίσης ότι η συγκέντρωση της φαινυλ-2-αιθανόλης δεν επηρεάζεται από τον τύπο της συσκευασίας.

Αντίθετα οι Mentana et al. (2009) σε μελέτη λευκού οίνου αναφέρουν ότι παρατήρησαν ρόφηση της φαινυλ-2-αιθανόλης από την φιάλη PET μετά από 18 μήνες αποθήκευσης στους 15-18 °C.

Οι Lee et al. (2011) σε μελέτη επίδρασης του οξυγόνου στις πτητικές ενώσεις του οίνου της ποικιλίας Cabernet Sauvignon αναφέρουν ότι οι οίνοι με αυξημένη συγκέντρωση

σε O₂ είχαν και υψηλότερη συγκέντρωση σε φαινυλ-2-αιθανόλη, αλλά σε μικρότερη συγκέντρωση από τον φρέσκο οίνο.

Στην παρούσα μελέτη παρατηρήθηκε σημαντική μείωση ($p < 0.05$) της συγκεντρώσεως της φαινυλ-2-αιθανόλης συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους, ενώ δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά ($p > 0.05$) μεταξύ των 4 οίνων μετά από 60 ημέρες συντήρησης (πίν. 5.27). Επίσης δεν παρατηρήθηκε ρόφηση της φαινυλ-2-αιθανόλης από το πολυμερικό υλικό των BIBs και στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης. Γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τους Revi et al. (2014) ότι η συγκέντρωση της φαινυλ-2-αιθανόλης δεν επηρεάζεται από το υλικό συσκευασίας.

Οι ανώτερες αλκοόλες είναι η μεγαλύτερη ομάδα αρωματικών (που φέρουν οσμή) ενώσεων και στις συγκεντρώσεις που συνήθως υπάρχουν στον οίνο ($< 300 \text{ mg / L}$) συμβάλλουν στην αρωματική του πολυπλοκότητα. Όταν οι συγκεντρώσεις τους υπερβαίνουν τα 400 mg / L , θεωρείται ότι έχουν αρνητικές επιπτώσεις στο άρωμα του οίνου (Manzanares, 2011).

Πίνακας 5.31. Τιμές της συγκέντρωσης των ολικών αλκοολών των οίνων εκφρασμένη σε mg/L (σύγκριση των τιμών του κάθε δείγματος συναρτήσει του χρόνου συντήρησης).

Συγκέντρωση ολικών αλκοολών εκφρασμένη σε ppm (mg / L)				
Ημέρες Συν/σης	BIB ($20 \pm 2^\circ \text{C}$)	Γ.Φ. ($20 \pm 2^\circ \text{C}$)	BIB ($4 \pm 1^\circ \text{C}$)	Γ.Φ. ($4 \pm 1^\circ \text{C}$)
0	$107,77 \pm 3,14^{\text{C}}$	$107,81 \pm 3,78^{\text{C}}$	$107,77 \pm 3,14^{\text{C}}$	$107,81 \pm 3,78^{\text{C}}$
15	$101,60 \pm 19,64^{\text{C}}$	$97,42 \pm 4,93^{\text{B,C}}$	$81,46 \pm 5,65^{\text{B}}$	$84,59 \pm 8,12^{\text{B,C}}$
30	$93,41 \pm 3,47^{\text{B,C}}$	$91,86 \pm 2,24^{\text{B}}$	$98,50 \pm 7,67^{\text{C}}$	$97,36 \pm 17,41^{\text{C}}$
45	$73,05 \pm 12,85^{\text{A,B}}$	$56,68 \pm 0,01^{\text{A}}$	$55,13 \pm 4,01^{\text{A}}$	$51,06 \pm 3,11^{\text{A}}$
60	$56,18 \pm 6,66^{\text{A}}$	$61,22 \pm 0,99^{\text{A}}$	$52,69 \pm 3,38^{\text{A}}$	$56,45 \pm 1,39^{\text{A,B}}$
75	-	-	$52,07 \pm 4,21^{\text{A}}$	$49,80 \pm 0,76^{\text{A}}$
90	-	-	$52,42 \pm 6,84^{\text{A}}$	$49,68 \pm 0,64^{\text{A}}$
p<0.05	0.000	0.000	0.000	0.000

Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά στήλη παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey $p < 0.05$).

Πίνακας 5.32. Τιμές της συγκέντρωσης των αλκοολών των οίνων εκφρασμένη σε mg / L (σύγκριση μεταξύ των τεσσάρων δειγμάτων στο ίδιο χρονικό διάστημα).

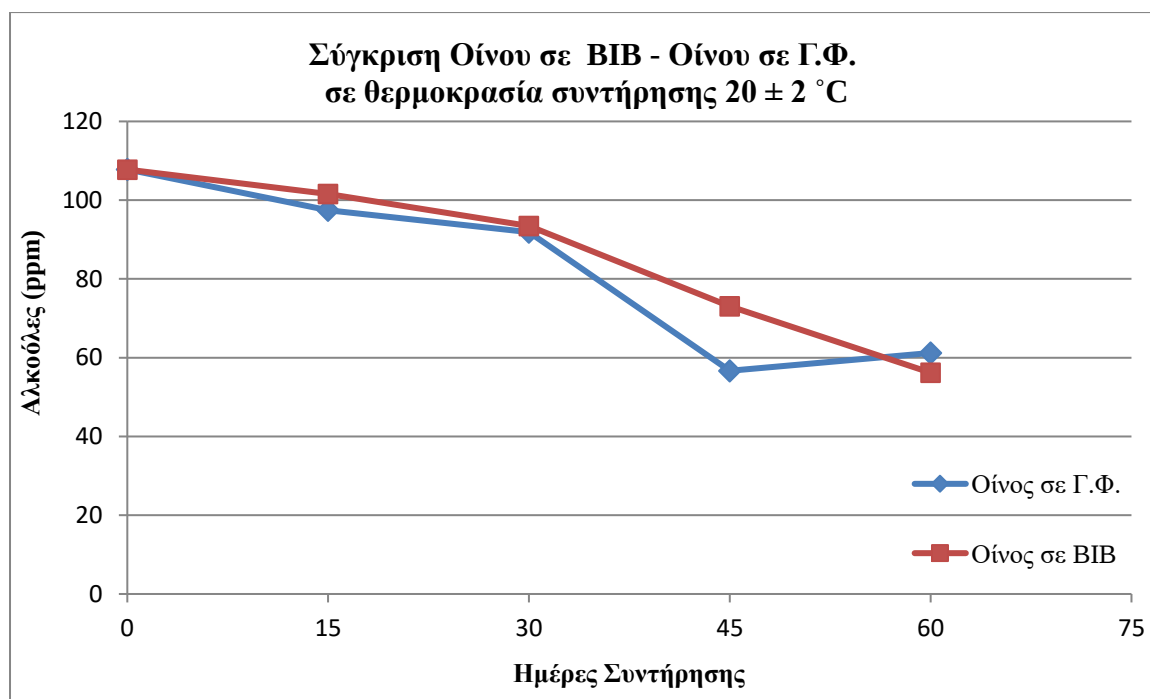
Συγκέντρωση αλκοολών εκφρασμένη σε mg / L					
Ημέρες Συν/σης	BIB ($20 \pm 2^\circ \text{C}$)	Γ.Φ. ($20 \pm 2^\circ \text{C}$)	BIB ($4 \pm 1^\circ \text{C}$)	Γ.Φ. ($4 \pm 1^\circ \text{C}$)	p<0.05
0	$107,77 \pm 3,14^{\text{A}}$	$107,81 \pm 3,78^{\text{A}}$	$107,77 \pm 3,14^{\text{A}}$	$107,81 \pm 3,78^{\text{A}}$	1.000
15	$101,60 \pm 19,64^{\text{A}}$	$97,42 \pm 4,93^{\text{A}}$	$81,46 \pm 5,65^{\text{A}}$	$84,59 \pm 8,12^{\text{A}}$	0.121
30	$93,41 \pm 3,47^{\text{A}}$	$91,86 \pm 2,24^{\text{A}}$	$98,50 \pm 7,67^{\text{A}}$	$97,36 \pm 17,41^{\text{A}}$	0.641
45	$73,05 \pm 12,85^{\text{B}}$	$56,68 \pm 0,01^{\text{A}}$	$55,13 \pm 4,01^{\text{A}}$	$51,06 \pm 3,11^{\text{A}}$	0.030
60	$56,18 \pm 6,66^{\text{A,B}}$	$61,22 \pm 0,99^{\text{B}}$	$52,69 \pm 3,38^{\text{A}}$	$56,45 \pm 1,39^{\text{A,B}}$	0.043

Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά γραμμή παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey $p < 0.05$).

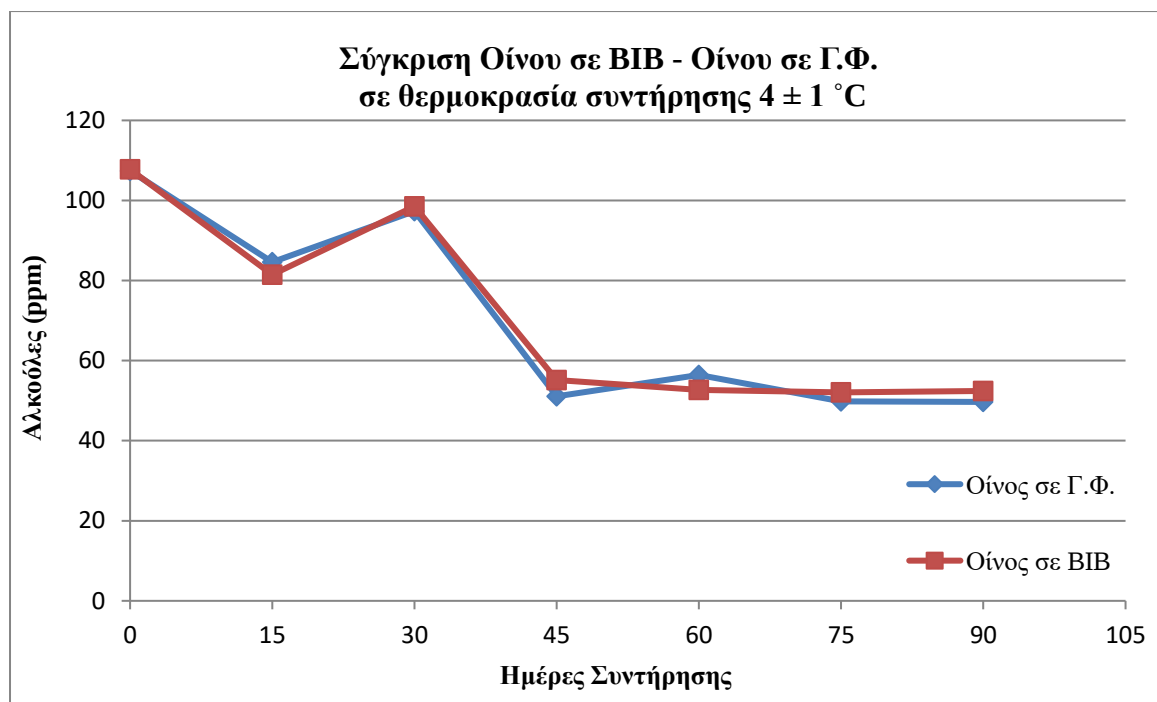
Η συγκέντρωση των ολικών αλκοολών μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους (πίνακας 5.33).

Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p>0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως των ολικών αλκοολών μεταξύ των 4 οίνων (πίνακας 5.34).

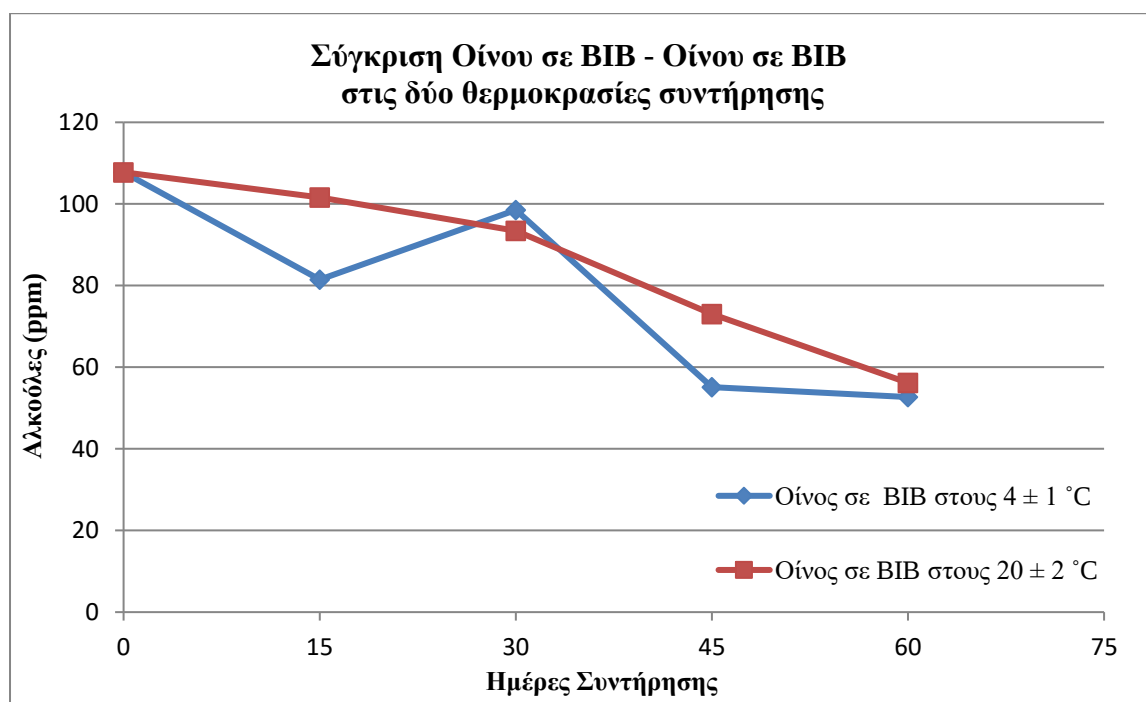
Μετά από 60 ημέρες συντήρησης οι οίνοι των Γυάλινων φιαλών είχαν σημαντικά υψηλότερη ($p<0.05$) συγκέντρωση σε ολικές αλκοόλες από του οίνους σε BIBs, με τον οίνο της Γυάλινης φιάλης ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) να έχει την υψηλότερη συγκέντρωση σε ολικές αλκοόλες.



Σχήμα 5.39. Μεταβολή της συγκεντρώσεως της συγκεντρώσεως των ολικών Αλκοολών συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε Γ.Φ. σε θερμοκρασία συντήρησης $20 \pm 2^\circ\text{C}$.



Σχήμα 5.40. Μεταβολή της συγκεντρώσεως της συγκεντρώσεως των ολικών αλκοολών συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε Γ.Φ. σε θερμοκρασία συντήρησης $4 \pm 1^\circ\text{C}$.



Σχήμα 5.41. Μεταβολή της συγκεντρώσεως των ολικών αλκοολών συναρτήσει του χρόνου, Σύγκριση Οίνου σε BIB – Οίνου σε BIB στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης.

Άλλες ενώσεις

Το **οκτανικό οξύ** φέρει οσμή ελαιώδη, ταγγή, γλυκιά και βουτυρώδης και η συγκεντρωσή του στους οίνου κυμαίνεται από ίχνη έως 41 mg / L (Aranda et al., 2011).

Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p>0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως του οκτανικού οξέος μεταξύ των οίνων. Από το χρονικό διάστημα των 15 ημερών και μετά, δεν προσδιορίστηκε η ένωση του οκτανικού οξέος σε κανέναν από τους 4 οίνους, ενώ δεν παρατηρήθηκε ρόφησή του από πολυμερικό υλικό των BIBs.

Οι ακετάλες φέρουν οσμή βοτάνων. Η **ακετάλη** (1,1 διαιθοξυαιθάνιο) έχει οσμή που περιγράφεται ως ευχάριστη και φρουτώδης (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Ο Σουφλερός (2012) αναφέρει ότι η ακετάλη χαρακτηρίζεται από πολύ ισχυρή οσμή αλδεΐδης. Η ακετάλη σχηματίζεται κατά την αντίδραση δύο μορίων αιθανόλης και ενός μορίου ακεταλδεΐδης και απαντά στους οίνους σε συγκέντρωση μικρότερη από 5 mg/L (Σουφλερός, 2012).

Η συγκέντρωση της **ακετάλης** παρέμεινε σταθερή στον οίνο BIB (20 ± 2 °C) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης ($p>0.05$), ενώ στον οίνο της Γυάλινης φιάλης (20 ± 2 °C) αυξήθηκε σημαντικά κατά το χρονικό διάστημα των 0-15 ημερών, στη συνέχεια μειώθηκε σημαντικά (15-45 ημέρες) και στο χρονικό διάστημα των 45-60 ημερών αυξήθηκε σημαντικά. Η συγκέντρωση της ακετάλης μειώθηκε σημαντικά ($p<0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης για τους οίνους σε BIB (4 ± 1 °C) και Γυάλινης φιάλης (4 ± 1 °C). Στις 60 ημέρες συντήρησης οι οίνοι που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 20 ± 2 °C είχαν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση ($p<0.05$) σε ακετάλη από τους οίνους που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 4 ± 1 °C, ενώ δεν παρατηρήθηκε ρόφηση της ακετάλης από το πολυμερικό υλικό των BIBs.

Η **βενζαλδεΐδη** σχηματίζεται έμμεσα από το αμινοξύ φαινυλαλανίνη, με τη φαινυλακεταλδεΐδη ως ενδιάμεσο προϊόν (Baert et al., 2012). Η βενζαλδεΐδη φέρει οσμή πικραμύγδαλου, ξηρού κερασσιού και φιστικιού (Moreira, 2016) και η συγκέντρωσή της στους οίνους κυμαίνεται από 0,003 έως 4,1 mg / L (Aranda, 2011). Η βενζαλδεΐδη μπορεί να προδώσει πικρή οσμή αμυγδάλου (off-odor) στους οίνους, όταν η συγκέντρωσή της φτάσει στα 2-3 mg / L (Jackson, 2008).

Η συγκέντρωση της βενζαλδεΐδης μειώθηκε σημαντικά ($p<0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p>0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως της βενζαλδεΐδης μεταξύ των οίνων. Στις 60 ημέρες συντήρησης δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p>0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως της βενζαλδεΐδης μεταξύ των οίνων, ενώ δεν παρατηρήθηκε ρόφησή της από το πολυμερικό υλικό των BIBs.

Οι Moreira et al. (2016) σε μελέτη ερυθρού οίνου, αναφέρουν ότι η συγκέντρωση της βενζαλδεΐδης μειώθηκε σημαντικά κατά τους πρώτους 6 μήνες συντήρησης και στην συνέχεια αυξήθηκε μέχρι το χρονικό διάστημα των 12 μηνών συντήρησης και στους δύο οίνους (σε BIB-LDPE και σε Γυάλινη φιάλη). Αναφέρουν επίσης ότι μετά από 12 μήνες συντήρησης ο οίνος σε BIB είχε σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε βενζαλδεΐδη από τον οίνο της Γυάλινης φιάλης.

Στην παρούσα μελέτη παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της βενζαλδεϋδης συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τους Moreira et al. (2016).

Η ένωση **1,3,5 τριμεθυλο-βενζόλιο** απαντάται στο σταφύλι και στον οίνο (Linskens and Jackson 1988).

Η συγκέντρωση του **1,3,5 τριμεθυλο-βενζολίου** μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως του 1,3,5 τριμεθυλο-βενζολίου μεταξύ των οίνων. Στις 60 ημέρες συντήρησης δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως του 1,3,5 τριμεθυλο-βενζολίου μεταξύ των οίνων, ενώ δεν παρατηρήθηκε ρόφησή του από το πολυμερικό υλικό των BIBs.

Η συγκέντρωση του **a-terpinolene** μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως του a-terpinolene μεταξύ των οίνων. Στις 60 ημέρες συντήρησης ο οίνος στην Γυάλινη φιάλη (4 ± 1 °C) είχε σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε α-τερπένιο ($p < 0.05$), ενώ ο οίνος σε BIB (20 ± 2 °C) είχε την μικρότερη συγκέντρωση σε α-τερπένιο. Η ένωση a-terpinolene δεν ροφήθηκε από το πολυμερικό υλικό των BIBs.

Η ένωση **βιτισπιράνιο** είναι μία από τις πιο σημαντικές ενώσεις της κατηγορίας των ετεροκυκλικών ενώσεων (Jackson, 2002). Η ένωση βιτισπιράνιο σχηματίζεται από το πρόδρομο αμινοξύ μεθειονίνη (Jackson, 2008) και απαντά στους οίνους σε δύο ισομερή που έχουν διαφορετική οσμή. Το Cis-ισομερές έχει οσμή λουλουδιού-χρυσάνθεμου ενώ το trans-ισομερές έχει ένα βαρύτερο-εξωτικό μυρωδάτο φρούτο. Η ένωση βιτισπιράνιο σχηματίζεται αργά κατά τη διάρκεια της γήρανσης, φθάνοντας σε συγκεντρώσεις από 20 έως 100 ppb (Jackson, 2008). Η συγκέντρωση του βιτισπιρανίου μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους. Στις 0 ημέρες συντήρησης (αμέσως μετά την εμφιάλωση) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) των τιμών της συγκεντρώσεως του βιτισπιρανίου μεταξύ των οίνων. Στις 60 ημέρες συντήρησης οι οίνοι στις Γυάλινες φιάλες είχαν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε βιτισπιράνιο ($p < 0.05$), από τους οίνους σε BIBs, λόγω της ρόφησης του βιτισπιρανίου από το πολυμερικό υλικό των BIBs.

Οι Robinson et al. (2010), αναφέρουν ότι η συγκέντρωση του 1 και 2 βιτισπιρανίου ήταν υψηλότερη στους οίνους (Merlot και Cabernet sauvignon) που συντηρήθηκαν στους 40 °C σε σχέση με τους που διατηρήθηκαν στους 20 °C.

Πίνακας 5.33. Ενώσεις του ερυθρού οίνου και η οσμή που προσδίδουν σε αυτόν

Άλλες ενώσεις	Άρωμα
Ακετάλη (1,1 διαιθοξυαιθάνιο)	Αλδεϋδης
Benzene, 1,3,5-trimethyl-	-
Alpha. Terpinolene	Γλυκιά οσμή, καρδιού
Vitispirane	Χρυσάνθεμο, εξωτικά φρούτα

(Qian et al., 2007)

5.11. Ρόφηση πτητικών ενώσεων από το πολυμερικό υλικό

Ένα μειονέκτημα των υλικών συσκευασίας πολυολεφίνης (polyethylene, polypropylene) που έρχονται σε άμεση επαφή με τον οίνο, είναι η ικανότητά τους να απορροφούν έντονα τις πτητικές ενώσεις flavor (γεύση - αρώματος), που έχει σαν αποτέλεσμα την σημαντική αλλοίωση του προϊόντος (Revi et al. 2014).

Ο Brody (2007), αναφέρει ότι η ικανότητα απορρόφησης είναι υψηλότερη για τις μη πολικές πτητικές ενώσεις λόγω της υδρόφοβης φύσης των πολυολεφινών.

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την ικανότητα προσρόφησης των πτητικών ενώσεων είναι το pH, η θερμοκρασία αποθήκευσης, ο βαθμός αλληλεπίδρασης των ενώσεων με τα συστατικά του τροφίμου και την θερμοκρασία μετάπτωσης του ύαλου (T_g) του πολυμερικού υλικού (Revi et al. 2014).

Στην παρούσα μελέτη της επίδρασης του υλικού συσκευασίας και της θερμοκρασίας στον ερυθρό οίνο της ποικιλίας Αγιωργίτικο, από το πολυμερικό υλικό LDPE των BIBs ροφήθηκαν συνολικά 11 ενώσεις, εκ των οποίων, 7 εστέρες, 3 αλκοόλες και η ένωση βιτισπιράνιο (πίνακας 5.34).

Πίνακας 5.34. Ενώσεις που ροφήθηκαν από το εσωτερικό υλικό LDPE του ασκού

Ένωσεις	RI _{exp} . ^a	RI _{lit} . ^b
Εστέρες		
Οξικός αιθυλεστέρας	617	614
Οξικός ισοαμυλεστέρας	875	881
Εξανικός αιθυλεστέρας	993	1001
Οκτανικός αιθυλεστέρας	1187	1195
Οξικός-2-φαινυλαιθυλεστέρας	1269	1258
Δεκανικός αιθυλεστέρας	1389	1390
Λαυρικός αιθυλεστέρας	1589	1591
Αλκοόλες		
Ισοαμυλική αλκοόλη	739	731
2-μεθυλο-βουτανόλη	743	735
2,3 βουτανεδιόλη	783	779
Άλλες ενώσεις		
Βιτισπιράνιο	1324	-

^a Experimental retention index., ^b Literature retention index.

Ο οξικός αιθυλεστέρας αυξάνεται συναρτήσει της αύξησης της πτητικής οξύτητας, και δεδομένου ότι η συγκέντρωση της πτητικής οξύτητας αυξήθηκε σημαντικά στους οίνους BIBs, θα έπρεπε να αυξηθεί και η συγκέντρωση του οξικού αιθυλεστέρα. Όμως η συγκέντρωσή του μειώθηκε σημαντικά συναρτήσει του χρόνου συντήρησης στους οίνους BIBs, γεγονός που οφείλεται στην ρόφησή του από το πολυμερικό υλικό LDPE.

Τα ίδια ακριβώς αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και στη Γυάλινη φιάλη και δεδομένου ότι η γυάλινη συσκευασία είναι αδιαπέραστη, συμπεραίνουμε ότι η κύρια απώλεια του οξικού αιθυλεστέρα και των πτητικών ενώσεων είναι ο συνθετικός φελλός.

Οι Carone et al. (2003), αναφέρουν ότι οι οίνοι σε Γυάλινες φιάλες με συνθετικό φελλό είχαν σημαντικά χαμηλότερη συγκέντρωση σε εξανικό, οκτανικό και δεκανικό αι-

θυλεστέρα, ενώ οι εστέρες βραχείας ανθρακικής αλυσίδας (ισοβουτυρικός, βουτυρικός, βουτυρικός, και ισοβαλερικός αιθυλεστέρας) δεν επηρεάστηκαν από τα συνθετικά πώματα. Δηλαδή ο τρόπος εμφιάλωσης με συνθετικό φελλό επηρεάζει την συγκέντρωση των αιθυλεστέρων, οι οποίοι απορροφούνται εν μέρει από τους συνθετικούς φελλούς, ως συνάρτηση του αυξανόμενου μήκους της ανθρακικής αλυσίδας, ενώ οι εστέρες μικρής αλυσίδας δεν επηρεάζονται.

Blake et al. (2009) σε μελέτη δύο οίνων (Riesling και Cabernet Franc) αναφέρουν σημαντική μείωση της συγκεντρώσεως των πτητικών ενώσεων στον οίνο της Γυάλινης φιάλης με συνθετικό φελλό (molded) μετά από 3 μήνες συντήρησης και μετά από 12 μήνες συντήρησης για τον οίνο της Γυάλινης φιάλης με συνθετικό φελλό (extruded). Μετά από 12 μήνες συντήρησης οι οίνοι των Γυάλινων φιαλών με συνθετικό φελλό (extruded και molded) είχαν μειωμένη περιεκτικότητα σε οξικό-2-φαινυλαιθυλεστέρα, δεκανικό αιθυλεστέρα, οκτανικό αιθυλεστέρα, εξανικό αιθυλεστέρα, ισοαμυλικό αιθυλεστέρα και οκτανικό οξύ.

Από το πολυμερικό υλικό LDPE ροφήθηκαν σημαντικές ενώσεις που συμμετέχουν στο flavor του οίνου με συνέπεια την υποβάθμισή του. Οι ενώσεις που ροφήθηκαν και η απώλεια των αρωμάτων τους είναι οι εξής:

- **ο οξικός αιθυλεστέρας**, ο οποίος προσδίδει φρεσκάδα και αυξάνει την αρωματική πολυπλοκότητα του οίνου (σε μικρές συγκεντρώσεις) (Amerine and Roessler, 1983)
- **οξικός ισοαμυλεστέρας**, ο οποίος προσδίδει άρωμα μπανάνας (Blake et al., 2009)
- **εξανικός αιθυλεστέρας**, ο οποίος προσδίδει άρωμα ανανά και φλούδας μήλου (Ribéreau-Gayon et al., 2006)
- **ο οκτανικός αιθυλεστέρας**, ο οποίος προσδίδει ανανά και αχλαδιού (Aranda et al., 2011)
- **ο οξικός-2-φαινυλαιθυλεστέρας**, ο οποίος προσδίδει άρωμα τριαντάφυλλου, μελιού, φρούτων και ανθέων (Styger, 2011)
- **ο δεκανικός αιθυλεστέρας**, ο οποίος προσδίδει άρωμα φρούτων (Qian et al., 2007)
- **ο λαυρικός αιθυλεστέρας**, ο οποίος προσδίδει άρωμα ελαιώδη, γλυκιά και φρούτων (Moreira, 2016)
- **η ισοαμυλική αλκοόλη**, η οποία προσδίδει άρωμα που θυμίζει αμυγδαλωτό (Aranda et al., 2011)
- **2-μέθυλο-βουτανόλη**, η οποία προσδίδει άρωμα που θυμίζει αμυγδαλωτό (Aranda et al., 2011)
- **2,3-βουτανεδιόλη**, η οποία προσδίδει αρώματα που θυμίζουν βούτυρο και φρούτων (YMDB)
- **βιτισπιράνιο**, το οποίο προσδίδει άρωμα χρυσάνθεμου και εξωτικών φρούτων (Qian et al., 2007)

Στην παρούσα μελέτη, η συνολική περιεκτικότητα των πτητικών ενώσεων μειώθηκε συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους (πίνακας 5.35).

Η ελάττωση των ολικών πτητικών ενώσεων στους οίνους σε BIBs και στις Γυάλινες φιάλες (με συνθετικό φελλό) οφείλεται εν μέρει στο φαινόμενο flavor scalping.

Οι οίνοι σε BIBs είχαν την υψηλότερη απώλεια σε ολικές πτητικές ενώσεις σε σχέση με τους οίνους στις Γυάλινες φιάλες με συνθετικό φελλό (πίνακας 5.36).

Ο οίνος στην Γυάλινη φιάλη (20 ± 2 °C) είχε την υψηλότερη συγκέντρωση σε ολικές πτητικές ενώσεις, γεγονός που οφείλεται στην γυάλινη συσκευασία και στην θερμοκρασία συντήρησης 20 ± 2 °C, μιας και η ιδανική θερμοκρασία αποθήκευσης των ερυθρών οίνων είναι μεταξύ 12 και 18 °C.

Πίνακας 5.35. Τιμές της συγκέντρωσης των ολικών πτητικών ενώσεων των οίνων εκφρασμένη σε mg/L (σύγκριση των τιμών του κάθε δείγματος συναρτήσει του χρόνου συντήρησης).

Συγκέντρωση ολικών πτητικών ενώσεων εκφρασμένη σε ppm (mg / L)				
Ημέρες Συν/σης	BIB (20 ± 2 °C)	Γ.Φ. (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γ.Φ. (4 ± 1 °C)
0	153,94±10,89 ^C	159,37±3,67 ^C	153,94±10,89 ^C	159,37±3,67 ^C
15	141,90±26,68 ^C	140,56±9,08 ^{B,C}	111,78±9,83 ^B	129,06±21,24 ^{B,C}
30	119,16±2,34 ^B	126,72±12,35 ^B	129,39±10,74 ^B	143,76±26,68 ^B
45	89,64±11,51 ^A	83,25±3,59 ^A	79,00±5,60 ^A	71,92±3,25 ^A
60	75,22±9,99 ^A	83,75±3,84 ^A	72,54±5,38 ^A	82,01±5,21 ^A
75	-	-	71,82±8,58 ^A	79,79±2,69 ^A
90	-	-	71,09±10,82 ^A	71,27±5,82 ^A
p<0.05	0.000	0.000	0.000	0.000

Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά στήλη παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey p<0.05).

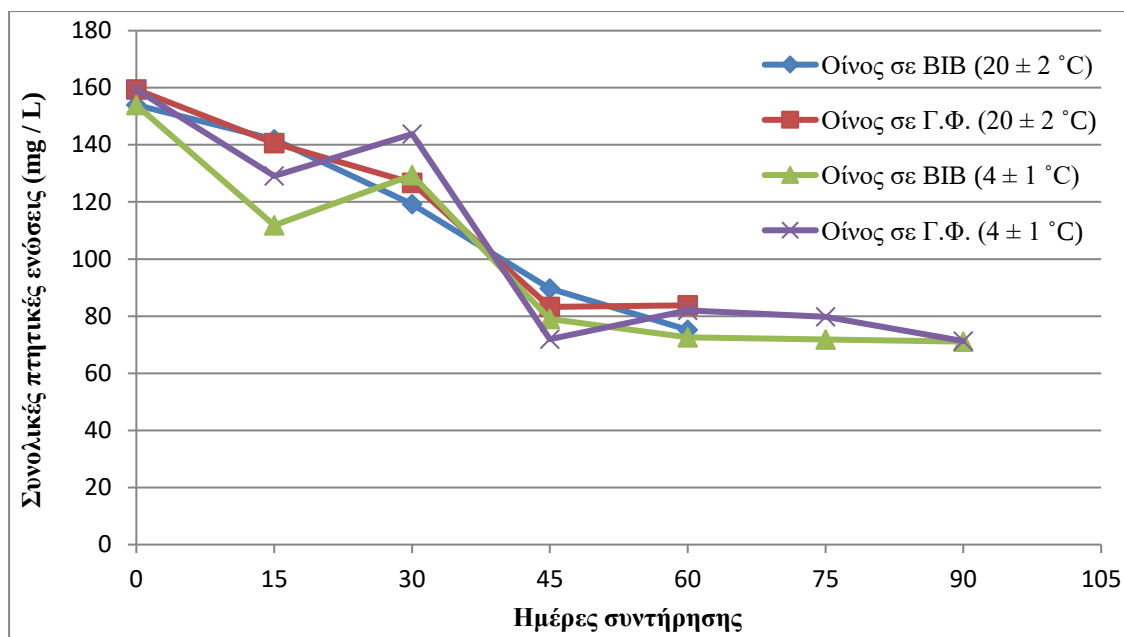
Πίνακας 5.36. Τιμές της συγκέντρωσης των ολικών πτητικών ενώσεων των οίνων εκφρασμένη σε mg / L (σύγκριση μεταξύ των τεσσάρων δειγμάτων στο ίδιο χρονικό διάστημα συντήρησης).

Συγκέντρωση ολικών πτητικών ενώσεων εκφρασμένη σε mg / L					
Ημέρες Συν/σης	BIB (20 ± 2 °C)	Γ.Φ. (20 ± 2 °C)	BIB (4 ± 1 °C)	Γ.Φ. (4 ± 1 °C)	p<0.05
0	153,94±10,89 ^A	159,37±3,67 ^A	153,94±10,89 ^A	159,37±3,67 ^A	0.618
15	141,90±26,68 ^B	140,56±9,08 ^B	111,78±9,83 ^A	129,06±21,24 ^{A,B}	0.000
30	119,16±2,34 ^A	126,72±12,35 ^{A,B}	129,39±10,74 ^{A,B}	143,76±26,68 ^B	0.011
45	89,64±11,51 ^B	83,25±3,59 ^B	79,00±5,60 ^{A,B}	71,92±3,25 ^A	0.018
60	75,22±9,99 ^{A,B}	83,75±3,84 ^B	72,54±5,38 ^A	82,01±5,21 ^{A,B}	0.000

Έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ελέγχθηκε το κριτήριο σύγκρισης Tukey. Τιμές με διαφορετικούς εκθέτες κατά γραμμή παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της Anova (Tukey p<0.05).

Οι Shimoda et al. (1998) αναφέρουν ότι η αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας των εστέρων, είχε ως αποτέλεσμα ένα υψηλότερο δυναμικό απορρόφησης, λόγω της μείωσης της πολικότητας του μορίου του εστέρα.

Το σημαντικότερο μειονέκτημα των πολυμερικών περιεκτών είναι η μετανάστευση ενώσεων του πολυμερικού υλικού προς τον οίνο, προσδίδοντας δύσοσμες ενώσεις (οσμή πλαστικού).



Σχήμα 5.42. Μεταβολή της συγκεντρώσεως των ολικών πτητικών ενώσεων συναρτήσει του χρόνου συντήρησης.

Στην παρούσα μελέτη του Αγιωργίτικου ερυθρού οίνου δεν προσδιορίστηκαν ενώσεις στους οίνους που προέρχονται από το πολυμερικό υλικό LDPE και από τους συνθετικούς φελλούς, ενώ δεν παρατηρήθηκε κάποιο ελάττωμα στην γεύση και στη οσμή των οίνων σε BIBs και των Γυάλινων φιαλών με συνθετικό πώμα.

Στην παρούσα μελέτη ο Αγιωργίτικος οίνος της συσκευασίας BIB και ο οίνος της Γυάλινης φιάλης μπορεί να χαρακτηρισθούν ως απλοί οίνοι. Απλώς χαρακτηρίζεται ο οίνος του οποίου λείπει η γευστική και αρωματική πολυπλοκότητα και δεν παρουσιάζει ελαττώματα (Τσακίρης, 1998). Εξάλλου ο οίνος της ποικιλίας Αγιωργίτικο αναδεικνύει τη γευστική του πολυπλοκότητα και το πλούσιο άρωμά του μετά από παλαίωση τουλάχιστον ενός έτους σε δρύινο βαρέλι (Σταυρακάκης, 2010).

6. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τους οινολογικούς παραμέτρους που μελετήθηκαν, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) στην ολική οξύτητα, την πτητική οξύτητα, το ελεύθερο θειώδες και το pH μεταξύ των οίνων (μεταξύ των διαφορετικών περιπτώσεων συσκευασίας και θερμοκρασίας συντήρησης) μετά από 60 ημέρες συντήρησης.

Η περιεκτικότητα σε ολικό θειώδες των οίνων επηρεάστηκε τόσο από τη θερμοκρασία συντήρησης όσο και από το είδος της συσκευασίας. Οι οίνοι που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία (4 ± 1 °C) είχαν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε ολικό θειώδες από τους οίνους που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία (20 ± 2 °C) μετά από 60 ημέρες συντήρησης. Μετά από 60 ημέρες συντήρησης, οι οίνοι σε BIBs είχαν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε ολικό θειώδες από τους οίνους σε Γυάλινες φιάλες στην ίδια θερμοκρασία συντήρησης. Η υψηλότερη απώλεια των Γυάλινων φιαλών σε ολικό θειώδες πιθανώς να οφείλεται στην υψηλή διαπερατότητα των συνθετικών φελλών από τα αέρια (απώλεια SO₂) ή/και από την διαπερατότητα των συνθετικών φελλών από το O₂ ή/και στην υψηλή συγκέντρωση του υπερκείμενου χώρου των φιαλών σε O₂.

Το χρώμα των οίνων επηρεάστηκε από τη θερμοκρασία συντήρησης και όχι από το είδος της συσκευασίας μετά από 60 ημέρες συντήρησης. Στους οίνους που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία (4 ± 1 °C) δεν παρατηρήθηκαν μεταβολές στην φωτεινότητα (L*) και την ένταση των χρωμάτων τους (b* και a*) μετά από 90 ημέρες συντήρησης. Οι οίνοι που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία (20 ± 2 °C) (σε BIB και σε Γυάλινη φιάλη) μετά από 60 ημέρες συντήρησης ήταν πιο σκουρόχρωμοι, με πιο βαθύ (έντονο) κόκκινο χρώμα και με μία αυξημένη ένταση του κίτρινου χρώματος, δηλαδή κόκκινο προς το πορτοκαλί (φαινόμενο οξειδωσης των ανθοκυανινών). Δια γυμνού οφθαλμού όλες οι παραπάνω μεταβολές δεν ήταν διακριτές. Το χρώμα των οίνων τόσο στην συσκευασία BIB όσο και στην Γυάλινη φιάλη ήταν ερυθρό-ρουμπινί και στις δύο θερμοκρασίες συντήρησης.

Οι συγκεντρώσεις των φαινολικών ενώσεων, γαλλικό οξύ, καφεϊκό οξύ και ρεσβερατρόλη σε γενικές γραμμές παρέμειναν σταθερές συναρτήσει του χρόνου συντήρησης (60 ημέρες). Μετά από 60 ημέρες συντήρησης η συγκέντρωση των οίνων σε γαλλικό και καφεϊκό οξύ, μπορεί να θεωρηθεί ότι κυμάνθηκε στα ίδια επίπεδα για όλους τους οίνους. Τυχόν μικρές αυξομειώσεις της συγκεντρώσεως τους πιθανώς να οφείλονται στην διαφορετικότητα των δειγμάτων (Γυάλινες φιάλες) και στην ανομοιόμορφη κατανομή αυτών των οξέων στον οίνο των BIBs.

Η συγκέντρωση του συριγγικού οξέος μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους του οίνους. Σε γενικές γραμμές όλοι οι οίνοι μετά από 60 ημέρες συντήρησης είχαν περίπου την ίδια συγκέντρωση σε συριγγικό οξύ.

Η συγκέντρωση της κερκετίνης μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους.

Η συγκέντρωση της κερκετίνης στους οίνους, επηρεάστηκε τόσο από την θερμοκρασία συντήρησης όσο και από το είδος της συσκευασίας.

Οι οίνοι που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 20 ± 2 °C είχαν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση ($p < 0.05$) σε κερκετίνη από τους οίνους που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 4 ± 1 °C.

Οι οίνοι σε BIBs είχαν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση ($p < 0.05$) σε κερκετίνη από τους οίνους σε Γυάλινες φιάλες που διατηρήθηκαν στην ίδια θερμοκρασία συντήρησης.

Η συγκέντρωση των ολικών εστέρων μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους.

Η συγκέντρωση των ολικών εστέρων επηρεάστηκε τόσο από τη θερμοκρασία συντήρησης όσο και από το είδος της συσκευασίας, με τον οίνο στην Γυάλινη φιάλη (4 ± 1 °C) να έχει την υψηλότερη συγκέντρωση σε ολικούς εστέρες.

Η συγκέντρωση των ολικών αλκοολών μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) μετά από 60 ημέρες συντήρησης. Η συγκέντρωση των ολικών αλκοολών επηρεάστηκε τόσο από το είδος της συσκευασίας όσο και από τη θερμοκρασία συντήρησης, με τον οίνο της Γυάλινης φιάλης (20 ± 2 °C) να έχει την υψηλότερη συγκέντρωση σε ολικές αλκοόλες.

Η συγκέντρωση των ολικών πτητικών ενώσεων μειώθηκε σημαντικά ($p < 0.05$) μετά από 60 ημέρες συντήρησης.

Η συγκέντρωση των ολικών πτητικών ενώσεων επηρεάστηκε και από την θερμοκρασία συντήρησης και από το είδος της συσκευασίας.

Ο οίνος σε BIB (4 ± 1 °C) είχε την υψηλότερη απώλεια σε ολικές πτητικές ενώσεις, ενώ ο οίνος σε Γυάλινη φιάλη (20 ± 2 °C) είχε την υψηλότερη συγκέντρωση σε ολικές πτητικές ενώσεις, γεγονός που οφείλεται εν μέρει στην Γυάλινη συσκευασία αλλά και στην θερμοκρασία συντήρησης, η οποία είναι πλησία στην ιδανική θερμοκρασία αποθήκευσης για τους ερυθρούς οίνους ($12 - 18$ °C).

Οι σημαντικές απώλειες των πτητικών ενώσεων στους οίνους οφείλονται στο φαινόμενο flavor scalping. Συνολικά ροφήθηκαν από το πολυμερικό υλικό LDPE των BIBs 11 ενώσεις, εκ των οποίων, 7 εστέρες, 3 αλκοόλες και η ένωση βιτισπιράνιο.

Σημαντική παρατήρηση στην παρούσα μελέτη είναι ότι αυξήθηκε η συγκέντρωση της πτητικής οξύτητας σημαντικά συναρτήσει του χρόνου συντήρησης σε όλους τους οίνους, ενώ δεν παρατηρήθηκε αύξηση του οξικού αιθυλεστέρα στους οίνους. Αντιθέτως παρατηρήθηκε σημαντική μείωση του οξικού αιθυλεστέρα τόσο στους οίνους σε BIBs όσο και στους οίνους των Γυάλινων φιαλών. Στους οίνους BIBs η απώλεια του οξικού αιθυλεστέρα οφείλεται στην ρόφησή του από το πολυμερικό υλικό LDPE.

Συνεπώς η απώλεια του οξικού αιθυλεστέρα και άλλων πτητικών ενώσεων στους οίνους των Γυάλινων φιαλών οφείλεται στην ρόφιση των πτητικών ενώσεων από τους συνθετικούς φελλούς και τον ελλιπή φραγμό τους στα αέρια.

Οι Carone et al. (2003) και οι Blake et al. (2009) αναφέρουν σημαντικές απώλειες αιθυλεστέρων, οι οποίες οφείλονται στην ρόφιση τους από τους συνθετικούς φελλούς.

Το κυριότερο πλεονέκτημα της συσκευασίας BIB είναι ότι καθώς αφαιρείται ο οίνος, ο ασκός καταρρέει, ενώ ο όγκος του δεν αντικαθίσταται από αέρα. Αυτό επιτρέπει την

περιοδική αφαίρεση του οίνου για αρκετές εβδομάδες χωρίς σημαντική απώλεια της ποιότητας (Jackson, 2008), αλλά και το μειονέκτημα ότι μπορεί να καταρρεύσει η συσκευασία, με απώλεια οίνου από τις ραφές όπως παρατηρήθηκε στην παρούσα μελέτη κατά την 70η με 74η ημέρα και στις δύο συσκευασίες BIBs (πλήρης κατάρρευση της συσκευασίας) που διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 20 ± 2 °C .

Γενικά δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των οίνων σε BIBs και των οίνων σε Γυάλινες φιάλες. Γενικά ο οίνος της συσκευασίας BIB και ο οίνος της Γυάλινης φιάλης μπορεί να χαρακτηρισθούν ως απλοί οίνοι. Απλώς χαρακτηρίζεται ο οίνος του οποίου λείπει η γευστική και αρωματική πολυπλοκότητα και δεν παρουσιάζει ελαττώματα.

Τόσο η συσκευασία BIB όσο και η Γυάλινη φιάλη με συνθετικό φελλό δεν ενδείκνυται για premium οίνους. Οι premium οίνοι εμφιαλώνονται σε Γυάλινη φιάλη με φυσικό φελλό και αποθηκεύονται σε θερμοκρασία συντήρησης 12 με 18 °C.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Αρβανιτογιάννης Ι. Σ, Μποσνέα Λ., (2001). Στοιχεία τεχνολογίας, μεταποίησης και συσκευασίας τροφίμων. Εκδόσεις UNIVERSITY STUDIO PRESS. Θεσσαλονίκη.
2. Αρβανιτογιάννης Ι. Σ, Στρατάκος Α. Χ., (2011). Τεχνολογίες επεξεργασίας και συσκευασίας τροφίμων. Εκδόσεις UNIVERSITY STUDIO PRESS. Θεσσαλονίκη
3. Θεόφραστος. Άπαντα Ι: Περί φυτών Ιστορίας Α΄, Β΄, Γ΄. Αρχαία Ελληνική Γραμματεία «ΟΙ ΕΛΛΗΝΕΣ». Εκδόσεις ΚΑΚΤΟΣ. Αθήνα.
4. Μπαδέκα Α., (2010). Ταυτοποίηση δομής πλαστικών υλικών συσκευασίας τροφίμων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Ιωάννινα.
5. Μπαδέκα Α., (2012). Ειδικά θέματα συσκευασίας τροφίμων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Ιωάννινα.
6. Μπεκατόρου Α., (2016). Θέματα αμπελουργίας – ποικιλίες. Πανεπιστήμιο Πατρών – Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων. Πάτρα.
7. Μπλούκας Ι.Γ., (2004). Συσκευασία τροφίμων. Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε.. Αθήνα.
8. Πετροπούλου-Καραγιαννοπούλου Σ., (2016). Σημειώσεις αμπελουργίας. Εκδόσεις Τ.Ε.Ι. Πελοποννήσου. Καλαμάτα.
9. Σουφλερός Ε., (2012). Οινολογία – Επιστήμη και Τεχνογνωσία, 2η έκδοση. Εκδόσεις Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Θεσσαλονίκη.
10. Σταυρακάκης Μ., (2010). Αμπελογραφία. Εκδόσεις ΤΡΟΠΗ και ΜΑΝΟΛΗΣ Ν. ΣΤΑΥΡΑΚΑΚΗΣ. Αθήνα.
11. Τζουβάρια-Καραγιάννη Σ., (2000). Σύσταση, χημική ανάλυση και προδιαγραφές βασικών τροφίμων. Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Ιωάννινα.
12. Τσακίρης Α., (1998). Οινολογία, από το σταφύλι στο κρασί. Εκδόσεις Ψύχαλου. Αθήνα.
13. Τσέτουρας Π.Λ., (2003). Οινοτεχνία, Η επιστήμη του κρασιού στην πράξη. Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε.. Αθήνα.

ΛΙΘΩΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Al-Attar F., Alsamhan M., Al-Banna A., Samuel J., (2018). Thermal, mechanical and rheological properties of Low Density/Linear Low Density Polyethylene blend for packing application. Journal of Materials Science and Chemical Engineering, Volume 6, pp. 32-38.
2. Amerine M. A., Ough, C. S., (1974). Wine and must analysis. New York. USA.
3. Amerine M. A., Roessler E. B., (1983). Wines, their sensory evaluation. New York. USA.
4. Aranda A., Matallana E., Marcel lí del Olmo. Saccharomyces yeasts I: primary fermentation. Molecular Wine microbiology, pp. 1-31.
5. Armstrong D. N., (1987), Leakers, equipment failure and quality assurance procedures for defect supervision. In: Proceedings of the 6th Australian Wine Technical Conference (T. Lee, ed.), pp. 275–276. Australian Industrial Publishers, Adelaide, Australia.

6. Australian Bureau of Statistics (2008). Australian wine and grape industry, 13920 Publ. 28/11/2008, National Information and Referral Service (NIRS), Sydney.
7. Arvanitoyannis I. S., Kotsanopoulos K. V., (2013). Migration phenomenon in food packaging. Food–package interactions, mechanisms, types of migrants, testing and relative legislation - A review. *Food Bioprocess Technology*, Volume 7(1), pp. 21-36.
8. Baert J. J., De Clippeleer J., Hughes P. S., De Cooman L., Aerts, G. (2012). On the origin of free and bound staling aldehydes in beer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Volume 60, pp. 11449–11472.
9. Bakker J., Clarke R.J., (2012). *Wine flavour chemistry*. Second edition. Ed. Wiley-Blackweel. UK.
10. Bathe P., (1997). *Packaging-Developments in the packaging of alcoholic drinks*. Editors Pira International. UK.
11. Belitz D.H., Grosch W., Schieberle P.,(2011). *Χημεία Τροφίμων (Food Chemistry)*, 4η Έκδοση, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ. Αθήνα.
12. Blake A., Kotseridi Y., Brindle I.D., Debbie I., Sears M., Pickering G.J., (2009). Effect of closure and packaging type on alkyl-2-methoxypyrazines and other impact odorants of Riesling and Cabernet Franc wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Volume 57, pp. 4682-4690.
13. Bradshaw, M. P., Cheynier, V., Scollary, G. R., and Prenzler, P. D. (2003). Defining the ascorbic acid crossover from anti-oxidant to pro-oxidant in a model wine matrix containing (+)-catechin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Volume 51, pp. 4126–4132.
14. Brody A. (2007). Flavor scalping in plastic packaging. *Food Technology*, Volume 61, pp.82–87.
15. Camara J. S., Alves M. A., Marques J. C., (2006). Changes in volatile composition of Madeira wines during their oxidative ageing. *Analytica Chimica Acta*, Volume 563, pp. 188–197.
16. Capone D., Sefton M., Pretorius I., Hoj P. (2003). Flavour ‘scalping’ by wine bottle closure; the ‘winemaking’ continues post vineyard and winery. *Australian Wine Industry Journal.*, Volume 18, pp. 16–20.
17. Cole V. C., Noble A. C., (1995). Flavor chemistry and assessment. *Fermented Beverage Production*, pp. 361–385.
18. Considine J. A., Frankish E., (2014). *A complete guide to quality in small-scale Wine Making*. Elsevier. AUSTRALIA.
19. Cirillo G., Spizzirri U. G., Iemma F., (2015). *Functional polymers in food science, from technology to biology*. Volume 1. Wiley. CANADA.
20. De Beer D., Harbertson J. F., Kilmartin P. A., Roginsky V., Barsukova T., Adams D.O., et al. (2004). Phenolics: A comparison of diverse analytical methods. *American Journal of Enology and Viticulture*, Volume 55(4), pp. 389–400.
21. Doyon G., Clément A., Ribéreau S., Gerald M., (2005). Canadian bag-in-box wine under distribution channel abuse: material fatigue, flexing simulation and total closure/spout leakage investigation. *Packaging technology and science*, Volume 18, pp. 97-106.

22. Dias D. A., Smith T. A., Ghiggino K. P., Scollary G. R., (2012). The role of light, temperature and wine bottle colour on pigment enhancement in white wine, *Food Chemistry*, Volume 135, pp. 2934–2941.
23. Drawert F., (1974). Chemistry of winemaking. *Journal of the American Chemical Society*.
24. Ehrlich F., (1904). Uber das naturliche isomere des leucins. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, Volume 37, pp. 1809–1840.
25. Falque E., Fernandez E., Dubourdieu, D. (2001). Differentiation of white wines by their aromatic index. *Talanta*, Volume 54, pp. 271–281.
26. Food Packages FreePress, (2014). Packages and beverages. Artek S.n.c. publishing. ITALY.
27. Fulcrand H., Salas E., Cheynier V., (2006). Phenolic reactions during winemaking and aging. *American Journal of Enology and Viticulture*, Volume 57, pp. 289–297.
28. Ghidossi R., Poupot C., Thibon C., Pons A., Darriet P., Riquier L., De Revel G., Mietton Peuchot M., (2012). The influence of packaging on wine conservation. *Food Chemistry*, Volume 23, pp. 302–311.
29. Grainger K., (2009). Wine quality: Tasting and selection. Willey-Blakwell.UK.
30. Gurbuz O., Rouseff J. M., Rouseff R. L., (2006). Comparison of aroma volatiles in commercial Merlot and Cabernet Sauvignon wines using gas chromatography - Ofactometry and gas chromatography - Mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Volume 54, pp. 3990–3996.
31. Hopfer H., Ebeler, S. E., Heymann, H. (2012). The combined effects of storage temperature and packaging type on the sensory and chemical properties of Chardonnay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Volume 60, pp. 10743–10754.
32. Hopfer H., Buffon P.A., Ebeler, S. E., Heymann, H. (2013). The compined effects of storage temperature and packaging on the sensory, chemical, and physical properties of a Cabernet sauvignon. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Volume 61, pp. 3320–3334.
33. Hu Y. S., Prattipati V., Mehta S., Schiraldi D. A., Hiltner A., Baer E., (2005). Improving gas barrier of PET by blending with aromatic polyamides. *Polymer*, Volume 46, pp. 2685–2698.
34. Iland P., Bruer N., Edwards, G., Weeks S., Wilkes, E., (2004). Chemical Analysis of Grapes and Wine: Techniques and Concepts; Patrick Iland Wine Promotions: Campbelltown, AUSTRALIA.
35. Jackson R.S., (2002). Wine Tasting: A professional handbook. Editor Elsevier Academic Press, USA.
36. Jackson R. S., (2008). Wine science: Principles and applications. Third edition. San Diego, USA.
37. Jacobson J.L., (2006). Introduction to wine laboratory, practices and procedures. Springer, USA.
38. Kallithraka S., Toutouras E., Tzourou E., Lanaridis P., (2006). Principal phenolic compounds in Greek red wines. *Food Chemistry*, Volume 99, pp. 784–793.

39. Karbowski T., Gougeon R. D., Alinc J. B., Brachais L., Debeaufort F., Voilley A., Chassagne D., (2010). Wine oxidation and the role of cork. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, Volume 50(1), pp. 20-52.
40. Kontominas, M. (2010). Effects of packaging on milk quality and safety. *Improving the Safety and Quality of Milk*, pp. 136–158.
41. Koussissi E., Paterson A., Piggott J. R., (2003). Sensory flavour discrimination of Greek dry red wines. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Volume 83, pp. 797–808.
42. Kwiatkowski, M. J., Skouromounis, G. K., Lattey, K. A., Waters, E. J., (2007). The impact of closures, including screw cap with three different headspace volumes, on the composition, colour and sensory properties of a Cabernet Sauvignon wine during two years storage. *Australian Journal Grape and Wine Research*, Volume 13, pp. 81–94.
43. Lee, D. H., Kang, B. S., Park, H.-J., (2011). Effect of oxygen on volatile and sensory characteristics of Cabernet Sauvignon during secondary shelf life. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Volume 59, pp. 11657–11666.
44. Lemaire, T., Ducournau P., (2002). Micro-oxygenation in early stages: immediate effects and long term consequences. In 13ème Symposium International d'Oenologie, Montpellier, FRANCE.
45. Li, H., Guo, A., & Wang, H. (2008). Mechanisms of oxidative browning of wine. *Food Chemistry*, Volume 108, pp.1–13.
46. Lilly M., Lambrechts M.G., Pretorius I.S., (2000). Effect of increased yeast alcohol acetyltransferase activity on flavor profiles of wine and distillates. *Applied Environmental Microbiology*, Volume 66, pp.744–753.
47. Linskens H. F., Jackson J. F., (1988). *Modern methods of plant analysis*, Volume 6: Wine analysis. AUSTRALIA.
48. Liu S. Q., (2002). Malolactic fermentation in wine—beyond deacidification. *Journal Applied Microbiology*, Volume 92, pp. 589–601.
49. Lopes P., Saucier C. D., Teissedre P. L., Glories Y., (2006). Impact of storage position on oxygen ingress through different closures into wine bottles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Volume 54, pp. 6741-6746.
50. Manzanares P., Vallés S., Viana F., (2011). Non-Saccharomyces yeasts in the winemaking Process. *Molecular Wine Microbiology*, pp. 85-110.
51. Marais, J., Van Rooyen, P. C., Plessis C. S., (1979). Objective quality rating of Pinotage wine, Volume 18, pp. 31–39.
52. Mas A., Puig J., Lladó N., Zamora F., (2002). Sealing and storage position effects on wine evolution. *Food Chemistry and Toxicology*, Volume 67, pp. 1374-1378.
53. McRae, J. M., Kennedy, J. A., (2011). Wine and grape tannin interactions with salivary proteins and their impact on astringency: a review of current research. *Molecules*, Volume 16, pp. 2348–2364.
54. Mentana A., Pati S., La Note E., Del Nobile M. A., (2009). Chemical changes in Apulia table wines as affected by plastic packages. *Food Science and Technology*, Volume 42, pp. 1360-1366.

55. Médina, B. (1981) Metaux polluants dans les vins. In: *Actualités Oenologiques et Viticoles* (P. Ribéreau-Gayon and P. Sudraud, eds.), pp. 361–372. Dunod, Paris, FRANCE.
56. Moreira, N., Lopes P., Ferreira H., Cabral M., Guedes de Pinho P., (2016). Influence of packaging and aging on the red wine volatile composition and sensory attributes. *Food Packaging and Self Life*, Volume 8, pp. 14-23.
57. Moreira, N., Lopes P., Ferreira H., Cabral M., Guedes de Pinho P., (2017). Sensory attributes and volatile composition of a dry white wine under packing configurations. *Journal Food Science and Technology*, Volume 55(1), pp. 424-430.
58. Moreno J., Peinado R., (2012). *Enological chemistry*. First edition. Elsevier. USA.
59. OIV (International Organization of Vine and Wine) (2013). *Compendium of international methods of wine and must analysis*, Volume 1 and 2. Edition 2013. Paris, FRANCE.
60. Peynaud, J., Blouin, E. (2006). *Le goût du vin: le grand livre de la dégustation*. Ed. Dunod, PP. 238.
61. Qian M.C., Burbank H.M., Wang Y., (2007). *Preseparation techniques in aroma analysis*. Editors CRC Press, USA.
62. Ramey D. D., Ough C. S., (1980). Volatile ester hydrolysis or formation during storage of model solutions and wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Volume 28(5), pp. 928–934.
63. Rankine, B.C. 1967. Formation of higher alcohols by wine yeasts, and relationship to taste thresholds. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Volume 18, pp. 583-589.
64. Revi, M., Badeka, A., Kontakos, S., Kontominas, M. G., 2014. Effect of packaging material on enological parameters and volatile compounds of dry white wine. *Food Chemistry*, Volume 152, pp. 331-339.
65. Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D., (2006). *Handbook of enology*, Volume 2. The chemistry of wine, stabilization and treatments, second edition, Bordeaux, FRANCE.
66. Robertson G.L., (2010). *Food packaging and self-life - A practical guide*. Editor CRC Press. USA.
67. Robertson G.L., (2013). *Food packaging-Principles and practice*. Editor CRC Press. USA.
68. Robinson A. L., Mueller M., Heymann H., Ebeler S. E., Boss, P. K., Solomon, P. S., Trengove R. D., (2010). Effect of Simulated Shipping Conditions on Sensory Attributes and Volatile Composition of Commercial White and Red Wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, Volume 61, pp. 337–347.
69. Romano P., Suzzi G., (1996). Origin and production of acetoin during wine yeast fermentation. *Applies and Environmental Microbiology*, Volume 62, pp. 309–315.
70. Shimoda M., Matsui T., Osajima Y., (1987). Effects of the number of carbon atoms of flavor compounds on diffusion, permeation and sorption with polyethylene films. *Journal of Japan Society Nutrition and Food Sciences*, Volume 34, pp. 535-539.

71. Siccheri G., (2008). Il libro complete del vino. Editore De Agostini, tredicesima edizione. Novara, ITALIA.
72. Silva M. L., Malcata F. X. (1998). Relationships between storage conditions of grape pomace and volatile composition of spirits obtained there from. *American Journal of Enology and Viticulture*, Volume 59, pp. 56–64.
73. Singh R. K., Singh N., (2005). Quality of packaged foods. Food Science and Technology. Elsevier. USA.
74. Sundell H.A., Holen B., Nicolaysen F., Hilton C., Lokkeberg O., (1992). Bag-in-box packaging for wine: analysis of transport stress in barrier films. *Packaging technology and science*, Volume 5, pp. 321-329.
75. Styger G., Prior B., Bauer F. F., (2011). Wine flavor and aroma. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, Volume 38, pp. 1145–1159.
76. Van Den Dool, H., Kratz, P. D. (1963). A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. *Journal of Chromatography A*, Volume 11, pp. 463–471.
77. Van Willige R.W.G., (2002). Effects absorption on foods and their packaging materials. Wageningen University.
78. Waterhouse A. L., (2002). Wine phenolics. *Annals of the New York Academy of Sciences*. Volume 957, pp. 21–36.
79. Webb M., (1987). Cardboard box quality, finish and glues. In: *Proceedings of the 6th Australian Wine Industry Technical Conference* (T. Lee, ed.), pp. 277–280. Australian Industrial Publishers, Adelaide, AUSTRALIA.
80. Wirth J., Morel-Salmi C., Souquet J. M., Dieval J. B., Aagaard O., Vidal S., et al. (2010). The impact of oxygen exposure before and after bottling on the polyphenolic composition of red wines. *Food Chemistry*, Volume 123, pp. 107-116.
81. Zamora F., (2009). Wine chemistry and biochemistry. Editor Springer. SPAIN.
82. Zoecklein B.W., Fugelsang K.C., Gump B.H., Nury F.S., (1995). Wine analysis and production. Copyright by Chapman & Hall. New York. USA.

ΠΗΓΕΣ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟΥ

1. NIST (National Institute of Standards and Technology), <http://webbook.nist.gov>
2. YMDB (Yeast Metabolome Database), <http://www.ymdb.ca>