



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**Εφαρμογές αέριας και υγρής χρωματογραφίας στην ανάλυση
προϊόντων γάλακτος και ερυθρών οίνων**



Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία στο πλαίσιο του ΠΜΣ Χημείας, του Τμήματος

Χημείας, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, με κατεύθυνση στην Αναλυτική Χημεία,

Χημεία και Τεχνολογία Περιβάλλοντος και Τροφίμων

ΤΟΣΟΥΝΙΔΗΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ

ΧΗΜΙΚΟΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2024

ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗΣ-ΕΞΕΤΑΣΗΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Σήμερα 2 Οκτωβρίου 2024 πραγματοποιήθηκε η παρουσίαση-εξέταση της μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας του μεταπτυχιακού φοιτητή

Αλέξανδρου Τοσουνίδη του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων με τίτλο
«Εφαρμογές αέριας και υγρής χρωματογραφίας στην ανάλυση προϊόντων γάλακτος και ερυθρών οίνων»

« Some applications of gas and liquid chromatography in analysis of dairy products and red wines»

Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε εξ αποστάσεως με χρήση του MS Teams. Ο σύνδεσμος σύνδεσης στη συνεδρία ήταν

[Roussis - Master Theses | Γενικό | Microsoft Teams](#)

Στην αρχή ο Τοσουνίδης παρουσίασε τα κύρια αποτελέσματα της μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας. Στη συνέχεια απάντησε σε ερωτήσεις των μελών της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, και αποσυνδέθηκε από τη συνεδρία.

Ακολούθως τα μέλη της επιτροπής αντάλλαξαν απόψεις, συμφώνησαν ότι η μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία συνιστά πρόοδο στην επιστήμη, και ομόφωνα αποφάσισαν να την εγκρίνουν και τη βαθμολόγησαν με βαθμό Άριστα δέκα.

Ιωάννινα, 2 Οκτωβρίου 2024

Τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής



Ιωάννης Ρούσσης, Ομότιμος Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Επιβλέπων

THEOFYLAKTOS MASOURAS

02/10/2024 13:20

Θεόφιλος Μασούρας, Καθηγητής Τμήματος Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου του ΓΠΑ

STAMATINA KALLITHRAKA
02/10/2024 13:50

Σταματίνα Καλλίθρακα, Καθηγήτρια Τμήματος Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου του ΓΠΑ

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (ΠΜΣ) στη Χημεία, του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, με κατεύθυνση στην «Αναλυτική Χημεία, Χημεία και Τεχνολογία Περιβάλλοντος και Τροφίμων»

Αντικείμενο της μελέτης αποτέλεσαν το τυρί Φέτα και το αγελαδινό στραγγιστό γιαούρτι και οι ερυθροί οίνοι.

Η ανάθεση του θέματος και η επίβλεψη πραγματοποιήθηκε από τον καθηγητή κ. Ρούσση Ιωάννη, τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά για την καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια της διατριβής και, γενικότερα, της μεταπτυχιακής μου εκπαίδευσης.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω, από καρδιάς, τους συναδέλφους μου για την εξαιρετική συνεργασία και στήριξη, καθώς και για τις αξέχαστες στιγμές που περάσαμε.

Τέλος, οφείλω το μεγαλύτερο ευχαριστώ στην οικογένειά μου και στους δικούς μου ανθρώπους, για την εμπιστοσύνη και στήριξή τους σε αυτή μου τη διαδρομή.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τις βιομηχανίες γάλακτος Δωδώνη, ΚΡΙ-ΚΡΙ και Όλυμπος όπως και τα οινοποιεία Κατώγι Αβέρωφ Αβέρωφ, Κτήμα Χατζημιχάλη, Κτήμα Οινοποιείο Γκλίναβος και Οινοποιείο Ζοίνος για την παροχή δειγμάτων.

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

Περίληψη

Στην παρούσα μελέτη έγινε ημιποσοτικός προσδιορισμός πτητικών ενώσεων γαλακτοκομικών προϊόντων και ερυθρών οίνων, με αέρια χρωματογραφία. Επίσης έγινε προσδιορισμός φαινολικών ενώσεων και οργανικών οξέων ερυθρών οίνων με υγρή χρωματογραφία.

Προσδιορίστηκαν πτητικές ενώσεις τυριού Φέτας χρησιμοποιώντας GC x GC ToF MS με SPME. Αναλύθηκαν δείγματα τυριών 3, 17, 60 και 120 ημερών. Τα ώριμα τυριά Φέτα, παρουσίασαν βασικές ενώσεις αρώματος όπως, οξικό οξύ, ακετοΐνη, εξανοϊκό, οκτανοϊκό οξύ και οι αιθυλεστέρες τους και φαινυλαιθυλική αλκοόλη. Επιπλέον, προσδιορίστηκαν ενώσεις που πιθανόν συνεισφέρουν στο άρωμα όπως, 3-μεθυλο-2-βουτενόλη, βινυλεστέρας ν-καπροϊκού οξέος και οκτανοϊκός μεθυλεστέρας. Παρατηρήθηκαν μεταβολές στα επίπεδα των πτητικών ενώσεων κατά την ωρίμανση και διατήρηση του τυριού Φέτα. Από 3 μέχρι 17 ημέρες, η συγκέντρωση των εξανοϊκού, οκτανοϊκού οξυ, ακετοΐνη, φαιναιθυλική αλκοόλη και βουτανοϊκού αιθυλεστέρα αυξήθηκε ενώ, η 1-οκτανόλη και 3-οκτανόλη μειώθηκε, με του οξικού οξέος να είναι σταθερή. Στο διάστημα 17 με 60 ημέρες, το εξανοϊκό οξύ αυξήθηκε, ενώ το οξικό οξύ μειώθηκε, με βουτανοϊκό και οκτανοϊκό οξύ να είναι σταθερά. Κατά τη διατήρηση, 60 με 120 ημέρες, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα με 4, 6, 8, 10 άτομα άνθρακα, φαιναιθυλική αλκοόλη, ακετοΐνη αυξήθηκαν ενώ, το οξικό οξύ μειώθηκε και ο οκτανοϊκός αιθυλεστέρας παρέμεινε σταθερός.

Προσδιορίστηκαν πτητικές ενώσεις αγελαδινών στραγγιστών γιαουρτιών χρησιμοποιώντας GC x GC ToF MS με SPME. Τα γιαούρτια ήταν διαφορετικής γεωγραφικής προέλευσης (Ηπειρος, Μακεδονία, Θεσσαλία) και διαφορετικού επιπέδου λίπος. Παρατηρήθηκε υψηλότερη συγκέντρωση βουτανοϊκού οξέος, ακετοΐνης, ακεταλδεΐδης, ακετόνης και προπανοϊκού οξέος στα γιαούρτια με υψηλότερο επίπεδο λίπους. Αντίθετα, η συγκέντρωση της ισοπροπυλικής αλκοόλης, του αιθενυλεστέρα οξικού οξέος και της 4-μεθυλ-6-επτεν-3-όλης, παρατηρήθηκε υψηλότερη σε αυτά με χαμηλότερο επίπεδο λίπους. Τα γιαούρτια, είχαν διαφορετικά επίπεδα τερπενικών ενώσεων, α-πινένιο, ο-κυμένιο, π-κυμένιο και π-κρεσόλη.

Προσδιορίστηκαν πτητικές ενώσεις ερυθρών οίνων Cabernet Sauvignon και Βλάχικο χρησιμοποιώντας GC/MS και GC x GC ToF MS με SPME. Επίσης, προσδιορίστηκαν φαινολικές ενώσεις και οργανικά οξέα με HPLC-DAD. Αναλύθηκαν οίνοι Cabernet Sauvignon από δυο διαφορετικά οινοποιεία διαφορετικών περιοχών της χώρας. Αναλύθηκαν οίνοι Βλάχικο από δυο διαφορετικά οινοποιεία της ίδιας περιοχής. Οι ερυθροί οίνοι ήταν, από δυο διαφορετικές εσοδείες. Οι οίνοι Cabernet Sauvignon από διαφορετικό οινοποιείο/περιοχή όπως και από διαφορετικές εσοδείες δεν παρουσίασαν διαφορές στο προφίλ των πτητικών ενώσεων, των φαινολικών ενώσεων και των οργανικών οξέων. Παρόμοια, οι οίνοι Βλάχικο από διαφορετικά οινοποιεία και από διαφορετικές εσοδείες δεν παρουσίασαν διαφορές στο προφίλ των πτητικών ενώσεων, των φαινολικών ενώσεων και των οργανικών οξέων. Οι οίνοι παρουσίασαν διάφορες πτητικές ενώσεις που παρατηρούνται στα ερυθρά κρασιά όπως, φαιναιθυλική, βενζυλική αλκοόλη, 3-μεθυλ-βουτυλεστέρας, εξανοϊκό, οκτανοϊκό οξύ και οι αιθυλεστέρας τους. Υπήρξαν διαφοροποιήσεις μεταξύ των Cabernet Sauvignon και Βλάχικο. Οι οίνοι Cabernet Sauvignon παρουσίασαν ενώσεις όπως, 2-μέθυλ-βουτανοϊκός αιθυλεστέρας, 3-μεθυλ-βουτανοϊκό οξύ, βενζυλική αλκοόλη και ν-εξαδεκανοϊκό οξύ που δεν παρατηρήθηκαν σε Βλάχικο. Οι οίνοι Βλάχικο παρουσίασαν ενώσεις όπως, ακεταλδεΐδη, 2-αίθυλ-1-εξανόλη, εξαδεκανοϊκός αιθυλεστέρας και δωδεκανοϊκό οξύ που δεν παρατηρήθηκαν σε Cabernet Sauvignon. Υπήρξε συμφωνία στα αποτελέσματα των μεθόδων. Επιπλέον, προσδιορίστηκαν πολλές περισσότερες ενώσεις με την δισδιάστατη χρωματογραφία, 4 φορές περισσότερες.

Οι οίνοι Cabernet Sauvignon και Βλάχικο παρουσίασαν φαινολικές ενώσεις που είναι γνωστό ότι υπάρχουν σε ερυθρούς οίνους όπως, γαλλικό, καφεϊκό οξύ, κερκετίνη μυρκετίνη, (+)-κατεχίνη, μαλβιδίνη. Αρκετές φαινολικές ενώσεις παρουσιάζονται σε υψηλότερα επίπεδα σε Cabernet Sauvignon σε σχέση με το Βλάχικο και η καμπερόλη προσδιορίστηκε μόνο σε Cabernet Sauvignon.

Πίνακας περιεχομένων

Θεωρητικό μέρος	9
1. Προϊόντα γάλακτος	9
1.1. Τυρί Φέτα	10
1.1.1. Παρασκευή Φέτας.....	12
1.1.2. Σύσταση Φέτας.....	12
1.1.3. Πτητικές ενώσεις Φέτας	13
1.2 Στραγγιστό γιαούρτι.....	17
1.2.1 Παρασκευή γιαουρτιού.....	17
1.2.2. Σύσταση γιαουρτιού.....	18
1.2.3. Πτητικές ενώσεις γιαουρτιού.....	18
2. Οίνοι	26
2.1. Ερυθροί οίνοι	26
2.1.1. Παρασκευή ερυθρών οίνων.....	27
2.1.2. Σύσταση ερυθρών οίνων.....	27
2.1.2.1. Πτητικές ενώσεις.....	28
2.1.2.2. Φαινολικές ενώσεις.....	38
2.1.3.1. Cabernet Sauvignon.....	49
2.1.3.2. Βλάχικο	50
3. Μέθοδοι ανάλυσης αέρια και υγρή χρωματογραφία	50
3.1. Προσδιορισμός πτητικών ενώσεων προϊόντων γάλακτος και οίνων με αέρια χρωματογραφία.....	53
3.2. Προσδιορισμός φαινολικών ενώσεων οίνων με υγρή χρωματογραφία	55
4. Σκοπός	56
Πειραματικό μέρος	57
1. Δείγματα	57
1.1 Τυρί Φέτα	57
1.2 Στραγγιστά γιαούρτια.....	57
1.3 Οίνοι.....	57

2. Όργανα, συσκευές και αντιδραστήρια.....	58
2.1 Τυρί Φέτα	58
2.1.1 Όργανα και συσκευές.....	58
2.1.2 Αντιδραστήρια.....	58
2.2 Στραγγιστό γιαούρτι.....	58
2.2.1 Όργανα και συσκευές.....	58
2.2.2 Αντιδραστήρια.....	58
3. Οίνος.....	58
3.1 Πτητικές ενώσεις	58
3.1.1 Όργανα και συσκευές.....	58
3.1.2 Αντιδραστήρια.....	59
3.2 Φαινολικές ενώσεις.....	59
3.2.1 Όργανα και συσκευές.....	59
3.2.2 Αντιδραστήρια.....	59
4. Μέθοδοι ανάλυσης.....	60
4.1 Τυρί Φέτα	60
4.2 Στραγγιστό γιαούρτι.....	61
4.3 Οίνος.....	62
4.3.1 Πτητικές ενώσεις.....	62
4.3.2 Φαινολικές ενώσεις.....	63
5. Στατιστική ανάλυση	65
5.1 Τυρί Φέτα	65
5.2 Στραγγιστό γιαούρτι.....	65
5.3 Οίνος.....	66
Αποτελέσματα και Συζήτηση	67
1. Προϊόντα γάλακτος.....	67
1.1 Τυρί Φέτα.....	67
1.2 Στραγγιστό γιαούρτι	97
2. Πτητικές ενώσεις σε οίνο	114

2.1 Ανάλυση με HS-SPME GC/MS.	114
2.1.1 Ποικιλία: Cabernet Sauvignon.....	114
2.1.2 Ποικιλία: Βλάχικο.....	117
2.1.3 Ποικιλίες: Cabernet Sauvignon και Βλάχικο.....	120
2.2 Ανάλυση με HS-SPME GC x GC ToF MS.....	126
2.2.1 Αλκοόλες.....	128
2.2.2 Εστέρες.....	131
2.2.3 Αλδεΐδες – Κετόνες.....	135
2.2.4 Πτητικά Οξέα.....	138
2.2.5 Τερπένια.....	140
2.2.6 Ενώσεις Θείου.....	142
2.2.7 Άλλες Ενώσεις.....	143
2.3 Σύγκριση των τεχνικών GC MS vs GC x GC ToF MS.....	145
3. Φαινολικές ενώσεις σε οίνο.....	149
Βιβλιογραφία.....	157
Παράρτημα.....	170

Θεωρητικό μέρος

1. Προϊόντα γάλακτος

Τα γαλακτοκομικά προϊόντα όπως η φέτα και το στραγγιστό γιαούρτι είναι απαραίτητα συστατικά πολλών παραδοσιακών διατροφών, προσφέροντας τόσο θρεπτική αξία όσο και γαστρονομική ευελιξία. Το τυρί φέτα, βασικό στοιχείο της μεσογειακής κουζίνας, είναι γνωστό για την πικάντικη γεύση και την εύθρυπτη υφή του, που προέρχεται από τη μοναδική διαδικασία παλαίωσης και άλμης. Αυτό το τυρί, που παρασκευάζεται κυρίως από πρόβειο γάλα, που περιστασιακά αναμιγνύεται με κατσικίσιο γάλα, είναι πλούσιο σε ασβέστιο και πρωτεΐνη, καθιστώντας το μια πολύτιμη προσθήκη σε μια ισορροπημένη διατροφή. Η φέτα είναι ιδιαίτερα σεβαστή για την περιεκτικότητά της σε προβιοτικά, τα οποία υποστηρίζουν την υγεία του εντέρου προάγοντας την υγιή ισορροπία των βακτηρίων στο πεπτικό σύστημα. Οι παραδοσιακές μέθοδοι παραγωγής φέτας, που περιλαμβάνουν πήξη γάλακτος με πυτιά και παλαίωση του τυριού σε άλμη για αρκετές εβδομάδες, έχουν περάσει από γενιά σε γενιά, διατηρώντας την αυθεντική γεύση και τα θρεπτικά του οφέλη. (Papademas & Bintsis, 2010).

Ομοίως, το στραγγιστό γιαούρτι, που συχνά αναφέρεται ως ελληνικό γιαούρτι, είναι ένα γαλακτοκομικό προϊόν που έχει κερδίσει ευρεία δημοτικότητα λόγω της παχύρρευστης συνοχής και της υψηλής περιεκτικότητάς του σε πρωτεΐνες. Η διαδικασία του στραγγίσματος αφαιρεί μεγάλο μέρος του ορού γάλακτος, με αποτέλεσμα ένα πιο πυκνό προϊόν που είναι χαμηλότερο σε λακτόζη και υψηλότερο σε πρωτεΐνη σε σύγκριση με το κανονικό γιαούρτι. Αυτό κάνει το στραγγιστό γιαούρτι μια εξαιρετική επιλογή για όσους έχουν δυσανεξία στη λακτόζη ή θέλουν να αυξήσουν την πρόσληψη πρωτεΐνης. Επιπλέον, όπως η φέτα, το στραγγιστό γιαούρτι είναι πλούσιο σε προβιοτικά, συμβάλλοντας στη βελτίωση της πέψης και στη γενική υγεία του εντέρου. Η ευελιξία του στην κουζίνα του επιτρέπει να χρησιμοποιείται τόσο σε αλμυρά όσο και σε γλυκά πιάτα, από ντιπ και σάλτσες μέχρι επιδόρπια, καθιστώντας το βασικό σε διάφορες παγκόσμιες κουζίνες. Η παραγωγή στραγγιστού γιαουρτιού, με τις ρίζες της στις αρχαίες γαστρονομικές παραδόσεις, συνεχίζει να φημίζεται για τα οφέλη για την υγεία και τη μαγειρική του ευελιξία. (Tsourounis et al., 2016).

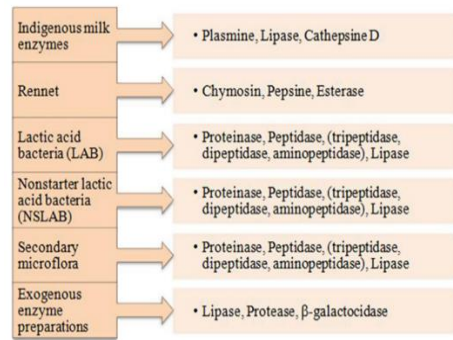
1.1. Τυρί Φέτα

Οι χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, καθώς και οι χώρες γύρω από τη Μεσόγειο Θάλασσα, είναι οι μεγαλύτεροι παραγωγοί τυριών από πρόβειο γάλα παγκοσμίως. Η φέτα εγκρίθηκε ως προϊόν ΠΟΠ το 2008. Στο πλαίσιο αυτού του καθεστώτος, η φέτα έχει αυστηρές προδιαγραφές προϊόντος όσον αφορά την ειδική σύνθεση και την ειδική παραδοσιακή μέθοδο παραγωγής εντός σαφώς περιορισμένων περιοχών παραγωγής, κριτήρια που παρέχουν ουσιαστική προστιθέμενη αξία στο προϊόν (Κανονισμός 1151, 2012). (Gatzias et al., 2020)

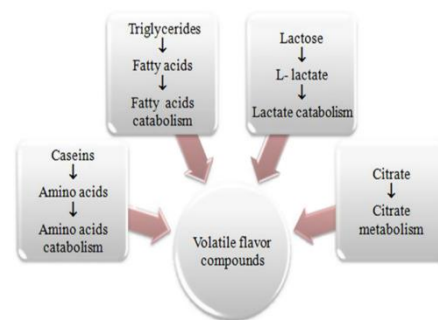
Η μικροβιολογία της φέτας και των συναφών λευκών τυριών είναι καλά τεκμηριωμένη και, συνήθως κατά το στάδιο της προ-ωρίμανσης της φέτας, ο πληθυσμός των γαλακτικών βακτηρίων (LAB) αυξάνεται σημαντικά, ενώ το pH μειώνεται ως αποτέλεσμα της παραγωγής οξέος. Στη συνέχεια, ο αριθμός των μικροβίων τείνει να σταθεροποιείται για την υπόλοιπη περίοδο ωρίμανσης, 60 ημέρες στους 5 - 7 °C. Εάν χρησιμοποιούνται, οι μεσόφιλες καλλιέργειες εκκίνησης τείνουν να πεθαίνουν νωρίς κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης, καθώς η υψηλή περιεκτικότητα σε αλάτι (60-80 g/l NaCl) και το χαμηλό pH (pH <5,0) της άλμης τείνουν να είναι ιδιαίτερα επιλεκτικές. Κατά

συνέπεια, οι τυπικές άλμες φέτας αποικίζονται από γαλακτοβάκιλλους, όπως *Lactobacillus paracasei* subsp. *paracasei* ή *Lactobacillus plantarum* και ζύμες, όπως *Debaryomyces hansenii* και *Yarrowia lipolytica*. (Bintsis & Robinson, 2004)

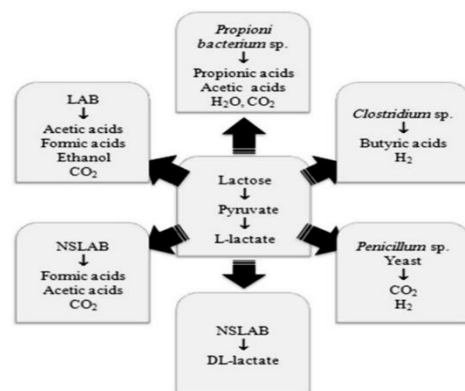
Η γεύση του τυριού είναι κυρίως αποτέλεσμα της ενζυμικής δραστηριότητας. Οι πηγές των ενζύμων που εμπλέκονται στην ωρίμανση του τυριού είναι διάφορες και δίνονται



Εικόνα 1. Οι πηγές των ενζύμων που συμμετέχουν στην ωρίμανση του τυριού.

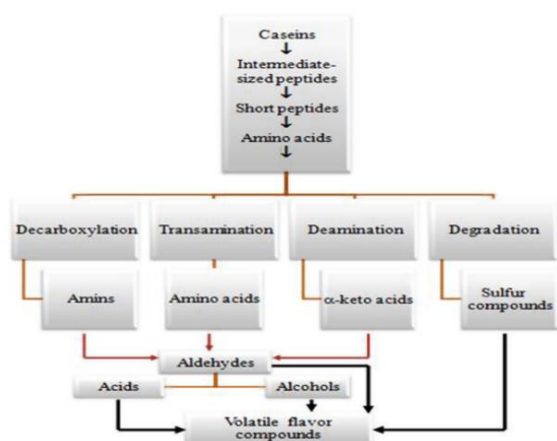


Εικόνα 2. Οι πηγές που συμβάλλουν στο σχηματισμό πτητικών ενώσεων.

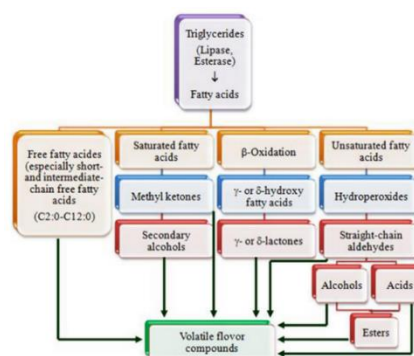


Εικόνα 3. Οι ομάδες μικροοργανισμών που εμπλέκονται στον μεταβολισμό των l-γαλακτικών. Lab, βακτήρια γαλακτικού οξέος- nslab, βακτήρια γαλακτικού οξέος που δεν έχουν ξεκινήσει.

στην Εικόνα 1. Τα ένζυμα από διάφορες πηγές αποδομούν τα μακροθρεπτικά συστατικά σε αμινοξέα, λιπαρά οξέα και γαλακτικό οξύ, τα οποία αποτελούν κύριες πρόδρομες ουσίες των πτητικών ενώσεων. Ο καταβολισμός των ελεύθερων αμινοξέων, των ελεύθερων λιπαρών οξέων και του γαλακτικού οξέος και ο μεταβολισμός των κιτρικών παράγουν πτητικές αρωματικές ενώσεις που συμβάλλουν στη γεύση του τυριού Εικόνα 2. Ο πλήρης και γρήγορος μεταβολισμός της λακτόζης στο τυρόπηγμα είναι απαραίτητος για την παραγωγή καλής ποιότητας τυριού. Επίσης, η παραγωγή γαλακτικού οξέος είναι απαραίτητη για τη συνεπή ωρίμανση. Κατά την παρασκευή του τυριού, η λακτόζη μετατρέπεται κυρίως σε L-γαλακτικό οξύ από τα βακτήρια εκκίνησης. Το L-γαλακτικό μεταβολίζεται σε διάφορα προϊόντα από τους μικροοργανισμούς στο τυρί, Εικόνα 3. Η πρωτεόλυση είναι ένα σημαντικό βιοχημικό γεγονός που λαμβάνει χώρα κατά την ωρίμανση του τυριού, το οποίο επηρεάζει τη γεύση και το άρωμα του τυριού. Τα πρωτεολυτικά ένζυμα από διάφορες πηγές (γαλακτικά βακτήρια, δευτερογενείς εκκινητές, μη εκκινητές γαλακτικών βακτηρίων, γάλα και πτητικά) παίζουν σημαντικό ρόλο στην αποικοδόμηση της καζεΐνης σε πεπτίδια και ελεύθερα αμινοξέα. Ο καταβολισμός των ελεύθερων αμινοξέων, Εικόνα 4, μπορεί να δώσει πτητικές αρωματικές ενώσεις, όπως αλδεϋδες, οξέα, αλκοόλες, θειούχες ενώσεις και εστέρες. Η ενζυματική υδρόλυση των τριγλυκεριδίων σε ελεύθερα λιπαρά οξέα είναι μια άλλη βιοχημική αντίδραση κατά την ωρίμανση των τυριών, η οποία παράγει σημαντικές πρόδρομες ουσίες για το σχηματισμό διαφόρων πτητικών ενώσεων, Εικόνα 5. (Andić et al., 2015; Califano & Bevilacqua, 2000; Collins et al., 2003; Hemme et al., 1981; Irigoyen et al., 2007; McSweeney & Sousa, 2000)



Εικόνα 4. Ο σχηματισμός πτητικών ενώσεων από την πρωτεόλυση και τον καταβολισμό των αμινοξέων.



Εικόνα 5. Ο σχηματισμός πτητικών ενώσεων από την υδρόλυση και τον καταβολισμό των ελεύθερων λιπαρών οξέων.

1.1.1. Παρασκευή Φέτας

Η παρασκευή του τυριού φέτας περιλαμβάνει μια σχολαστική διαδικασία που ξεκινά με την επιλογή του πρόβειου γάλακτος, το οποίο μερικές φορές συνδυάζεται με κατσικίσιο γάλα για πρόσθετη γεύση. Το γάλα αρχικά παστεριώνεται και μετά ψύχεται πριν την προσθήκη πυτιάς, ενός ενζύμου που βοηθά στην πήξη του γάλακτος, σχηματίζοντας τυρόπηγμα. Μόλις σχηματιστούν το τυρόπηγμα, κόβονται σε μικρά κομμάτια για να απελευθερωθεί ο ορός γάλακτος, ο οποίος στη συνέχεια στραγγίζεται. Το τυρόπηγμα μεταφέρεται σε καλούπια, όπου πιέζονται και αφήνονται να σφίξουν. Στη συνέχεια, το τυρί κόβεται σε φέτες και τοποθετείται σε διάλυμα άλμης, όπου ωριμάζει για αρκετές εβδομάδες. Αυτή η διαδικασία άλμης είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη της χαρακτηριστικής πικάντικης γεύσης και της εύθρυπτης υφής της φέτας. Καθ' όλη τη διάρκεια της παρασκευής του, το τυρί φέτα παρακολουθείται προσεκτικά για να διασφαλιστεί ότι διατηρεί τα πρότυπα υψηλής ποιότητας που παραδοσιακά συνδέονται με αυτό το εμβληματικό μεσογειακό τυρί (Papademas & Bintsis, 2010).

1.1.2. Σύσταση Φέτας

Το τυρί φέτα αποτελείται κυρίως από πρόβειο γάλα, που συχνά αναμιγνύεται με έως και 30% κατσικίσιο γάλα, το οποίο συμβάλλει στη χαρακτηριστική γεύση και υφή του. Η υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά του πρόβειου γάλακτος, συνήθως γύρω στο 6-7%, δίνει στη φέτα την πλούσια, κρεμώδη υφή της, ενώ η προσθήκη κατσικίσιου γάλακτος προσθέτει μια ελαφρώς πικάντικη και πιο έντονη γεύση. Η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη στη φέτα είναι σημαντική, με περίπου της σύνθεσής της να είναι πρωτεΐνη, γεγονός που την καθιστά καλή πηγή αυτού του βασικού θρεπτικού συστατικού. Επιπλέον, το τυρί φέτα είναι πλούσιο σε ασβέστιο και περιέχει ευεργετικά προβιοτικά, τα οποία αναπτύσσονται κατά τη διαδικασία ζύμωσης και γήρανσης στην άλμη. Η περιεκτικότητα σε αλάτι, αποτέλεσμα της διαδικασίας άλμης, είναι επίσης ένα αξιοσημείωτο συστατικό, που συμβάλλει τόσο στη γεύση όσο και στη διατήρηση του τυριού. Αυτά τα θρεπτικά στοιχεία καθιστούν τη φέτα όχι μόνο μια γευστική προσθήκη σε πολλά πιάτα αλλά και ένα πολύτιμο συστατικό μιας ισορροπημένης διατροφής. (Anifantakis, 1991).

1.1.3. Πτητικές ενώσεις Φέτας

Διαφορετικοί τύποι πτητικών ενώσεων σε δείγματα τυριού φέτα μπορούν να εντοπιστούν σύμφωνα με την ανάλυση HS SPME GC x GC ToF MS. Οι πτητικές ενώσεις ταυτοποιήθηκαν και ταξινομήθηκαν στις ακόλουθες χημικές ομάδες: Οξέα, Κετόνες, Αλκοόλες, Αλδεΐδες, Εστέρες, υδρογονάνθρακες, τερπενοειδή και ενώσεις θείου. Οι πιο άφθονες ομάδες στα δείγματα τυριού ήταν τα Οξέα, οι Κετόνες, οι Αλκοόλες, οι Αλδεΐδες και οι Εστέρες. (Bozoudi et al., 2018; Gatzias et al., 2020; Kondyli et al., 2012; Λύγγα Σ. Μ., 2019)

Ελεύθερα λιπαρά οξέα

Γενικά, τα FFA μικρής και μεσαίας αλυσίδας συμβάλλουν στη γεύση φόντου πολλών ποικιλιών τυριού λόγω των χαμηλών ορίων αντίληψης και των χαρακτηριστικών γευστικών τους νότες. Για παράδειγμα, το βουτανοϊκό οξύ θεωρείται ότι έχει τάγγες, τυρώδεις, σάπιες γεύσεις, το εξανοϊκό οξύ μια πικάντικη, μπλε τυρί, νότα γεύσης σαν κατσικά, το οκτανοϊκό με κηρώδη, σαπουνάδα, κατσικίσια, ιδρωμένη οσμή και το δεκανοϊκό μια ταγγισμένη γεύση. Το οξικό οξύ προέρχεται νωρίς κατά την ωρίμανση από τον καταβολισμό της λακτόζης και των κιτρικών. Γενικά, λιπαρά οξέα που έχουν μεταξύ 4 και 20 άτομα άνθρακα σχηματίζονται κυρίως μέσω λιπόλυσης. Τα βραχύτερα λιπαρά οξέα μπορεί να προέρχονται από την αποικοδόμηση της λακτόζης και των αμινοξέων, καθώς και από την οξειδωση κετονών, εστέρων και αλδεϊδών. Τα λιπαρά οξέα διακλαδισμένης αλυσίδας είναι χαρακτηριστικές ενώσεις επίδρασης των κατσικίσια και πρόβειων τυριών. Το 2-μεθυλο-βουτανοϊκό οξύ προέρχεται από τη λευκίνη. Τα λιπαρά οξέα δεν είναι μόνο σημαντικές αρωματικές ενώσεις των τυριών, αλλά χρησιμεύουν επίσης ως πρόδρομες ενώσεις αλκοολών, εστέρων, μεθυλοκετονών και λακτόνων. (Bozoudi et al., 2018; Gatzias et al., 2020; Kondyli et al., 2012)

Κετόνες

Οι κετόνες που ανιχνεύονται σε μη ώριμα τυριά όπως η φέτα μπορεί να παράγονται από την ενζυμική αποκαρβοξυλίωση των λιπαρών οξέων, από το ενζυμικά συστήματα των LAB, και όταν οι ενώσεις αυτές παρατηρούνται σε υψηλές συγκεντρώσεις, η βακτηριακή μόλυνση υπονοείται. Γενικά, είναι μάλλον δύσκολο να προσδιοριστεί η προέλευση των κετονών στο τυρί. Ορισμένες κετόνες έχει αναφερθεί ότι προέρχονται από ζωοτροφές (κατά το κόψιμο του χόρτου ή κατά την ξήρανση), ενώ άλλες όπως οι

μεθυλοκετόνες φαίνεται να σχηματίζονται κατά την ωρίμανση του τυριού από τη μεταβολική δραστηριότητα της κυρίαρχης μικροχλωρίδας. Οι κύριες κετόνες που μπορεί να βρεθούν στα τυριά είναι, η ακετοΐνη, η ακετόνη, η 2-πεντανόνη, η 2-βουτανόνη, η 2 επτανόνη, η 2 νονανόνη κ.α. (Bozoudi et al., 2018; Gatzias et al., 2020; Kondyli et al., 2012)

Αλκοόλες

Οι αλκοόλες αποτελούν, ποσοτικά, τη τρίτη ομάδα ενώσεων που προσδιορίστηκαν στο πτητικό κλάσμα των τυριών Φέτας. Η αιθανόλη ήταν η κύρια αλκοόλη, μπορεί να σχηματιστεί από διάφορες οδούς, όπως η ζύμωση της λακτόζης από ομοζυμωτικούς και ετεροζυμωτικούς LAB, καθώς και από εντερόκοκκους που παράγουν μυρμηκικό οξύ, οξικό οξύ και αιθανόλη, οι οποίοι είναι άφθονοι στο τυρί Φέτα, από το μεταβολισμό των αμινοξέων και την αναγωγή της ακεταλδεΐδης. Οι πρωτογενείς αλκοόλες (πενταν-1-όλη, εξαν-1-όλη και προπαν-1-όλη) παράγονται κυρίως με την αναγωγή των αντίστοιχων αλδεϋδών τους, ακολουθώντας μια οδό αναγωγής που περιλαμβάνει αλκοολική αφυδρογονάση. Οι δευτερογενείς αλκοόλες σχηματίζονται με ενζυμική αναγωγή των αντίστοιχων μεθυλκετονών, οι οποίες προέρχονται από β-οξείδωση λιπαρών οξέων ή από β-κετοξέα. Η αλκοόλη διακλαδισμένης αλυσίδας όπως η 3-μεθυλβουτανόλη δίνει μια αλκοολική και λουλουδάτη νότα στα τυριά και προέρχεται από λευκίνη μέσω αποικοδόμησης Strecker. Επίσης χαρακτηρίστηκε ως δευτερεύουσα οσμή της μοτσαρέλας βοοειδών και προσδίδει ένα ευχάριστο άρωμα φρέσκου τυριού, 3-υδροξυβουταν-2-όνης, Βουταν-2,3-όλη και Βουταν-2-όλη. Από τα βακτήρια εκκίνησης, τους "άγριους" γαλακτοκόκκους που κυριαρχούν στην πρώιμη μικροβιακή χλωρίδα της παραδοσιακής φέτας και την περαιτέρω αναγωγή σε βουταν-2-όλη που αποδίδεται σε τυχαία βακτήρια. Φαινυλαιθυλική αλκοόλη, είναι από τις πιο αρωματικές αλκοόλες, προσδίδοντας μια ευχάριστη "λουλουδένια" οσμή στα προϊόντα αυτά. (Bozoudi et al., 2018; Gatzias et al., 2020; Kondyli et al., 2012)

Αλδεΐδες

Οι αλδεΐδες αποτελούν, ποσοτικά, την τέταρτη ομάδα ενώσεων που προσδιορίστηκαν στο πτητικό κλάσμα των τυριών Φέτας. Οι αλδεΐδες μπορούν να σχηματιστούν ενζυμικά ή μη και παρά τις χαμηλές τους ποσότητες που υπάρχουν σε δείγματα τυριού φέτα, έχουν σημαντικό αντίκτυπο στη γεύση του τυριού λόγω των χαμηλών ορίων αντίληψής τους. Αλδεΐδες ευθείας αλυσίδας όπως όπως εξανάλη, επτανάλη, οκτανάλη

και εννεανάλη μπορούν να σχηματιστούν μέσω β -οξειδωση (ελαφριά οξειδωση) των ακόρεστων λιπαρών οξέων και είναι κοινά στα τυριά, δίνοντας αρώματα πράσινου χόρτου και ποωδών. Οι αλδεΐδες είναι παροδικές ενώσεις στο τυρί και ανάγονται γρήγορα σε πρωτογενείς αλκοόλες ή ακόμη και οξειδώνονται στα αντίστοιχα οξέα. Η εννεανάλη θα μπορούσε επίσης να είναι προϊόν των μεταβολικών δραστηριοτήτων της πρώιμης μικροχλωρίδας του τυριού φέτα, καθώς ορισμένα στελέχη γαλακτικών βακτηρίων μπορούν να παράγουν αλδεΐδες ευθείας αλυσίδας στο γάλα και το τυρί. Η βενζαλδεΐδη, μια αρωματική αλδεΐδη που πάνω από το επίπεδο κατωφλίου της συνεισφέρει νότες πικραμύγδαλου στο τυρί, μπορεί να παραχθεί με α-οξειδωση της φαινυλακεταλδεΐδης που προέρχεται από τη φαινυλαλανίνη μέσω της αντίδρασης Strecker. Η αλδεΐδη διακλαδισμένης αλυσίδας, 3-μεθυλοβουτανάλη, ως βασική γευστική ένωση, σχετίζεται με πολλές ποικιλίες σκληρών και ημίσκληρων τυριών και θεωρείται ως μια ισχυρή αρωματική ένωση στα μαλακά τυριά. Αυτή η γευστική ένωση προέρχεται από τον καταβολισμό λευκίνης είτε από την άμεση οδό είτε από την έμμεση οδό, είτε και από τα δύο, ανάλογα με τη λειτουργικότητα αυτών των οδών σε μικροοργανισμούς που σχετίζονται με το τυρί. (Bozoudi et al., 2018; Gatzias et al., 2020; Kondyli et al., 2012)

Εστέρες

Οι εστέρες ήταν ποσοτικά η τρίτη κύρια ομάδα ενώσεων μετά τα FFA και τις αλκοόλες. Οι εστέρες μπορούν να παραχθούν είτε ενζυμικά είτε χημικά μέσω της αντίδρασης λιπαρών οξέων βραχείας έως μέσης αλυσίδας με πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αλκοόλες που προέρχονται τόσο από ζύμωση λακτόζης όσο και από καταβολισμό αμινοξέων και επίσης με μετεστεροποίηση μερικών γλυκεριδίων σε αιθανόλη. Οι περισσότεροι από τους προσδιορισθέντες εστέρες έχουν χαμηλά όρια αντίληψης, ανθικές και φρουτώδεις νότες και πιθανώς συνέβαλαν στην ισορροπία της γεύσης του τυριού ελαχιστοποιώντας την οξύτητα που προσδίδουν τα οξέα. Η τεχνολογία τυροκόμησης φαίνεται να επηρεάζει την παραγωγή εστέρων, η οποία με τη σειρά της επηρεάζει τη σύνθεση του μικροβιόκοσμου και, ως εκ τούτου, τις μεταβολικές δράσεις που ενδέχεται να λαμβάνουν χώρα σε ένα συγκεκριμένο τυρί. (Bozoudi et al., 2018; Gatzias et al., 2020; Kondyli et al., 2012)

Τερπενικές ενώσεις

Τα τερπένια στο τυρί ανήκουν δυνητικά σε ενώσεις που προέρχονται από ζωοτροφές και γενικά από τη διατροφή του ζώου. Τα κοινά τερπένια στα ώριμα τυριά μπορεί να είναι: α-πινένιο, Καμφένιο, dl-λιμονένιο, 2-βπινένιο, Τρικυκλένιο, Καμφορά, οξικό ισοβορνύλιο, L-μενθόλη, L-μενθόνη και β-μυρκένιο. Ενώ το α-πινένιο, το καμφένιο και το λιμονένιο ήταν τα πιο άφθονα τερπένια, κυρίως το πρώτο, στη πραγματικότητα, οι ενώσεις αυτές είναι οι κοινές τερπενοειδείς ουσίες που βρίσκονται στο πτητικό κλάσμα πολλών τυριών. Επίσης, οι LAB είναι σε θέση να τροποποιούν και να βιοσυνθέτουν τερπενοειδή και η παρουσία τους στο τυρί θα μπορούσε να οφείλεται όχι μόνο στην τροφή των ζώων, αλλά και σε βιομετατροπές και βιοσυνθετικές δραστηριότητες των LAB. (Bozoudi et al., 2018; Gatzias et al., 2020)

Διάφορες ενώσεις

Οι λακτόνες είναι κυκλικοί εστέρες που σχηματίζονται με ενδομοριακή εστεροποίηση υδροξυοξέων και συμβάλλουν στη γεύση του τυριού δίνοντας φρουτώδεις και γλυκές κρεμώδεις νότες που έχουν υποστεί ζύμωση. (Kondyli et al., 2012)

Οι γραμμικοί υδρογονάνθρακες στα τυριά, πιθανώς παρήχθησαν κατά την ωρίμανση λόγω της αυτοοξειδωσης των λιπιδίων. (Kondyli et al., 2012)

Οι ενώσεις θείου ήταν η μικρότερη ομάδα πτητικών, που αποτελούνταν από διμεθυλοσουλφίδιο. Το διμεθυλοσουλφίδιο μπορεί να βρεθεί σε πολλά τυριά, καθώς υπάρχει φυσικά σε υψηλές ποσότητες στο νωπό γάλα. (Gatzias et al., 2020)

Επιδράσεις των συνθηκών ωρίμανσης και αποθήκευσης.

Η ωρίμανση πραγματοποιείται αποκλειστικά από τον αυτόχθονα βακτηριακό πληθυσμό που υπάρχει στο γάλα και στο γαλακτοκομικό περιβάλλον στην περίπτωση των τυριών από νωπό γάλα, ενώ στα τυριά από παστεριωμένο γάλα πραγματοποιείται από τους μικροοργανισμούς εκκίνησης και τη δευτερογενή μικροχλωρίδα. Οι μικροοργανισμοί, συμπεριλαμβανομένων των βακτηρίων, των ζυμών και των μούχλας, είναι παρόντες στο τυρί καθ' όλη τη διάρκεια της ωρίμανσης και συμβάλλουν στη διαδικασία ωρίμανσης είτε άμεσα μέσω του μεταβολισμού τους δραστηριότητα ή έμμεσα μέσω της απελευθέρωσης ενζύμων από αυτολύσεως στη μήτρα του τυριού. (Andiç et al., 2015)

1.2 Στραγγιστό γιαούρτι

Το γιαούρτι ορίζεται ως το προϊόν του γάλακτος που έχει υποστεί ζύμωση από *L. Bulgaricus* και *Streptococcus thermophilus*. Το γιαούρτι ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά στη Μέση Ανατολή και αποτελεί μέρος της ανθρώπινης διατροφής για χιλιάδες χρόνια. Ωστόσο, μόλις τον εικοστό αιώνα οι επιστήμονες άρχισαν να παρέχουν επιστημονικές αποδείξεις για τα οφέλη για την υγεία που συνδέονται με την κατανάλωση γιαουρτιού. Το 1905, ένας Βούλγαρος επιστήμονας, ο Στάμεν Γκριγκόροφ, ήταν ο πρώτος που έκανε αναφορά *Bacillus bulgaricus* (τώρα *L. bulgaricus*), ένα βακτηριακό στέλεχος γαλακτικού οξέος που βρίσκεται στο βουλγαρικό γιαούρτι. Στη συνέχεια, το 1908, ο Ρώσος επιστήμονας Elie Metchnikoff διατύπωσε τη θεωρία ότι η υγεία του ατόμου θα μπορούσε να βελτιωθεί και η γήρανση καθυστέρησε με τον αποικισμό του εντέρου με τα φιλικά προς τον ξενιστή βακτήρια που βρίσκονται στο γιαούρτι. Η δημοτικότητα του γιαουρτιού αποδίδεται στα διάφορα οφέλη του για την υγεία καθώς και στις γεύσεις και τα αισθητηριακά χαρακτηριστικά του. (Oyeniran et al., 2020)

1.2.1 Παρασκευή γιαουρτιού

Η παρασκευή του στραγγιστού γιαουρτιού, γνωστό και ως ελληνικό γιαούρτι, ξεκινά με τη ζύμωση γάλακτος, συνήθως από αγελάδες, αν και μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα είδη γάλακτος. Το γάλα αρχικά θερμαίνεται για την εξάλειψη τυχόν επιβλαβών βακτηρίων και στη συνέχεια ψύχεται σε θερμοοίνοσα που επιτρέπει την εισαγωγή βακτηριακών καλλιέργειών, συνήθως *Lactobacillus bulgaricus* και *Streptococcus thermophilus*. Αυτές οι καλλιέργειες ζυμώνουν τη λακτόζη στο γάλα, παράγοντας γαλακτικό οξύ, το οποίο πυκνώνει το γάλα και δίνει στο γιαούρτι τη χαρακτηριστική του καυτερή γεύση. Μόλις ολοκληρωθεί η ζύμωση, το γιαούρτι τοποθετείται σε τυρί ή παρόμοιο υλικό και αφήνεται να στραγγίσει για αρκετές ώρες. Αυτή η διαδικασία στράγγισης αφαιρεί μεγάλο μέρος του υγρού ορού γάλακτος, με αποτέλεσμα ένα πιο παχύρρευστο, πιο κρεμώδες γιαούρτι με υψηλότερη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη και χαμηλότερα επίπεδα λακτόζης σε σύγκριση με το κανονικό γιαούρτι. Το στραγγιστό γιαούρτι είναι πλούσιο σε προβιοτικά, τα οποία υποστηρίζουν την υγεία του πεπτικού συστήματος και η πυκνή του υφή το καθιστά ευέλικτο για γαστρονομικές χρήσεις τόσο σε αλμυρά όσο και σε γλυκά πιάτα. (Papademas & Bintsis, 2010).

1.2.2. Σύσταση γιαουρτιού

Το στραγγιστό γιαούρτι, κοινώς γνωστό ως ελληνικό γιαούρτι, αποτελείται από πολλά βασικά θρεπτικά συστατικά που το καθιστούν μια εξαιρετικά θρεπτική τροφή. Παρασκευάζεται κυρίως από αγελαδινό γάλα, αν και μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλοι τύποι γάλακτος, και χαρακτηρίζεται από την παχιά, κρεμώδη υφή του, η οποία προκύπτει από την αφαίρεση του υγρού ορού γάλακτος κατά τη διαδικασία του στραγγίσματος. Αυτό το στράγγισμα αυξάνει τη συγκέντρωση της πρωτεΐνης, καθιστώντας το στραγγιστό γιαούρτι σημαντικά υψηλότερο σε πρωτεΐνη σε σύγκριση με το κανονικό γιαούρτι, με μέση περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη περίπου 10%. Επιπλέον, το στραγγιστό γιαούρτι περιέχει μειωμένη ποσότητα λακτόζης, η οποία διευκολύνει την πέψη για όσους έχουν δυσανεξία στη λακτόζη. Η περιεκτικότητα σε λίπος στο στραγγιστό γιαούρτι μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο του γάλακτος που χρησιμοποιείται και τη συγκεκριμένη διαδικασία παραγωγής, από ποικιλίες χαμηλών λιπαρών έως πλήρεις σε λιπαρά. Εκτός από πρωτεΐνη και λίπος, το στραγγιστό γιαούρτι είναι μια καλή πηγή ασβεστίου, απαραίτητο για την υγεία των οστών, και προβιοτικών, που προάγουν ένα υγιές πεπτικό σύστημα (Papademas & Bintsis, 2010).

1.2.3. Πτητικές ενώσεις γιαουρτιού

Περισσότερες από 100 διαφορετικές πτητικές ουσίες έχουν εντοπιστεί στο γιαούρτι, συμπεριλαμβανομένων υδατανθράκων, αλκοολών, αλδεϋδων, κετόνων, οξέων, εστέρων, λακτονών, ενώσεων που περιέχουν θείο, πυραζινών και παραγώγων φουρανίου. (Cheng, 2010; Hayek et al., 2019)

Ωστόσο, δεν είναι όλα τα πτητικά συστατικά που βρίσκονται στα τρόφιμα σημαντικά για τις οργανοληπτικές ιδιότητες των τροφίμων. Οι κύριες πτητικές ενώσεις που συνήθως αναφέρονται ως υπεύθυνες για τη μετάδοση του επιθυμητού αρώματος στο γιαούρτι είναι οι καρβονυλικές ενώσεις: ακεταλδεϋδη, διακετύλιο, ακετόνη, ακετοΐνη και 2-βουτανόνη κ.α. Αν και υπάρχουν σε μικρές ποσότητες στο γιαούρτι, αυτές οι ενώσεις είναι σημαντικοί οργανοληπτικοί παράγοντες. Ωστόσο, άλλα κύρια συστατικά (λίπος, πρωτεΐνες και υδατάνθρακες) στο γιαούρτι θα μπορούσαν να παίξουν σημαντικό παράγοντα στην απελευθέρωση πτητικών ενώσεων. (Cheng, 2010; Kaminarides et al., 2007)

Αρωματικές ενώσεις από το μεταβολισμό των υδατανθράκων LAB

Τα βακτήρια γαλακτικού οξέος χρησιμοποιούν τη λακτόζη που υπάρχει στο γάλα ως την κύρια πηγή ενέργειας και άνθρακα. Στην πραγματικότητα, η χαρακτηριστική όξινη γεύση του γιαουρτιού μπορεί να αποδοθεί στη μετατροπή της λακτόζης σε γαλακτικό οξύ από το LAB. Οι δύο διακριτές οδοί ζύμωσης υδατανθράκων στο LAB είναι η ομοζύμωση και η ετεροζύμωση που έχουν ως αποτέλεσμα διάφορα μεταβολικά τελικά προϊόντα, ανάλογα με το είδος του LAB, το υπόστρωμα και τους περιβαλλοντικούς παράγοντες. Ομοζυμωτικό LAB, το οποίο περιλαμβάνει *Pediococcus*, *Λακτόκοκκος*, *Στρεπτόκοκκος*, κ.λπ., χρησιμοποιήστε την οδό Embden-Meyerhof-Parnas (EMP) για την παραγωγή γαλακτικού οξέος ως το κύριο παραπροϊόν. Ωστόσο, ετεροζυμωτικά LAB όπως *Leuconostoc*, *Οινόκοκκος*, *Γαλακτοβάκιλλος* κ.λπ., χρησιμοποιούν το μονοπάτι της φωσφοκετολάσης (PKP), το οποίο παράγει επίσης άλλα τελικά προϊόντα, όπως αιθανόλη, διοξείδιο του άνθρακα, οξικό οξύ. Ο ομοζυμωτικός μεταβολισμός θα μπορούσε επίσης να στραφεί σε μεταβολισμό μικτού οξέος με ποικιλία μορίων κάτω από συγκεκριμένες καταστάσεις όπως περιορισμός άνθρακα, περίσσεια άνθρακα αργά μεταβολιζόμενων σακχάρων, αερόβιες συνθήκες. Τα μεταβολικά παραπροϊόντα αυτού του μεταβολισμού θα περιλαμβάνουν πολλαπλές γευστικές ενώσεις όπως ακεταλδεΐδη, αιθανόλη και διακετύλιο. Η ακεταλδεΐδη, για παράδειγμα, κυριαρχεί στη γεύση του γιαουρτιού στην κανονική του μορφή και βοηθά στην χαρακτηριστική γεύση του. Το πυροσταφυλικό είναι ένας κρίσιμος μεταβολικός πρόδρομος που συνήθως καταλύεται από την αφυδρογονάση της αλδεΐδης ή την α-καρβοξυλάση για την παραγωγή ακεταλδεΐδης. Η χαρακτηριστική γεύση του γιαουρτιού παράγεται σε γαλακτοκομικά προϊόντα που έχουν υποστεί ζύμωση από μια ποικιλία μορίων C4 όπως το διακετύλιο, η ακετοΐνη και η 2, 3-βουτανодиόλη. Αυτά τα μόρια μπορεί να παράγονται από το μεταβολισμό των κιτρικών ή της γλυκόλυσης ορισμένων LAB. Το διακετύλιο είναι η κυρίαρχη σημαντική γευστική ένωση μεταξύ αυτών των χημικών C4 και των δύο *S. Thermophilus* και *L. bulgaricus* είναι σε θέση να το παράγουν. Η ακετοΐνη, η οποία είναι η ανηγμένη μορφή του διακετυλίου, είναι σημαντική για τη μείωση της οξύτητας του διακετυλίου και προσθέτει επίσης στην ευχάριστη, κρεμώδη γεύση του γιαουρτιού. (Ayivi & Ibrahim, 2022; Bintsis, 2018; Chen et., 2017; Singh et., 2007)

Αρωματικές ενώσεις από το μεταβολισμό των αμινοξέων από το LAB

Προκειμένου το γιαούρτι να έχει ευχάριστη γεύση και άρωμα, η πρωτεόλυση είναι ένα κρίσιμο βιοχημικό βήμα. Οι πρωτεολυτικές ικανότητες σε ορισμένα LAB τους επιτρέπουν να υποστούν υδρόλυση πρωτεϊνών, η οποία οδηγεί στην παραγωγή αμινοξέων και πεπτιδίων. Η πρωτεόλυση και η διάσπαση ενός αμινοξέος (αποδόμηση αμινοξέων) αποτελούν τις δύο πρώτες φάσεις αυτής της διαδικασίας. Τα ένζυμα πρωτεϊνάσες κυτταρικού φακέλου (CEPs) βοηθούν στη διάσπαση της πρωτεΐνης σε ολιγοπεπτίδια, με αποτέλεσμα η καζεΐνη να αρχίσει να υφίσταται πρωτεόλυση από το LAB. Στη συνέχεια ξεκινά η δεύτερη φάση και περιλαμβάνει τη μεταφορά δι-, τρι- και ολιγοπεπτιδίων μέσα στο κύτταρο. Οι πεπτιδάσες υδρολύουν περαιτέρω πεπτίδια που προέρχονται από καζεΐνη σε αμινοξέα αφού αυτά τα πεπτίδια που προέρχονται από καζεΐνη έχουν απορροφηθεί από κύτταρα LAB. Σε ένα μόνο βακτηριακό γονιδίωμα, οι πεπτιδάσες μπορούν να κωδικοποιηθούν σε πολλά αντίγραφα. Τα ελεύθερα αμινοξέα που παράγονται από τη διάσπαση των πρωτεϊνών (πρωτεόλυση) μπορούν να μετατραπούν σε μια ποικιλία αρωματικών ουσιών, συμπεριλαμβανομένων αυτών της αμμωνίας, των αμινών, των αλδεϋδων, των φαινολών, της ινδόλης και των αλκοολών, και όλες αυτές οι ενώσεις έχουν προσδώσει τη γεύση του γιαουρτιού. Οι πρωταρχικές πηγές αρωματικών ουσιών που λαμβάνονται από την πρωτεΐνη γάλακτος είναι κυρίως αμινοξέα διακλαδισμένης αλυσίδας όπως Val, Leu, Ile, αρωματικά αμινοξέα όπως Phe, Tyr, Trp και θειικά αμινοξέα όπως Cys, Met. Η τρανσαμίνωση των αμινοξέων στα αντίστοιχα α-κετοοξέα τους είναι το πρώτο στάδιο της διάσπασης των αμινοξέων. Τα α-κετοοξέα στη συνέχεια περνούν από διάφορες ενζυματικές διεργασίες, όπως η αναγωγή για την παραγωγή α-υδροξυοξέων χωρίς γεύση και η αποκαρβοξυλίωση για την παραγωγή αλδεϋδων που μπορούν στη συνέχεια να αναχθούν σε αλκοόλη ή η οξειδωτική αποκαρβοξυλίωση για την παραγωγή ακυλ-CoA και τέλος, καρβοξυλικά οξέα. Μετά από αυτό, οι εστεράσες ή οι ακυλοτρανσφεράσες καταλύουν το σχηματισμό εστέρων ή θειοεστέρων σε διαδικασίες που περιλαμβάνουν αλκοόλες και καρβοξυλικά οξέα. Ως μέλος διαφορετικής κατηγορίας λυασών, η αλδολάση της θρεονίνης μπορεί να μετατρέψει τη θρεονίνη απευθείας σε ακεταλδεϋδη. (Bintsis 2018; Chen et al., 2017; Hu et al., 2022; Smit et al., 2005).

Αρωματικές ενώσεις από το μεταβολισμό των λιπιδίων LAB

Οι δύο κύριες διεργασίες που παράγουν γευστικά συστατικά σε τρόφιμα που έχουν υποστεί ζύμωση είναι η λιπόλυση και η οξειδωση λιπαρών οξέων. Τα περισσότερα τρόφιμα που έχουν υποστεί ζύμωση περιέχουν ελεύθερα λιπαρά οξέα ως βασικά αρωματικά συστατικά που παράγονται από τη διάσπαση των λιπιδίων (τριγλυκερίδια, διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια). Τα στελέχη του *Lactobacillus* εμφανίζουν λιπάσες σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις, οι οποίες στη συνέχεια παράγουν αυτά τα ελεύθερα λιπαρά οξέα. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, ιδιαίτερα τα κορεσμένα και τα ακόρεστα λιπαρά οξέα, χρησιμεύουν ως καταλύτες για καταβολικές διεργασίες που έχουν ως αποτέλεσμα την οξειδωση των λιπιδίων και τη δημιουργία μιας ποικιλίας πτητικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων αλκανίων, μεθυλοκετόνων, εστέρων, δευτεροταγών αλκοολών και λακτόνων. Τα ακόρεστα λιπαρά οξέα οξειδώνονται από δύο διαφορετικές οδούς, η μία από τις οποίες είναι ο σχηματισμός υδροξυπεροξειδίων μέσω β-οξειδωσης των ακόρεστων λιπαρών οξέων παρουσία ελεύθερων ριζών. Η σύνθεση των 4-5-υδροξυοξέων, τα οποία μετασχηματίζονται σε α-δ-λακτόνες που εκπέμπουν έντονα φρουτώδη αρώματα, μπορεί να προκύψει από μια άλλη οδό μεταβολισμού ακόρεστων λιπαρών οξέων. Επιπλέον, μια ποικιλία εστεράσης που βρίσκεται στο LAB μπορεί να δημιουργήσει απευθείας εστέρα γεύσης από γλυκερίδια και αλκοόλες μέσω μιας διαδικασίας αλκοόλυσης. Για παράδειγμα, για τη δημιουργία βουτανοϊκού αιθυλεστέρα και εξανοϊκού αιθυλεστέρα, το LAB μπορεί να εστεροποιήσει την αιθανόλη με βουτυρικό και εξανοϊκό οξύ. (Collins et al., 2003; Hu et al., 2022; Singh et al., 2007; Wu et al., 2018)

Καρβονυλικές ενώσεις

Η ποιότητα του γιαουρτιού εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη σχετική ισορροπία των πτητικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων των καρβονυλικών ουσιών που προέρχονται από λίπος, πρωτεΐνες και υδατάνθρακες στη βάση του γάλακτος κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ζύμωσης. Αποτελούνται από αλδεΐδες και κετόνες. Ο τύπος και το επίπεδο των ενώσεων που παράγονται κατά τη ζύμωση εξαρτώνται από την καλλιέργεια εκκίνησης, την ποικιλία του γάλακτος και τις συνθήκες της διαδικασίας ζύμωσης. Ο μεταβολισμός του κιτρικού οξέος και των αμινοξέων από βακτήρια γαλακτικού οξέος *Lactobacillus acidophilus* και *Streptococcus thermophiles*, που και τα δύο χρησιμοποιούνται συνήθως στη βιομηχανία γιαουρτιού, παράγει τις γευστικές ενώσεις που είναι χαρακτηριστικές των προϊόντων γιαουρτιού. Αρκετές καρβονυλικές

ενώσεις, συμπεριλαμβανομένου του διακετυλίου, της ακετοΐνης και της βουτανοδιόλης προέρχονται από το μεταβολισμό των κιτρικών ενώ αρκετά αμινοξέα μετατρέπονται στον ενδιάμεσο μεταβολίτη πυροσταφυλικό και τέλος ακεταλδεΐδη ή απευθείας σε ακεταλδεΐδη. (Cheng, 2010)

Στο μεταβολισμό του κιτρικού οξέος, το κιτρικό μετατρέπεται σε οξικό και οξαλοξικό με την παρουσία καταλύτη λύασης κιτρικού οξέος. Στη συνέχεια, το οξαλοξικό αποκαρβοξυλιώνεται και παράγει πυροσταφυλικό και διοξείδιο του άνθρακα. Στη συνέχεια, το πυροσταφυλικό μεταβολίζεται από βακτήρια γαλακτικού οξέος για την παραγωγή διαφορετικών τελικών προϊόντων, συμπεριλαμβανομένου του διακετυλίου, της ακετοΐνης και της βουτανοδιόλης. (Sarantinopoulos et al., 2001)

Η ακεταλδεΐδη είναι μια βασική ένωση αρώματος και γεύσης που βρίσκεται στο γιαούρτι που έχει υποστεί ζύμωση και παρέχει την απαραίτητη μοναδική γεύση πράσινου μήλου ή ξηρού καρπού στη ζύμωση *L. bulgaricus* και *Streptococcus thermophiles*. Ωστόσο, απαιτείται ένα κατάλληλο επίπεδο συγκέντρωσης ακεταλδεΐδης προκειμένου να επιτευχθεί η πιο επιθυμητή αισθητική ποιότητα. Για παράδειγμα, αν και η ακεταλδεΐδη δίνει ένα ευχάριστο φρουτώδες άρωμα σε αραιωμένες συγκεντρώσεις, τα υψηλά επίπεδα μπορεί να οδηγήσουν σε μια έντονη ερεθιστική οσμή. (Alonso & Fraga, 2001; Chen et al., 2017; Gallardo-Escamilla et al., 2005; Georgiev et al., 2021; Kaminarides et al., 2007; Oyeniran et al., 2020; Pourahmad & Mazaheri Assadi, 2005)

Το διακετύλιο, το οποίο παράγει μια χαρακτηριστική βουτυρώδη γεύση στο γιαούρτι, προέρχεται από ζύμωση του κιτρικού άλατος που υπάρχει στο γάλα. Είναι εξίσου σημαντική με την ακεταλδεΐδη όσον αφορά την αισθητηριακή ποιότητα του γιαουρτιού. Η προτιμώμενη τυπική γεύση γιαουρτιού θα ληφθεί έτσι με ένα μίγμα 1:1 ακεταλδεΐδης και διακετυλίου. Ωστόσο, όταν το επίπεδο ακεταλδεΐδης στο γιαούρτι είναι χαμηλό, το διακετύλιο συμβάλλει στην παραγωγή μιας λεπτής, γεμάτη γεύση και άρωμα στο προϊόν. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, το διακετύλιο μπορεί επίσης να λειτουργήσει ως ενισχυτικό γεύσης και ποιότητας. (Alonso & Fraga, 2001; Chen et al., 2017; Gallardo-Escamilla et al., 2005; Georgiev et al., 2021; Kaminarides et al., 2007; Oyeniran et al., 2020; Pourahmad & Mazaheri Assadi, 2005)

Η ακετοΐνη, η οποία δίνει μια ήπια κρεμώδη, ελαφρώς γλυκιά γεύση που μοιάζει με βούτυρο. Ενώ η ακετοΐνη μετατρέπεται από το διακετύλιο από το ένζυμο διακετυλο αναγωγάση οι γευστικές της ιδιότητες είναι επίσης παρόμοιες με αυτές του διακετυλίου. Ένας σωστός συνδυασμός και των δύο ουσιών οδηγεί σε μια τυπικά ήπια,

ευχάριστη, βουτυρώδη γεύση γιαουρτιού. Επιπλέον, η ακετοΐνη τείνει να μειώνει τη σκληρότητα του διακετυλίου. (Alonso & Fraga, 2001; Chen et al., 2017; Gallardo-Escamilla et al., 2005; Georgiev et al., 2021; Kaminarides et al., 2007; Oyeniran et al., 2020; Pourahmad & Mazaheri Assadi, 2005)

Η ακετόνη και η 2-βουτανόνη φέρεται να έχουν παρόμοια γευστικά χαρακτηριστικά όσον αφορά τις δευτερεύουσες αλλά σημαντικές γευστικές ενώσεις που βρίσκονται στο γιαούρτι. Και οι δύο ενώσεις συμβάλλουν θετικά στο γλυκό, φρουτώδες άρωμα και γευστικές ιδιότητες. Οι τυπικές συγκεντρώσεις ακετοΐνης στο γιαούρτι κυμαίνονται από 1,2 έως 28,2 mg/kg. (Alonso & Fraga, 2001; Chen et al., 2017; Gallardo-Escamilla et al., 2005; Georgiev et al., 2021; Kaminarides et al., 2007; Oyeniran et al., 2020; Pourahmad & Mazaheri Assadi, 2005)

Οργανικά οξέα

Η πιο αντιληπτή χημική ένωση στο γιαούρτι στην αντίχνευση γεύσης είναι η καρβονυλική ένωση ακολουθούμενη από οργανικά οξέα. Η αποδόμηση των πολυσακχαριτών από βακτήρια γαλακτικού οξέος κατά τη διάρκεια της ζύμωσης παράγει μονοσακχαρίτες και οξέα. Τα οργανικά οξέα συμβάλλουν σημαντικά στις αισθητηριακές ιδιότητες του γιαουρτιού που έχει υποστεί ζύμωση, ειδικά όσον αφορά την οξύτητα. Για παράδειγμα, οι αλλαγές στη συγκέντρωση του οξέος οδηγούν στην ανάπτυξη μιας χαρακτηριστικής γεύσης και αρώματος μαζί με επιθυμητή συνοχή. Το γαλακτικό οξύ είναι το κύριο οργανικό οξύ που βρίσκεται στο γιαούρτι που έχει υποστεί ζύμωση και έχει θετικές και αρνητικές επιπτώσεις στη γεύση. Περίπου το 20-40% της λακτόζης που υπάρχει στη βάση του γάλακτος μεταβολίζεται σε γαλακτικό οξύ, το οποίο αυξάνει τη συγκέντρωση του οξέος έως και 0,9%. Τα βακτήρια του γαλακτικού οξέος χρησιμοποιούν τη λακτόζη και στη συνέχεια τη γλυκόζη ως πηγή άνθρακα για την παραγωγή πυροσταφυλικού μέσω της γλυκόλυσης. Το γαλακτικό οξύ παράγεται από τη γαλακτική αφυδρογονάση. Η γεύση και η αίσθηση στο στόμα του τελικού προϊόντος μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με τη συγκέντρωση του γαλακτικού οξέος ανεξάρτητα από τη γευστική ένωση που περιέχεται. Επιπλέον, ο σχηματισμός οξέος εμπλέκει άμεσα την ανάπτυξη της υφής. Για να αποκτήσει την επιθυμητή συνοχή, θα πρέπει να φτάσει στο βέλτιστο επίπεδο pH. Το τυπικό επίπεδο pH στο γιαούρτι είναι 4,4. (Cheng, 2010; Ott et al., 2000)

Το οξικό οξύ, το φολικό οξύ και το οργανικό οξύ μεγαλύτερης αλυσίδας δημιουργούνται κατά τη ζύμωση του γιαουρτιού επιπλέον του γαλακτικού οξέος, για

παράδειγμα, οι ποσότητες οξικού οξέος κυμαίνονται από 0,5 έως 18,8 mg/kg σε τυπικά προϊόντα. Ωστόσο, τα υψηλά επίπεδα οξικού οξέος προσδίδουν μια απαράδεκτη γεύση σαν ξίδι. Το φολικό οξύ προέρχεται κυρίως από *Streptococcus thermophilus* με χρήση αμινοξέων. Η συσσώρευση φολλικού οξέος διεγείρει την ανάπτυξη άλλων βακτηρίων γαλακτικού οξέος συμπεριλαμβανομένων *Lactobacillus acidophilus* στο μέσο ζύμωσης. Τα οξέα μεγαλύτερης αλυσίδας όπως το οκτανοϊκό οξύ αναπτύσσουν μια χαρακτηριστική γεύση που μοιάζει με σαπούνι. (Alonso & Fraga, 2001; Cheng, 2010; Güler, 2007)

Αλκοόλες

Εκτός από την καρβονυλική ένωση και το οξύ, μια άλλη πτητική ένωση που παράγεται κατά τη ζύμωση του γιαουρτιού είναι οι αλκοόλες. Ωστόσο, η συμβολή των αλκοολικών ενώσεων στην ανάπτυξη της γεύσης είναι συγκριτικά μικρότερη. Ο τύπος και η συγκέντρωση της ένωσης εξαρτώνται κυρίως από την καλλιέργεια εκκίνησης που χρησιμοποιείται. (Dan, Wang, Jin, et al., 2017; Dan, Wang, Wu, et al., 2017)

Η αιθανόλη θεωρείται ότι είναι η κύρια αλκοόλη που προέρχεται από τη ζύμωση γαλακτικού οξέος. Παράγεται από τη διάσπαση της γλυκόζης και τον καταβολισμό των αμινοξέων. Στο μονοπάτι παραγωγής αιθανόλης, η γλυκόζη διασπάται σε γαλακτικό οξύ, αιθανόλη και CO₂ με την παρουσία ATP. Καθώς η αποικοδόμηση της ακεταλδεΐδης συμβαίνει κατά την παραγωγή αλκοόλης, η ποσότητα της ακεταλδεΐδης στο μέσο μειώνεται. Καθώς η αιθανόλη έχει ένα αποτελεσματικό ερέθισμα της όσφρησης και του τριδύμου, μπορεί να λειτουργήσει ως ενισχυτικό γεύσης σε κάποιο βαθμό. Στο τυπικό γιαούρτι που παρασκευάζεται με ζύμωση αγελαδινού γάλακτος, η περιεκτικότητα σε αιθανόλη κυμαινόταν από 0,2 έως 9,9 mg/kg ενώ το γιαούρτι που παρασκευάζεται από άλλο γάλα περιείχε χαμηλότερη ποσότητα. Εκτός από την παραγωγή αιθανόλης, ανιχνεύθηκε και παραγωγή 1-εξανόλης και 1-επτανόλης κατά τη διάρκεια της ζύμωσης. Ωστόσο, η παραγωγή υψηλών επιπέδων αλκοόλης, ιδιαίτερα αιθανόλης, μετρήθηκε κατά την αποθήκευση ενώ αναφέρθηκε μείωση της ακεταλδεΐδης. Το επίπεδο της αιθανόλης κυμαινόταν μεταξύ 8,13 και 10,99% σε όλη την περίοδο αποθήκευσης. (Cheng, 2010; Dan, Wang, Jin, et al., 2017; Dan, Wang, Wu, et al., 2017)

Εστέρες

Οι εστέρες είναι μια άλλη πτητική ένωση που βρίσκεται στο γιαούρτι που έχει υποστεί ζύμωση και έχουν παρόμοιο ρόλο με το αλκοόλ και το οξύ στην ανάπτυξη της γεύσης. Συνολικά ανιχνεύθηκαν τρεις έως έξι ενώσεις εστέρα στο ζυμωμένο γάλα ανάλογα με την καλλιέργεια εκκίνησης. Αυτό περιελάμβανε αιθυλεστέρα, βουτυλεστέρα και αιθενυλεστέρα. Ο αιθυλεστέρας, ο οποίος είναι σημαντικός μεταξύ άλλων εστέρων στην ανάπτυξη γεύσης, προέρχεται από την ενζυματική ή χημική εστεροποίηση οξέων με αιθανόλη. Ο αιθυλεστέρας προσθέτει μοναδικό φρουτώδες και λουλουδάτο άρωμα και γεύση, ενώ ελαχιστοποιεί την οξύτητα και την πικρία που εισάγονται από τα λιπαρά οξέα και τις αμίνες. Οι εστέρες που περιέχονται στο γιαούρτι είναι σε μικρή ποσότητα και μπορούν να αντέξουν παρατεταμένες περιόδους αποθήκευσης. (Dan, Wang, Jin, et al., 2017; Dan, Wang, Wu, et al., 2017; Güler, 2007; Oyeniran et al., 2020.)

Θειούχες ενώσεις

Οι πτητικές ενώσεις θείου συμβάλλουν σημαντικά στις δυσάρεστες γεύσεις του γιαουρτιού. Ως κατηγορία, οι θειούχες ενώσεις υπάρχουν συνήθως σε τρόφιμα σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις και έχουν χαμηλά όρια αισθητηριακής ανίχνευσης. Ορισμένες από αυτές τις ενώσεις παρέχουν αισθητήριες αποχρώσεις φόντου στη γεύση, ενώ άλλες παρέχουν μοναδικές ταυτότητες γεύσης που χαρακτηρίζουν τα προϊόντα. Οι θειούχες ενώσεις συμπεριλαμβανομένης της μεθανοθειόλης, του διμεθυλοδισουλφιδίου και του υδρόθειου μπορούν να ανιχνευθούν σε γαλακτοκομικά προϊόντα που έχουν υποστεί ζύμωση και η παρουσία τους συμβάλλει στο έντονο, απαράδεκτο άρωμα. (Dan, Wang, Jin, et al., 2017; Dan, Wang, Wu, et al., 2017; Güler, 2007)

Τερπενικές ενώσεις

Το D-limonene έχει γεύση λεμονιού και εσπεριδοειδών, το οποίο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την κατασκευή χαρτιού ή χαρτονιού. Επομένως, μπορεί να είναι ένας από τους λόγους για την ξυλώδη μυρωδιά, ενώ η σχετική περιεκτικότητά του δεν ήταν υψηλή σε υλικά συσκευασίας γιαουρτιού. Επιπλέον, έχει αποδειχθεί ότι το d-λιμονένιο ανιχνεύεται επίσης στο συσκευασμένο σε χαρτί γάλα και στο πράσινο τσάι, υποδηλώνοντας ότι το d-λιμονένιο είναι μία από τις σημαντικές πηγές που επηρεάζουν τις γευστικές ουσίες των συσκευασμένων σε χαρτί τροφίμων. (Y.-C. Zhang et al., 2022).

2. Οίνοι

Το οίνος είναι ένα αλκοολούχο ποτό που παρασκευάζεται από σταφύλια που έχουν υποστεί ζύμωση, με τη σύνθεση και το γευστικό του προφίλ να επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες, όπως ο τύπος του σταφυλιού, το κλίμα, το έδαφος και οι τεχνικές παραγωγής. Τα κύρια συστατικά του κρασιού είναι το νερό, η αιθανόλη και ένα σύνθετο μείγμα οξέων, σακχάρων, φαινολικών ενώσεων και πτητικών ενώσεων που συμβάλλουν στη γεύση και το άρωμά του. Η διαδικασία ζύμωσης, όπου η μαγιά μετατρέπει τα σάκχαρα των σταφυλιών σε αλκοόλ και διοξείδιο του άνθρακα, είναι κρίσιμη για την ανάπτυξη των διακριτών χαρακτηριστικών του κρασιού. Τα κρασιά μπορεί να κυμαίνονται από ξηρά έως γλυκά και από λευκά έως κόκκινα, με διακυμάνσεις στα επίπεδα τανίνης, την οξύτητα και το σώμα ανάλογα με την ποικιλία σταφυλιών και τη μέθοδο ζύμωσης που χρησιμοποιείται. Επιπλέον, το οίνος έχει σημειωθεί για τα πιθανά οφέλη του για την υγεία όταν καταναλώνεται με μέτρο, ιδιαίτερα το κόκκινο οίνος, το οποίο περιέχει ρεσβερατρόλη, μια ένωση που σχετίζεται με την καρδιαγγειακή υγεία. Η πολιτιστική σημασία του κρασιού είναι επίσης βαθιά, διαδραματίζοντας κεντρικό ρόλο σε πολλές γαστρονομικές παραδόσεις και κοινωνικές τελετές σε όλο τον κόσμο. (Jackson, 2014).

2.1. Ερυθροί οίνοι

Το κόκκινο οίνος προσφέρει μια ποικιλία γεύσεων και στυλ, με το Cabernet Sauvignon και το Βλάχικο να χρησιμεύουν ως κορυφαία παραδείγματα τόσο διεθνών όσο και γηγενών ποικιλιών σταφυλιού. Το Cabernet Sauvignon, μια από τις πιο ευρέως αναγνωρισμένες διεθνείς ποικιλίες κόκκινου κρασιού, φημίζεται για τις τολμηρές γεύσεις, το γεμάτο σώμα και την υψηλή περιεκτικότητα σε τανίνες. Με καταγωγή από την περιοχή του Μπορντό της Γαλλίας, έχει γνωρίσει επιτυχία στους αμπελώνες παγκοσμίως, παράγοντας κρασιά με νότες φραγκοστάφυλου, δαμάσκηνο και νότες βελανιδιάς, συχνά παλαιωμένα για να ενισχύσουν την πολυπλοκότητα. Αντίθετα, το Βλάχικο είναι μια γηγενής ελληνική ποικιλία, που καλλιεργείται κυρίως στην περιοχή της Ηπείρου. Αυτό το σταφύλι παράγει κρασιά που έχουν ελαφρύτερο σώμα σε σύγκριση με το Cabernet Sauvignon, με λεπτές γεύσεις κόκκινων φρούτων, διακριτικά μπαχαρικά και μια χαρακτηριστική ορυκτότητα που αντανάκλα το μοναδικό του terroir. Ενώ το Cabernet Sauvignon είναι γνωστό για τις δυνατότητες παλαίωσης και τη στιβαρή του δομή, το Βλάχικο προσφέρει ένα πιο κομψό και προσιτό προφίλ,

αναδεικνύοντας την ποικιλομορφία και τον πλούτο της γηγενούς οινικής κληρονομιάς της Ελλάδας (Robinson & Harding, 2015).

Η Ελλάδα έχει μακρά ιστορία στην αμπελουργία και είναι γνωστή για τις πολυάριθμες γηγενείς ποικιλίες αμπέλου της, οι οποίες σε ορισμένες περιπτώσεις παραμένουν ακόμη ανεκμετάλλευτες. Μια από τις πιο υποσχόμενες είναι το Βλάχικο, μια γηγενής ποικιλία της Ηπείρου. Αρκετές διεθνείς ποικιλίες έχουν επίσης εισαχθεί με επιτυχία, με μία από τις πλέον προσαρμοσμένες να είναι η Cabernet Sauvignon, η οποία λόγω του χαρακτηριστικού οργανοληπτικού της προφίλ είναι πολύ δημοφιλής στους καταναλωτές (Biniari et al., 2020).

2.1.1. Παρασκευή ερυθρών οίνων

Η παρασκευή του κόκκινου κρασιού περιλαμβάνει πολλά βασικά στάδια, ξεκινώντας από τη συγκομιδή των κόκκινων σταφυλιών στη βέλτιστη ωρίμανση. Μετά τη συγκομιδή, τα σταφύλια θρυμματίζονται, επιτρέποντας στον χυμό, τη φλούδα και τους σπόρους να αναμειχθούν μαζί σε ένα δοχείο ζύμωσης. Σε αντίθεση με το λευκό οίνος, η ζύμωση του κόκκινου κρασιού περιλαμβάνει τις φλούδες των σταφυλιών, οι οποίες προσδίδουν χρώμα, τανίνες και πρόσθετες γεύσεις στο οίνος. Η μαγιά προστίθεται στο μείγμα για να ξεκινήσει η ζύμωση, κατά την οποία τα σάκχαρα στο χυμό σταφυλιών μετατρέπονται σε αλκοόλη και διοξείδιο του άνθρακα. Καθ' όλη τη διάρκεια της ζύμωσης, οι φλούδες των σταφυλιών αναδεύονται τακτικά για να εξασφαλιστεί η πλήρης εξαγωγή του χρώματος και των τανινών. Μετά τη ζύμωση, το οίνος πιέζεται για να διαχωριστεί το υγρό από τα στερεά και στη συνέχεια τυπικά παλαιώνεται σε βαρέλια, συχνά από δρύινα, για να αναπτύξει τη γεύση και τη δομή του. Τέλος, το οίνος καθαρίζεται, φιλτράρεται και εμφιαλώνεται για περαιτέρω παλαίωση ή άμεση κατανάλωση (Jackson, 2014).

2.1.2. Σύσταση ερυθρών οίνων

Το κόκκινο οίνος είναι ένα σύνθετο ρόφημα που αποτελείται από διάφορα στοιχεία που συμβάλλουν στη γεύση, το χρώμα και το συνολικό του προφίλ. Τα κύρια συστατικά του κόκκινου κρασιού περιλαμβάνουν νερό, αιθανόλη και μια σειρά από οργανικά οξέα, με το τρυγικό και το μηλικό οξύ να είναι τα πιο εμφανή, τα οποία συμβάλλουν

στην οξύτητα και τη σταθερότητα του κρασιού. Τα κόκκινα κρασιά είναι πλούσια σε φαινολικές ενώσεις, ιδιαίτερα σε τανίνες και ανθοκυανίνες, οι οποίες εξάγονται από τη φλούδα των σταφυλιών κατά τη διάρκεια της ζύμωσης. Οι τανίνες δίνουν στο κόκκινο οίνος τη δομή και τη στυπτικότητα του, ενώ οι ανθοκυανίνες είναι υπεύθυνες για το βαθύ χρώμα του. Επιπλέον, το κόκκινο οίνος περιέχει μια ποικιλία πτητικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων εστέρων, αλδεϋδων και αλκοολών, οι οποίες συλλογικά δημιουργούν το αρωματικό προφίλ του κρασιού. Τα σάκχαρα στο κόκκινο οίνος συνήθως ζυμώνονται πλήρως, με αποτέλεσμα ένα ξηρό οίνος, αν και κάποια υπολειμματική ζάχαρη μπορεί να παραμείνει σε πιο γλυκά στυλ. Επιπλέον, το κόκκινο οίνος είναι γνωστό για τις πολυφαινόλες του, όπως η ρεσβερατρόλη, οι οποίες έχουν συσχετιστεί με πιθανά οφέλη για την υγεία, συμπεριλαμβανομένης της καρδιαγγειακής προστασίας (Waterhouse et al., 2016).

2.1.2.1. Πτητικές ενώσεις

Τις τελευταίες δεκαετίες, η εκτεταμένη έρευνα για το άρωμα του κρασιού έχει εντοπίσει πάνω από 800 πτητικές ενώσεις με διαφορετική πολικότητα και άρωμα. Ενώ οι ενώσεις αυτές υπάρχουν σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων, μόνο το 10% περίπου συμβάλλει σημαντικά στο τελικό άρωμα του κρασιού. Το πτητικό προφίλ των οίνων διαμορφώνεται από διάφορες κατηγορίες ενώσεων που προέρχονται από τρεις κύριες πηγές: τα σταφύλια (πρωτογενές άρωμα), την αλκοολική ζύμωση (δευτερογενές άρωμα) και την παλαίωση (τριτογενές άρωμα). Το πρωτογενές άρωμα σχηματίζεται από ενώσεις που υπάρχουν στα σταφύλια, το δευτερογενές άρωμα παράγεται κατά τον μεταβολισμό των ζυμών και των βακτηρίων και το τριτογενές άρωμα αναπτύσσεται κατά τις φάσεις της παλαίωσης και της εμφιάλωσης της οινοποίησης. Η ποσότητα αυτών των πτητικών ενώσεων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως το κλίμα, η περιοχή, το έδαφος, η ποικιλία σταφυλιών, οι πρακτικές διαχείρισης του αμπελώνα, οι τεχνικές οινοποίησης και τα στελέχη ζύμης. Υποτίθεται ότι ορισμένες χημικές ενώσεις εμφανίζονται σταθερά σε συγκεκριμένους συνδυασμούς ποικιλιών σταφυλιών και περιοχών. Ειδικότερα, οι φαινολικές και πτητικές ενώσεις είναι κεντρικής σημασίας για την οργανοληπτική ταυτότητα των οίνων και η σύνθεση και η περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την ποικιλία και τον αμπελώνα (L. Zhang et al. 2023; Marinaki et al., 2023; Muñoz-Redondo et al., 2020; Styger et al., 2011; Tufariello et al., 2019; Valentin et al., 2020).

Οι πτητικές ενώσεις είναι οι κύριοι καθοριστικοί παράγοντες της απόδοσης του αρώματος του κρασιού, οι οποίοι σχετίζονται με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά που χαρακτηρίζουν το συνολικό αισθητήριο προφίλ. Έχουν εντοπιστεί εκατοντάδες πτητικές ενώσεις στο οίνο, συμπεριλαμβανομένων των εστέρων, αλειφατικών αλκοολών, ανώτερων αλκοολών, αλδεϋδών, κετονών, Οξέων, ακεταλών, Φουρανών, λακτονών, Θειούχων ενώσεων, ενώσεις που περιέχουν άζωτο, τερπενίων, νορισοπρενοειδών και πτητικών φαινολών με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από λίγα ng/L έως εκατοντάδες mg/L. (Akcós et al., 1999; Cushnie & Lamb, 2005; Ezer et al., 1992; L. Zhang et al., 2023)

Ο κόσμος των αλκοολών στον οίνο χωρίζεται σε μονοαλκοόλες και πολυαλκοόλες. Οι μονο-αλκοόλες με διαφορετικό μήκος ανθρακικής αλυσίδας, όπως η προπανόλη, η βουτανόλη, οι αμυλικές αλκοόλες και η 2-φαινυλαιθανόλη, παίζουν ρόλο στη διαμόρφωση του αρώματος του οίνου, με την επίδρασή τους να εξαρτάται από τη συγκέντρωση. Οι βασικές πολυαλκοόλες που παρατηρούνται στο οίνο είναι η γλυκερόλη και η 2,3-βουτανοδιόλη. Πάνω από 150 διαφορετικοί εστέρες μπορούν να ανιχνευθούν στον οίνο, με το οξικό οξύ να είναι ο πιο σημαντικός. Ο οξικός ισοαμυλεστέρας, ο εξανοϊκός αιθυλεστέρας, ο βουτυρικός αιθυλεστέρας και ο γαλακτικός αιθυλεστέρας μεταξύ άλλων, συμβάλλουν ο καθένας με μοναδικά αρωματικά χαρακτηριστικά στο οίνο. Τα οξέα είναι συνήθως κορεσμένα λιπαρά οξέα ευθείας αλυσίδας με μήκος ανθρακικής αλυσίδας που κυμαίνεται από 2 έως 18 άτομα, κυρίως, 3-μεθυλοβουτυρικό οξύ, το εξανοϊκό οξύ, το οκτανοϊκό οξύ, το προπιονικό οξύ και το βουτυρικό οξύ. Οι πτητικές φαινόλες έχουν τη δυνατότητα να ασκούν τόσο θετικές όσο και αρνητικές επιδράσεις στο άρωμα του οίνου. Η αρωματική ποιότητα αποδίδεται κυρίως στις 4-αιθυλοφαινόλες (He et al., 2023; Perestrelo et al., 2006; Tomás-Barberán et al., 1992), (Antalick et al., 2014; Carpena et al., 2020; L. Zhang et al., 2023)

Πίνακας 1. Πτητικές ενώσεις και περιγραφή οσμής των ενώσεων που προσδιορίστηκαν. (He et al., 2023; Xi et al., 2011; L. Zhang et al., 2023)

Name	Περιγραφή οσμή
Acetaldehyde	Ελαφρώς φρουτώδες, ξηρό καρπό ή σαν μήλο
Εστέρες	
Acetic acid, methyl ester	Φρουτώδη οσμή
Ethyl Acetate	Φρουτώδες, γλυκό
Isobutyl acetate	Έντονη, γλυκιά και φρουτώδη σαν αχλάδια ή μήλα

Butanoic acid, ethyl ester	Φρουτώδη, γλυκιά σαν ανανάς
Butanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester	Γλυκό άρωμα σαν μήλο και φράουλα
Butanoic acid, 3-methyl-, ethyl ester	φρουτώδες ή γλυκό άρωμα Μήλο, Κεράσι
1-Butanol, 3-methyl-, acetate	Γλυκό, ώριμες μπανάνες ή αχλάδια
Hexanoic acid, ethyl ester	Φρουτώδες, φράουλα ανανάς μήλο
Propanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester	γλυκιά, φρουτώδη οσμή
Octanoic acid, ethyl ester	Φρουτώδη, γλυκιά και ελαφρώς πικάντικη οσμή σαν αχλάδι, μήλο ή ανανάς
Decanoic acid, ethyl ester	φρουτώδη, κηρώδη και ελαφρώς γλυκιά οσμή, τροπικό ή σαν άρωμα ανανά ή κόκκινα φρούτα
Butanedioic acid, diethyl ester	φρουτώδης, γλυκιά και ελαφρώς πικάντικη
Dodecanoic acid, ethyl ester	Μήλο, Φράουλα, Δαμάσκηνο, Κόκκινα φρούτα
Hexadecanoic acid, ethyl ester	κηρώδη οσμή
1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	Ήπια, ελαφρά
Αλκοόλες	
1-Propanol, 2-methyl-	Γλυκιά, σαν ώριμα μήλα ή μπανάνες
1-Butanol, 3-methyl-	πικάντικη και σαν μπανάνα
1-Hexanol	Πράσινο γρασίδι, σαν χόρτου και μήλων
1-Octanol	Γλυκό, λουλουδένιο και ελαφρώς λιπαρό άρωμα
Isoamyl lactate	Φρουτώδη και γλυκιά, σαν μπανάνα ή αχλαδιού
Benzyl alcohol	Γλυκιά, λουλουδάτη, σαν αμύγδαλο ή κεράσι
Phenylethyl Alcohol	Γλυκιά, λουλουδάτη, σαν τριαντάφυλλα και μέλι
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	Καπνιστή, πικάντικη, σαν γαρίφαλο ή μπαχαρικά
1-Dodecanol	Ήπια, κηρώδης και ελαφρώς λουλουδάτη
Phenol, 4-ethyl-	φαρμακευτική
Οξέα	
Acetic acid	Πικάντικη οσμή που μοιάζει με ξίδι
Butanoic acid, 3-methyl-	Έντονη, πικάντικη οσμή, τυρώδης ή τάγγιση
Hexanoic acid	Πικάντικη, ταγγισμένη, ιδρώτας, τυρί
Octanoic acid	Πικάντικη, ταγγισμένη και ελαφρώς τυρώδης
Nonanoic acid	Πικάντικη, ταγγισμένη, φρουτώδης ή κηρώδη
n-δεκανοϊκό οξύ	Ταγγισμένη, πικάντικη σαν ξινόγαλα ή βούτυρο
Dodecanoic acid	κηρώδης, σαπουνάδα και ελαφρώς γλυκιά, θυμίζει καρύδα ή άλλα τροπικά φρούτα.
n-Hexadecanoic acid	Σχεδόν άοσμο. ελαφριά χαρακτηριστική οσμή

Μερικές από τις πτητικές ενώσεις σχηματίζονται κατά τη διαδικασία της ζύμωσης και της γήρανσης ενώ άλλες απελευθερώνονται απευθείας από τα μούρα του σταφυλιού. Όσο για ένα νεαρό οίνος, η σύνθεση και η περιεκτικότητα σε αρωματική ένωση εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την ποικιλία και τον αμπελώνα. Οι πτητικές ενώσεις είναι οι κύριοι καθοριστικοί παράγοντες της απόδοσης του αρώματος του κρασιού, οι οποίοι σχετίζονται με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά που χαρακτηρίζουν το συνολικό αισθητήριο προφίλ. Έχουν εντοπιστεί εκατοντάδες πτητικές ενώσεις στο οίνος, συμπεριλαμβανομένων των εστέρων, αλειφατικών αλκοολών, ανώτερων αλκοολών, αλδευδών, κετονών, οξέων, ακεταλών, φουρανών, λακτονών, Θειούχων ενώσεων,

ενώσεις που περιέχουν άζωτο, τερπενίων, νορισοπρενοειδών, πτητικών φαινολών, αιθυλεστέρων, λιπαρών οξέων, με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από λίγα ng/L έως εκατοντάδες mg/L. (L. Zhang et al., 2023)

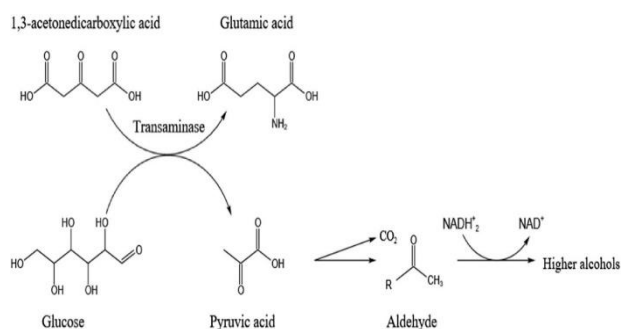
Υπάρχει ευρεία συναίνεση ότι τόσο οι πρακτικές καλλιέργειας των σταφυλιών όσο και τα χαρακτηριστικά του εδάφους επηρεάζουν σημαντικά το είδος του αρώματος και τη συνολική ποιότητα του κρασιού. Το ίδιο επίπεδο επιρροής επεκτείνεται και στα διάφορα στελέχη ζύμης που συμμετέχουν στη διαδικασία οινοποίησης. Αυτά τα κύτταρα ζύμης, συγκεκριμένα τα κύτταρα *Saccharomyces cerevisiae*, παράγουν πτητικές ενώσεις κατά την ανάπτυξή τους. Οι ενώσεις αυτές απελευθερώνονται από μη πτητικές πρόδρομες ουσίες που προέρχονται από τα σταφύλια και μπορούν επίσης να καταβολιστούν από τη ζύμη, συμπεριλαμβανομένων ουσιών όπως οι θειοενώσεις και οι βινυλοφαινόλες. Μεταξύ των ενώσεων που αναφέρονται συχνά είναι η 3-μεθυλοβουτανόλη και ο οξικός της εστέρας, καθώς και οι αιθυλεστέρες που προέρχονται από το οξικό, το εξανοϊκό και το οκτανοϊκό οξύ. (Akcos et al., 1999)

Το άρωμα του κρασιού, σε αντίθεση με το χρώμα και τη γεύση του, είναι δύσκολο να διατυπωθεί. Δεν περιστρέφεται γύρω από ένα μόνο στοιχείο, αλλά μάλλον αποτελείται από ένα αρμονικό μείγμα αρωμάτων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Είναι η περίπλοκη αλληλεπίδραση αυτών των αρωμάτων που προσδίδει στο οίνο τον μοναδικό του χαρακτήρα. Οι αρωματικές περιπλοκές του κρασιού μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε πολυάριθμες όψεις, όπως λουλουδάτα, φρουτώδη, καρυδάτα, χορταρικά και πικάντικα αρώματα, μεταξύ άλλων. Όσον αφορά την ποιότητα του αρώματος, το οίνο μπορεί να περιγραφεί είτε ως αρωματικό είτε ως διαθέτοντας λεπτό, κομψό, κοινό ή ακόμη και ελαττωματικό άρωμα. (Ezer et al., 1992)

Αναμφίβολα, η πλειονότητα των αρωματικών ενώσεων που απαντώνται στους οίνους παράγεται κατά τη διαδικασία της αλκοολικής ζύμωσης. Οι ενώσεις αυτές περιλαμβάνουν κυρίως αλκοόλες, αιθυλεστέρες λιπαρών οξέων, οξικούς εστέρες αλκοολών, αλειφατικά οξέα και καρβονυλικές ενώσεις. (Cushnie & Lamb, 2005)

Αλκοόλες και Ανώτερες Αλκοόλες

Οι αλκοόλες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν, σε δύο κύριες ομάδες: τις μονοαλκοόλες και τις πολυαλκοόλες, γνωστές και ως πολυόλες. Οι πρωτογενείς μονοαλκοόλες στον οίνο περιλαμβάνουν εκείνες με ποικίλα μήκη ανθρακικών



Εικόνα 6. Οδός σύνθεσης ανώτερων αλκοολών

αλυσίδων, συμπεριλαμβανομένων των C3 (προπανόλη-1 και ισοπροπανόλη), C4 (βουτανόλη-1 και ισοβουτανόλη), C5 (ισοαμύλιο, μεθυλο-2-βουτανόλη-1 και πεντανόλη-1), C6 (εξανόλη-1) και C8 (φαινυλο-2-αιθανόλη). Από την άλλη πλευρά, οι βασικές πολυαλκοόλες που παρατηρούνται στο οίνο είναι η γλυκερόλη και η 2,3-βουτανοδιόλη. Οι μονοαλκοόλες, από τεχνολογική άποψη, είναι σημαντικές λόγω της συμμετοχής τους στη διαμόρφωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των οίνων. Σε μικρές ποσότητες, οι ενώσεις αυτές μπορούν να ενισχύσουν θετικά το άρωμα των οίνων. Ωστόσο, όταν οι συγκεντρώσεις τους υπερβαίνουν τα 500 - 600 mg/L, η επίδρασή τους στο άρωμα των οίνων γίνεται λιγότερο ευνοϊκή. Για παράδειγμα, η προπανόλη-1 θεωρείται ότι έχει ουδέτερη οσμή και ελάχιστη επίδραση στο άρωμα των οίνων. Ομοίως, οι αμυλικές αλκοόλες δεν είναι γνωστές για την ευεργετική τους επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων. Η εξανόλη-1, που προέρχεται από τα ίδια τα σταφύλια, προσδίδει στους οίνους άρωμα και γεύση χόρτου. Μεταξύ των μονοαλκοολών, οι πιο αξιοσημείωτες από ποσοτική άποψη είναι η προπανόλη-1, η 2-μεθυλοπροπανόλη (ισοβουτανόλη), οι αμυλοαλκοόλες (3-μεθυλο και 2-μεθυλοβουτανόλη) και η 2-φαινυλαιθανόλη. Ωστόσο, οι περισσότεροι ερευνητές υποστηρίζουν ότι οι ενώσεις αυτές συμβάλλουν περισσότερο στην ένταση του αρώματος του οίνου παρά στην ποιότητά του. Στην πραγματικότητα, η ποιότητα του οίνου μπορεί να υποβαθμιστεί σημαντικά εάν οι συγκεντρώσεις τους υπερβούν τα 400 mg/L. Εξαιρεση στην τάση αυτή αποτελεί η 2-φαινυλαιθανόλη, η συγκέντρωση της οποίας στους οίνους έχει συσχετιστεί θετικά με την ποιότητά τους. Η ένωση αυτή αποπνέει ένα άρωμα που μοιάζει με τριαντάφυλλο και αποτελεί ζωτικό πτητικό συστατικό στους οίνους μοσχοκάρυδου. Ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, είναι αισθητή. Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι η φαινυλαιθανόλη χαρακτηρίζεται από άρωμα τριαντάφυλλου, πικάντικο, μελιτώδες ή λουλουδάτο άρωμα. Οι αλκοόλες στο

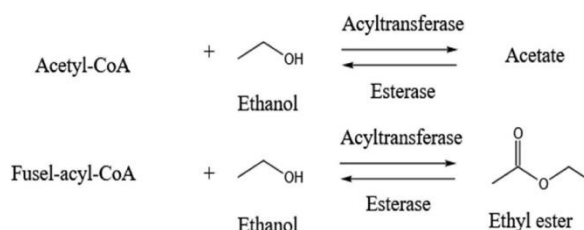
οίνος προέρχονται κυρίως από την αλκοολική ζύμωση του γλεύκους σταφυλιών, ενώ μόνο η εξανόλη, η εξ-3-ενόλη και η οκτανόλη βρίσκονται σε σημαντικές ποσότητες στα σταφύλια. (Bernays & De Luca, 1981; Bruno et al., 2005; Davioud' et al., 1989; Forster et al., 1980)

Οι ανώτερες αλκοόλες, μια ομάδα αρωματικών ενώσεων στο οίνο, επηρεάζουν σημαντικά το άρωμά του. Αυτές οι αλκοόλες, όπως η ισοπεντανόλη, η 1-εξανόλη, η φαινεθυλική αλκοόλη και η ισοαμυλική αλκοόλη, μπορεί να έχουν ευχάριστα αρώματα, όπως νότες μελιού, τριαντάφυλλου ή ουίσκι, αλλά μπορούν επίσης να καλύψουν τα φρουτώδη αρώματα του κρασιού. Η συγκέντρωση των υψηλότερων αλκοολών παίζει καθοριστικό ρόλο στην ποιότητα του κρασιού: από 111 έως 200 mg/L, ενισχύουν την απαλότητα και τη μοναδικότητα του αρώματος στα 300 mg/L, παράγουν ευχάριστη γεύση αλλά πέρα από τα 400 mg/L, προκαλούν δυσάρεστες οσμές, σκληρότητα, ακόμη και πονοκεφάλους. (He et al., 2023)

Στους ερυθρούς οίνους, οι ανώτερες αλκοόλες, κυρίως οι C6 n-αλκοόλες και οι αρωματικές ενώσεις όπως η βενζυλική αλκοόλη και η 2-φαινυλαιθανόλη, αποτελούν τη μεγαλύτερη ομάδα πτητικών ενώσεων. Συμβάλλουν σε λουλουδάτες και γλυκές νότες, ενισχύοντας τα χαρακτηριστικά της ποικιλίας του οίνου. (Perestrello et al., 2006)

Εστέρες

Οι εστέρες σχηματίζονται μέσω της συμπύκνωσης μιας υδροξυλομάδας φαινόλης ή αλκοόλης με μια καρβοξυλομάδα από οργανικά οξέα.



Εικόνα 7. Μονοπάτι σύνθεσης εστέρων

Θεωρούνται ως ένα από τα πιο κρίσιμα

συστατικά του πτητικού αρώματος ενός κρασιού, δεύτερο μετά τις ανώτερες αλκοόλες.

Οι ενώσεις αυτές επηρεάζουν άμεσα τα αρωματικά χαρακτηριστικά του οίνου και συμβάλλουν σημαντικά στην αισθητηριακή αντίληψη. Πάνω από 150 διαφορετικοί εστέρες μπορούν να ανιχνευθούν στον οίνο, με το οξικό οξύ να είναι ο πιο σημαντικός.

Ο οξικός ισοαμυλεστέρας, ο εξανοϊκός αιθυλεστέρας, ο βουτυρικός αιθυλεστέρας, μεταξύ άλλων, συμβάλλουν ο καθένας με μοναδικά αρωματικά χαρακτηριστικά στο οίνο. Οι συγκεντρώσεις εστέρων παίζουν καθοριστικό ρόλο στην ποιότητα του κρασιού. Όταν οι εστέρες είναι παρόντες σε υψηλές συγκεντρώσεις, ιδίως όταν υπερβαίνουν τα 12 mg/L, ο οξικός μεθυλεστέρας μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τον

οίνο, προσδίδοντας ένα άρωμα που μοιάζει με βερνίκι. Επιπλέον, καθώς το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των εστέρων αυξάνεται, μπορούν να παράγουν οσμές σαπουνιού ή λαρδί, ιδίως όταν η ανθρακική αλυσίδα φτάνει τους C16 έως C18. Οι εστέρες προέρχονται κυρίως από τη διαδικασία ζύμωσης του οίνου, ενώ μόνο ένα μικρό μέρος τους σχηματίζεται κατά την παλαίωση. Κατά τη διάρκεια της ζύμωσης, οι ζύμες και τα βακτήρια καταλύουν τη σύνθεση των εστέρων, συμπεριλαμβανομένων του οξικού αιθυλεστέρα, του βουτυρικού αιθυλεστέρα και του γαλακτικού αιθυλεστέρα. Οι ζύμες παίζουν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό εστέρων κατά τη ζύμωση. (He et al., 2023)

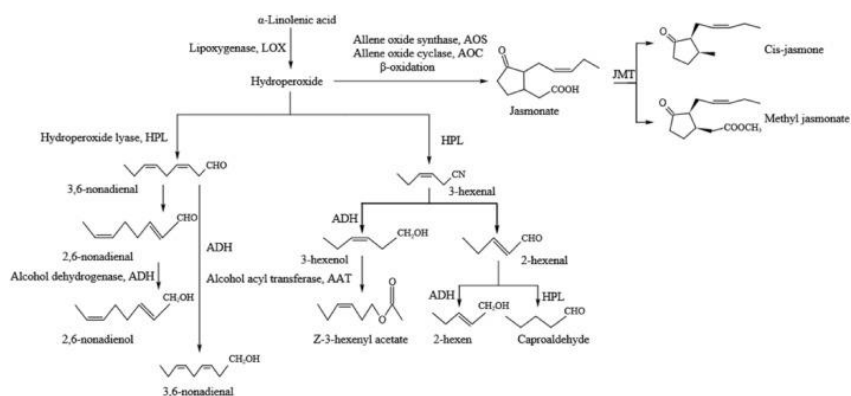
Η θερμοοίνοσα ζύμωσης αποτελεί κρίσιμη παράμετρο για τον έλεγχο της παραγωγής εστέρων. Έχει σημαντικό αντίκτυπο στους ρυθμούς ανάπτυξης και στο μεταβολισμό των ζυμών, οι οποίοι στη συνέχεια επηρεάζουν τη σύνθεση των συστατικών που σχετίζονται με τους εστέρες και τις ενζυμικές δραστηριότητες. Πολύ χαμηλή θερμοοίνοσα μπορεί να οδηγήσει σε αργή ανάπτυξη των ζυμών, ενώ υπερβολικά υψηλές θερμοοίνοσες μπορούν να οδηγήσουν σε ταχεία ανάπτυξη, αυξάνοντας τη συγκέντρωση υψηλότερων αλκοολών, η οποία μπορεί να επηρεάσει τη συνολική ποιότητα του οίνου. Μία από τις σημαντικότερες αρωματικές ενώσεις στον οίνο είναι οι αιθυλεστέρες των λιπαρών οξέων, οι οποίοι παράγονται ενζυμικά κατά τη ζύμωση της ζύμης και μέσω της αιθανολύσεως των ακυλο-CoA που σχηματίζονται κατά τη σύνθεση των λιπαρών οξέων. Διάφοροι παράγοντες επηρεάζουν τη συγκέντρωσή τους, όπως το στέλεχος ζύμης, η θερμοοίνοσα ζύμωσης, ο βαθμός αερισμού και η περιεκτικότητα σε σάκχαρα. Οι ενώσεις αυτές συμβάλλουν θετικά στην ποιότητα του οίνου προσδίδοντας φρουτώδη και ανθώδη οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. (Perestrelo et al., 2006)

Οι εστέρες αποτελούν τις κυρίαρχες αρωματικές ενώσεις στον οίνο και συντίθενται από τη ζύμη *Saccharomyces*. Μεταξύ των εστέρων, οι αιθυλεστέρες των λιπαρών οξέων και οι οξικοί εστέρες των αλκοολών είναι οι επικρατέστεροι, ακολουθούμενοι από τους εστέρες των υδροξυοξέων, των κετοξέων και των αρωματικών οξέων σε συνδυασμό με αλκοόλες ή πολυόλες, αν και σε μικρότερες ποσότητες. Όσον αφορά την επίδρασή τους στην οργανοληπτική εμπειρία του οίνου, οι αιθυλεστέρες των λιπαρών οξέων και οι οξικοί εστέρες θεωρούνται οι πιο επιδραστικοί. Προσδίδουν στους οίνους φρουτώδη και λουλουδάτα αρώματα που χρησιμοποιούνται συνήθως για την περιγραφή των χαρακτηριστικών του κρασιού. Μεταξύ των οξικών εστέρων, ο οξικός 3-

μεθυλοβουτανικός εστέρας ή ο οξικός ισοαμυλεστέρας αναγνωρίζεται ως ο κύριος συντελεστής του αρώματος του κρασιού. Αντίθετα, ο οξικός αιθυλεστέρας ασκεί αμελητέα επίδραση σε χαμηλές συγκεντρώσεις και εισάγει ανεπιθύμητες οσμές όταν υπάρχει σε υπερβολικές ποσότητες. Στατιστικές αναλύσεις που εξετάζουν το άρωμα του οίνου δείχνουν θετική συσχέτιση με τη συγκέντρωση αιθυλεστέρων που προέρχονται από C6, C8 και C10 λιπαρά οξέα, οξικού αιθυλεστέρα, οξικής 3-μεθυλοβουτανόλης, 2-φαινυλαιθανόλης (φαινυλαιθυλική αλκοόλη) και 1-εξανόλης. Πρόσθετοι εστέρες που ενισχύουν σημαντικά το άρωμα του οίνου περιλαμβάνουν τον αιθυλεστέρα του δεκα-9-ενεϊκού οξέος και το 2-υδροξυ-προπανοϊκό οξύ (2-υδροξυ-αιθυλεστέρας). Πολλοί παράγοντες διαμορφώνουν την περιεκτικότητα του κρασιού σε εστέρες, με το ίδιο το σταφύλι να παίζει καθοριστικό ρόλο. Η ποικιλία σταφυλιών, η φυσιολογία του φυτού και το στάδιο ωρίμανσης επηρεάζουν τα επίπεδα εστέρων, αν και αυτή η πτυχή έχει τύχει περιορισμένης εξέτασης, δεδομένου ότι τα σταφύλια δεν αποτελούν την κύρια πηγή εστέρων στο οίνο. Αντίθετα, οι συνθήκες ζύμωσης και παλαίωσης ασκούν σημαντική επιρροή στις συγκεντρώσεις εστέρων στο τελικό προϊόν. (Tomás-Barberán et al., 1992)

Πτητικά λιπαρά οξέα.

Τα πτητικά λιπαρά οξέα είναι μια ομάδα ενώσεων που βρίσκονται στο οίνο και προέρχονται κυρίως από τη ζύμωση. Τα οξέα



Εικόνα 8. Μονοπάτι σύνθεσης πτητικών λιπαρών οξέων

αυτά είναι συνήθως κορεσμένα λιπαρά οξέα ευθείας αλυσίδας με μήκος ανθρακικής αλυσίδας που κυμαίνεται από 2 έως 18 άτομα. Ορισμένα βασικά πτητικά λιπαρά οξέα στο οίνο, που προέρχονται κυρίως από μούρα σταφυλιών, περιλαμβάνουν το 3-μεθυλοβουτυρικό οξύ, το εξανοϊκό οξύ, το οκτανοϊκό οξύ, το προπιονικό οξύ και το βουτυρικό οξύ. Το οξικό οξύ είναι το πιο διαδεδομένο πτητικό λιπαρό οξύ στο οίνο, αντιπροσωπεύοντας πάνω από το 90% του συνόλου των πτητικών οξέων. Η συγκέντρωσή του κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 150 και 900 mg/L. Η ιδανική

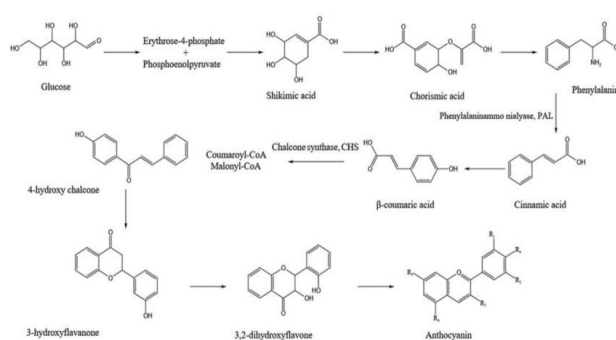
συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων στον οίνο κυμαίνεται γενικά μεταξύ 0,4 και 0,6 g/L. Η υπέρβαση των 0,8 g/L μπορεί να οδηγήσει σε δυσάρεστη γεύση, ενώ επίπεδα άνω του 1,0 g/L μπορούν να προσδώσουν μια γεύση ξυδιού που υπερκαλύπτει άλλα χαρακτηριστικά του κρασιού, καθιστώντας το οίνος ασύμβατο στο σύνολό του. (He et al., 2023)

Ορισμένα λιπαρά οξέα, συμπεριλαμβανομένων του προπιονικού οξέος, του βουτυρικού οξέος, του ισοβουτυρικού οξέος, του βαλερικού οξέος, του 2-μεθυλοβουτυρικού οξέος, του καπροϊκού οξέος, του οκτανοϊκού οξέος, του εννεανοϊκού οξέος και του καπρικού οξέος, συνδέονται με δυσάρεστες οσμές όπως ξινίλα, καυστικότητα, λιπαρότητα ή τυρί. Για να διατηρηθεί ο φρουτώδης χαρακτήρας του κρασιού, είναι σκόπιμο να διατηρείται η συνολική συγκέντρωση λιπαρών οξέων κάτω από 50 έως 100 mg/L. Συνολικά, η κατανόηση και ο έλεγχος της παρουσίας και της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων στον οίνο είναι απαραίτητα για την επίτευξη των επιθυμητών προφίλ αρώματος και γεύσης, αποφεύγοντας παράλληλα ανεπιθύμητα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. (He et al., 2023)

Μεταξύ των διαφόρων τύπων οξέων που έχουν εντοπιστεί στους οίνους, τα λιπαρά οξέα είναι εκείνα που θεωρείται ότι παίζουν τον πιο πιθανό ρόλο στη διαμόρφωση του αρώματος του κρασιού. Αυτό αποδίδεται σε διάφορους παράγοντες, όπως το χαμηλό όριο ανίχνευσής τους, οι σχετικά υψηλότερες συγκεντρώσεις τους στους οίνους σε σύγκριση με άλλα οξέα και η ικανότητά τους να εξατμίζονται επαρκώς σε τυπικές θερμοοίνοες. Το άρωμα που συνδέεται με τα λιπαρά οξέα έχει παρομοιαστεί με αυτό του ξυδιού, του βουτύρου, του τυριού, των λαχανικών και του κρόκου, με την ομοιότητα να γίνεται εντονότερη όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος του λιπαρού οξέος. (Tomás-Barberán et al., 1992)

Πτητικές Φαινόλες

Οι πτητικές φαινόλες έχουν τη δυνατότητα να ασκούν τόσο θετικές όσο και αρνητικές επιδράσεις στο άρωμα του οίνου και η φύση της επίδρασής τους εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους, η οποία χαρακτηρίζεται από εξαιρετικά χαμηλό όριο ανίχνευσης,



Εικόνα 9. Μονοπάτι σύνθεσης φαινολώ

και από τις ξεχωριστές αρωματικές τους ιδιότητες. Διαπιστώθηκε ότι αυτή η αρωματική ποιότητα αποδίδεται κυρίως στις 4-αιθυλοφαινόλες. Επιπλέον, συνάγεται ότι η 4-αιθυλοφαινόλη κατέχει μεγαλύτερη σημασία στη συμβολή στο άρωμα από την 4-αιθυλο-γουαϊακόλη. Το ελκυστικό άρωμα που συνδέεται με την 4-αιθυλοφαινόλη, το οποίο χαρακτηρίζεται από δερμάτινες, ξύλινες και φαρμακευτικές νότες, μπορεί να πάρει δυσμενή τροπή καθώς αυξάνεται η συγκέντρωσή της. (Tomás-Barberán et al., 1992)

Οι λευκοί οίνοι, αντίθετα, διακρίνονται από αυξημένα επίπεδα 4-βινυλοφαινολών και σχετικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις 4-αιθυλοφαινολών. Το αντίστροφο ισχύει για τους ερυθρούς οίνους, μια διάκριση που αποδίδεται στην παρουσία ορισμένων ενώσεων, κυρίως ταννινών υψηλού μοριακού βάρους, οι οποίες δρουν ως αναστολείς του σχηματισμού 4-βινυλοφαινόλης. (Aslan et al., 2006). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι πτητικές φαινόλες δεν υπάρχουν φυσικά στα γλεύκη σταφυλιών, αλλά μάλλον προέρχονται μέσα στους οίνους μέσω των μεταβολικών διεργασιών που αφορούν συγκεκριμένες πρόδρομες ουσίες, ιδίως το p-κουμαρικό οξύ και το φερουλικό οξύ. Οι ζύμες διευκολύνουν την αποκαρβοξυλίωση αυτών των πρόδρομων ουσιών, με αποτέλεσμα το σχηματισμό 4-βινυλοφαινόλης και 4-βινυλο-γουαϊακόλης, αντίστοιχα. Επιπλέον, πτητικές φαινόλες μπορούν να προκύψουν μέσω της χημικής αποδόμησης της λιγνίνης εντός των βαρελιών κρασιού κατά τη διαδικασία παλαίωσης. Ο τύπος του ξύλου των βαρελιών και η επεξεργασία του, όπως το ψήσιμο, επηρεάζουν σημαντικά τις ποσότητες των πτητικών φαινολών που παράγονται με αυτόν τον τρόπο. (Tomás-Barberán et al., 1992)

2.1.2.2. Φαινολικές ενώσεις

Οι πολυφαινόλες είναι δευτερογενείς μεταβολίτες με διαφορετικές χημικές δομές και λειτουργίες και χαρακτηρίζονται από την παρουσία ενός ή περισσότερων υδροξυλίων άμεσα συνδεδεμένων σε βενζολικό δακτύλιο. (Roussis et al., 2008)

Οι φαινολικές ενώσεις διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο χρώμα και τη γεύση των τροφίμων και των ποτών και η τακτική κατανάλωσή τους σε μια δίαιτα έχει συσχετιστεί με ευεργετικά αποτελέσματα για την ανθρώπινη υγεία. Ορισμένες φαινολικές ενώσεις που βρίσκονται στα κρασιά είναι αντιοξειδωτικά που συμβάλλουν στη μείωση του κινδύνου καρδιαγγειακών παθήσεων, άλλες όπως η ρεσβερατρόλη, το γαλλικό οξύ και η κουερκετίνη έχουν ισχυριστεί ότι έχουν δράση κατά των αλλεργιών, της φλεγμονής, της υπέρτασης, της αρθρίτιδας και των καρκινογόνων. Ο τύπος και η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων στα κρασιά επηρεάζεται από τη χημική σύνθεση των πρώτων υλών (σταφύλια) που επηρεάζονται από την ποικιλία, το στάδιο ωρίμανσης, τις ατμοσφαιρικές συνθήκες κατά την ωρίμανση και τον τύπο του εδάφους. Ορισμένες φαινολικές ενώσεις μπορούν να εξαχθούν από ξύλο κατά τη διάρκεια του σταδίου γήρανσης και μπορεί επίσης να εμφανιστούν αντιδράσεις οξείδωσης αυξάνοντας τη σταθερότητα του κρασιού και τα ευχάριστα αισθητήρια χαρακτηριστικά του. (Bravo et al., 2006)

Οι φαινολικές ενώσεις αναστέλλουν την ανάπτυξη των ελεύθερων ριζών, που δημιουργούνται σε ένα ευρύ φάσμα στο ανθρώπινο σώμα, μειώνοντας έτσι σημαντικά τις καρδιαγγειακές παθήσεις, τον διαβήτη, διάφορους τύπους καρκίνου και την ποικιλία κινδύνου ανάπτυξης άλλων ασθενειών. (Kekelidze et al., 2018)

Τα κόκκινα κρασιά αποτελούν καλή διατροφική πηγή διαφόρων φαινολικών, συμπεριλαμβανομένων των παραγώγων βενζοϊκού και κινναμικού οξέος, των φλαβονολών, των φλαβονολών και των ανθοκυανινών. Τα λευκά κρασιά περιέχουν κυρίως υδροξυκινναμικά και βενζοϊκά οξέα. (Roussis et al., 2008)

Ωστόσο, το φαινολικό προφίλ του κρασιού δεν είναι ίδιο με εκείνο των νωπών σταφυλιών, καθώς προκύπτουν σημαντικές αλλαγές στη σύνθεση των φαινολικών κατά τη διαδικασία οινοποίησης, τόσο στο στάδιο σύνθλιψης των σταφυλιών όσο και στη διάρκεια της ζύμωσης και ωρίμανσης του. (Meyer et al., 1997) Η συγκέντρωση των χημικών συστατικών, όπως οι φαινολικές ενώσεις, στα σταφύλια και κατά συνέπεια στα κρασιά μπορεί να επηρεαστεί από περιβαλλοντικούς παράγοντες. (Belmiro et al., 2017)

Η ποσότητα των φαινολικών ενώσεων ποικίλλει σημαντικά σε διαφορετικούς τύπους οίνων ανάλογα με την ποικιλία σταφυλιών, εδαφολογικές και ατμοσφαιρικές συνθήκες, περιβαλλοντικοί παράγοντες στον αμπελώνα, χρησιμοποιούμενες αγρονομικές τεχνικές, ωρίμανση της διαδικασίας μούρων, υγεία των σταφυλιών, τεχνικές επεξεργασίας κρασιού. (Kekelidze et al., 2018)

Οι εντατικές έρευνες για τα ερυθρά κρασιά άρχισαν από το 1991 όταν έγινε γνωστό για το «Γαλλικό Παράδοξο». Σύμφωνα με αυτό το φαινόμενο, στη Γαλλία, όπου η τακτική και μέτρια κατανάλωση ερυθρών οίνων είναι παραδοσιακή, παρά την πρόσληψη τροφής πλούσια σε χοληστερόλη, το ποσοστό των καρδιαγγειακών παθήσεων είναι χαμηλό και η διάρκεια ζωής είναι υψηλή. Οι τακτικοί και μέτριοι καταναλωτές ερυθρών οίνων έχουν 20-30% λιγότερη προδιάθεση για την καρδιαγγειακή νόσο. (Marquez et al., 2012)

Φαινολικά συστατικά του κρασιού

Οι φαινολικές ενώσεις που βρίσκονται στο κόκκινο οίνος μπορούν να χωριστούν σε δύο ομάδες, τα μη φλαβονοειδή και τα φλαβονοειδή. Τα μη-φλαβονοειδή φαινολικά αποτελούνται από κινναμωνικά οξέα (καφεϊκά, π-κουμαρικά και φερουλικά οξέα), βενζοϊκά οξέα (γαλλικό, βανιλικό και συριγγικό οξύ) και στιλβένια (ρεσβερατρόλη). Τα φλαβονοειδή περιλαμβάνουν φλαβανόλες (για παράδειγμα, κατεχίνη, επικατεχίνη) φλαβονόλες (κερκετίνη, μυρικετίνη, ρουτίνη και καμπεφερόλη), ανθοκυανιδίνες (για παράδειγμα, μαλβιδίνη, πετουνινιδίνη και πενονιδίνη), φλαβόνες (λουτεολίνη και απιγενόνη) και φλαβόνες (ναρρενίνη). Ένα σημαντικό ποσοστό του φαινολικού περιεχομένου στο κρασί προέρχεται από τις τανίνες, οι οποίες υποδιαιρούνται σε συμπυκνωμένες και υδρολύσιμες τανίνες. (Belmiro et al., 2017)

Οι φλαβανόνες είναι συστατικά του ξύλου του βαρελιού στα οποία αποθηκεύεται ο οίνος και βρίσκονται μόνο σε αυτούς που είναι παλαιωμένοι σε δρύινα βαρέλια, ενώ οι φλαβονόλες είναι συστατικά των σταφυλιών και εντοπίζονται στο φλοιό και στα γίγαρτα. Έχουν κίτρινο χρώμα και βρίσκονται και σε ερυθρά αλλά και σε λευκά σταφύλια. (Σουφλερός, 2015, σελ. 223)

Στις μη φλαβονοειδείς φαινόλες ανήκουν μονομερείς φαινολικές ενώσεις που είναι παράγωγα του βεζοϊκού ή του κινναμωνικού οξέος, αλλά και άλλες φαινολικές ενώσεις όπως τα στιλβένια. Από τα στιλβένια, η trans-ρεσβερατρόλη (3,5,4-τριυδροξυ-trans-στιλβένιο) έχει μελετηθεί πολύ περισσότερο καθώς είναι η κύρια υπεύθυνη ουσία στους

ερυθρούς οίνους που έχει ευεργετικές επιδράσεις για την υγεία του ανθρώπου. (Σουφλερός, 2015, σελ. 224)

Μη φλαβονοειδή

Πριν την παλαίωση του κρασιού ανιχνεύονται τα φαινολικά οξέα με τα παράγωγα τους, οι πτητικές φαινόλες και τα στιλβένια, τα οποία είναι συστατικά του φλοιού και της σάρκας, και εκχυλίζονται εύκολα με την θραύση της ράγας. Τα ίδια δεν προσδίδουν κάποιο άρωμα ή γεύση ή χρώμα, αλλά όταν οξειδωθούν γίνονται κίτρινα και αποδίδουν το χρυσοκίτρινο χρώμα στα λευκά κρασιά, επειδή δε κάποια προϊόντα τους κατά τον μεταβολισμό των ζυμών είναι πτητικά φαινολικά συστατικά, προσδίδουν άρωμα στα κρασιά. (Jackson, R. S. 2008)

Από τα δύο βασικότερα φαινολικά οξέα σε μεγαλύτερο ποσοστό βρίσκονται τα υδροξυκιναμωμικά και τα παράγωγα αυτών που είναι κυρίως εστέρες και προκύπτουν από αντίδραση με το τρυγικό οξύ ή ακόμα και με σάκχαρα, αλκοόλες ή άλλα οξέα.

Ενδεικτικά αναφέρονται κάποιες από τις εστεροποιήσεις που πραγματοποιούνται:

A) Τρυγικό οξύ+καφταρικό οξύ ↔ εστέρας του καφεϊκού οξέος

B) Τρυγικό οξύ+ κουταρικό οξύ ↔ εστέρας του p-κουμαρικού οξέος

Γ) Τρυγικό οξύ+φερταρικό οξύ ↔ εστέρας του φερουλικού οξέος

Και ενώ η υδρόλυση τους στην διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης είναι μικρής ταχύτητας, οι εστέρες αυτοί με την πηκτινο- μεθυλο- εστεράση διασπώνται στα αντίστοιχα μονομερή τους.

Κιναμωμικά οξέα + ανθοκυανικοί μονοσακχαρίτες ↔ ακυλιωμένες ανθοκυάνες

Κατά την ταυτοποίηση φαινολικού περιεχομένου στα κρασιά, σε ότι σχετίζεται με τα βενζοϊκά οξέα, έχουν εντοπιστεί επτά στο σύνολο τους, εκ των οποίων τα ελεύθερα, κυρίως στα κόκκινα κρασιά από υδρόλυση των γλυκοζιτών, ή από θερμική αποσύνθεση ανθοκυανών. Στα σταφύλια τα βενζοϊκά οξέα είναι σε ένωση με τους γλυκοζίτες και ελευθερώνονται μετά από όξινη υδρόλυση, ή βρίσκονται σε εστερική μορφή και ελευθερώνονται με αλκαλική υδρόλυση. Οι διαφορές των βενζοϊκών οξέων είναι στους υποκαταστάτες του βενζολικού τους δακτυλίου. (Ribéreau-Gayon, P. 2006)

Τα φαινολικά οξέα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

A. Τα βενζοϊκά οξέα C6-C1: Βρίσκονται στο σταφύλι με μορφή σύνθετων χημικών ενώσεων. Μερική αποικοδόμηση των ανθοκυανών με αλκαλική σαπωνοποίηση συντελεί στην εμφάνιση ελεύθερων βενζοϊκών οξέων.

Σε ελεύθερη κατάσταση εμφανίζονται τα βενζοϊκά οξέα κατά τη διάρκεια της παλαίωσης των οίνων, κι έτσι παρατηρείται και αύξηση της περιεκτικότητας τους. Τέλος, συμμετέχουν και στη δομή των ταννινών, αποτελώντας ένα από τα κύρια συστατικά αυτών. (Σουφλερός, 2015, σελ. 226)

Β. Τα κινναμωνικά οξέα C6-C3: Περιέχονται στους οίνους και στα σταφύλια με μορφή ενώσεων με τις ανθοκυάνες και το τρυγικό οξύ. (Σουφλερός, 2015, σελ. 226)

Βενζοϊκά οξέα

Τα πιο συνηθισμένα παράγωγα των βενζοϊκών οξέων που βρίσκονται στο οίνο είναι το γαλλικό οξύ, το γεντισικό οξύ, το π-υδροξυβενζοϊκό οξύ, το πρωτοκατεχικό οξύ, το συριγγικό οξύ, το σαλικυλικό οξύ και το βανιλικό οξύ. (Gonçalves et al., 2013)

Στο οίνο το π-υδροξυβενζοϊκό οξύ μπορεί να βρεθεί κυρίως στην ελεύθερη μορφή του. Το γαλλικό οξύ (3,4,5-τριυδροξυβενζοϊκό οξύ) περιγράφεται ως το πιο σημαντικό βενζοϊκό οξύ, αφού είναι ο πρόδρομος όλων των ταννινών που υδρολύονται και περιλαμβάνεται στις συμπυκνωμένες τανίνες. Εκτός από αντιβακτηριακές ιδιότητες, το γαλλικό οξύ έχει και αντιοξειδωτική δράση. Το γαλλικό οξύ έχει προταθεί ότι είναι υποψήφιο για τη θεραπεία όγκων του εγκεφάλου καθώς καταστέλλει τη βιωσιμότητα των κυττάρων, τον πολλαπλασιασμό, την εισβολή παθογόνων μικροοργανισμών στο ανθρώπινο σώμα. (Gonçalves et al., 2013)

Το γαλλικό οξύ (3,4,5-τριυδροξυβενζοϊκό οξύ) είναι μια κύρια φαινολική ένωση που προέρχεται από σπόρους και φλούδες σταφυλιού. Έχει ισχυρές αντιοξειδωτικές ιδιότητες, προστατεύοντας το οίνο από τις οξειδωτικές βλάβες. Επιπλέον, το γαλλικό οξύ συμβάλλει στη στυπτικότητα και την πικράδα, ιδιαίτερα αισθητή στα κόκκινα κρασιά. Το πρωτοκατεχουικό οξύ (3,4-διυδροξυβενζοϊκό οξύ) είναι ένα άλλο υδροξυβενζοϊκό οξύ που υπάρχει στο οίνο. Έχει αντιμικροβιακές και αντιοξειδωτικές ιδιότητες, βοηθώντας στη διατήρηση της γεύσης και της σταθερότητας του κρασιού. Συμβάλλει επίσης στη συνολική πολυπλοκότητα και στυφότητα του κρασιού. Το π-υδροξυβενζοϊκό οξύ βρίσκεται σε μικρότερες ποσότητες σε σύγκριση με άλλα υδροξυβενζοϊκά οξέα. Προσθέτει στη φαινολική πολυπλοκότητα του κρασιού και έχει ήπιες αντιμικροβιακές ιδιότητες, βοηθώντας στη συντήρηση του κρασιού. Το χλωρογενικό οξύ είναι ένας εστέρας υδροξυκινναμικού οξέος που βρίσκεται στα σταφύλια. Δρα ως αντιοξειδωτικό και συμβάλλει στην πικράδα και τη στυφότητα του κρασιού. Είναι επίσης πρόδρομος σε ορισμένες πτητικές φαινόλες που μπορούν να επηρεάσουν το άρωμα του κρασιού. Το βανιλικό οξύ είναι ένα παράγωγο του

φερουλικού οξέος και συνεισφέρει διακριτικές νότες βανίλιας στο οίνο. Έχει αντιοξειδωτικές ιδιότητες και προσθέτει στην πολυπλοκότητα και το αισθητηριακό προφίλ του κρασιού. Το συριγγικό οξύ είναι ένα άλλο υδροξυβενζοϊκό οξύ που συμβάλλει στη σταθερότητα του χρώματος και της γεύσης του κρασιού. Έχει αντιοξειδωτικές ιδιότητες και προσδίδει ένα ελαφρώς πικάντικο και άρωμα σαν βανίλια στο οίνο. Το ελλαγικό οξύ είναι ένα διμερές φαινολικό οξύ που βρίσκεται σε κρασιά παλαιωμένης βελανιδιάς. Έχει ισχυρές αντιοξειδωτικές ιδιότητες και μπορεί να συνδεθεί με πρωτεΐνες, συμβάλλοντας στη στυπτικότητα και την αίσθηση στο στόμα του κρασιού. (De Villiers et al., 2011; Mateus & De Freitas, 2001)

Κινναμωνικά οξέα

Τα κινναμωνικά οξέα είναι μία από τις πιο αντιπροσωπευτικές κατηγορίες φαινολικών οξέων που βρίσκονται τόσο στα σταφύλια όσο και στο οίνο. Τα παράγωγά τους προέρχονται σχεδόν αποκλειστικά από το π-κουμαρικό οξύ, το καφεϊκό οξύ και το φερουλικό οξύ. Συνήθως εμφανίζονται εστεροποιημένα με σάκχαρα, διάφορες αλκοόλες ή οργανικά οξέα, κυρίως τρυγικό οξύ. Τέλος, σχετίζονται με τη διαδικασία καστανώματος του κρασιού και είναι πρόδρομοι πτητικών φαινολικών ενώσεων. (Gonçalves et al., 2013)

Το καφεϊκό οξύ είναι ένα εξέχον υδροξυκινναμικό οξύ γνωστό για την αντιοξειδωτική του δράση. Επηρεάζει την πικράδα και τη στυφότητα του κρασιού και χρησιμεύει ως πρόδρομος των πτητικών φαινόλων που επηρεάζουν το άρωμα. Το p-κουμαρικό οξύ παίζει σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη του αρωματικού προφίλ του κρασιού. Μπορεί να μετατραπεί σε πτητικές φαινόλες κατά τη διάρκεια της ζύμωσης, συμβάλλοντας στον χαρακτήρα «Brett» του κρασιού, που συχνά περιγράφεται ως αχυρώνας ή φαρμακευτικός. Το φερουλικό οξύ επηρεάζει το άρωμα και τη σταθερότητα του χρώματος του κρασιού. Μπορεί να μετατραπεί σε αρώματα σαν γαρύφαλλο κατά τη ζύμωση και δρα ως αντιοξειδωτικό, συμβάλλοντας στην αίσθηση του κρασιού στο στόμα. Το ο-κουμαρικό οξύ είναι λιγότερο κοινό, αλλά συμβάλλει στη φαινολική πολυπλοκότητα του κρασιού. Έχει αντιοξειδωτικές ιδιότητες και μπορεί να επηρεάσει τη στυφότητα και την πικράδα του κρασιού. (De Villiers et al., 2011; Mateus & De Freitas, 2001)

Φλαβονοειδή

Τα φλαβονοειδή τα συναντάμε στα ανώτερα φυτά ,αλλά και στα βρύα. Έχουν έντονες αντιοξειδωτικές ιδιότητες, δεσμεύουν τις ελεύθερες ρίζες και δρουν ευεργετικά στην υγεία του ανθρώπου. Επιπλέον προστατεύουν τα φυτά από την UV ακτινοβολία και από μολύνσεις. (Buckingham, J., & Munasinghe, V. R. N. 2015)

Στην δομή τους συναντάμε δύο φαινολικούς δακτυλίους που ενώνονται με έναν ετεροκυκλικό δακτύλιο που περιέχει οξυγόνο. Αν ο ετεροκυκλικός δακτύλιος είναι κορεσμένος έχουμε τις φλαβανόνες και φλαβάνες, ενώ αν είναι ακόρεστος, τις ανθοκυάνες, φλαβόνες και φλαβολόνες. (Buckingham, J., & Munasinghe, V. R. N. 2015)

Τα φλαβονοειδή που συναντάμε στο κρασί κυρίως είναι, οι φλαβονόλες, οι φλαβαν-3-όλες και οι ανθοκυάνες, και λιγότερο οι φλαβαν-3,4-διόλες (λευκοανθοκυάνες). (Buckingham, J., & Munasinghe, V. R. N. 2015)

Φλαβονόλες

Οι φλαβονόλες ανήκουν στις κίτρινες χρωστικές, βρίσκονται στο φλοιό των σταφυλιών υπό μορφή γλυκοζιτών και προστατεύουν την σάρκα από την UV ακτινοβολία. Στα ερυθρά κρασιά έχουν ταυτοποιηθεί και οι τέσσερις: 3-γλυκοζίτες της κερκετίνης, της καμπεροόλης, της μυρισετίνης και της ισοραμνετίνης, ενώ στα λευκά κρασιά μόνο η κερκετίνη και η καμπεροόλη. Έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν σύμπλοκα με τις ανθοκυάνες. Αποτελούν σε ποσοστό έναντι του συνολικού φαινολικού περιεχομένου των κρασιών μόνο το 1-10%, (100 mg/l στα ερυθρά και 1-3 mg/l στα λευκά χωρίς εκχύλιση), το οποίο εξαρτάται από τον τρόπο καλλιέργειας της αμπέλου. (Buckingham, J., & Munasinghe, V. R. N. 2015)

Η ρουτίνη είναι ένας γλυκοζιτής φλαβονόλης που δρα ως ισχυρό αντιοξειδωτικό. Βοηθά στην προστασία του κρασιού από το οξειδωτικό στρες και συμβάλλει στη σταθεροποίηση του χρώματος σχηματίζοντας σύμπλοκα με ανθοκυανίνες. Η μυρικετίνη είναι μια φλαβονόλη με ισχυρές αντιοξειδωτικές ιδιότητες. Βοηθά στην προστασία του κρασιού από την οξειδωτική αποικοδόμηση και συμβάλλει στην πικράδα και τη στυφότητα, ενισχύοντας την πολυπλοκότητα του κρασιού. Κερκετίνη: Η κερκετίνη είναι μια βασική φλαβονόλη γνωστή για τις ισχυρές αντιοξειδωτικές της ιδιότητες. Προστατεύει το οίνο από τις οξειδωτικές βλάβες και σταθεροποιεί το χρώμα σχηματίζοντας σύμπλοκα με ανθοκυανίνες. Επηρεάζει επίσης την πικράδα και τη στυφότητα του κρασιού. Η Καμπεροόλη, μια άλλη φλαβονόλη, παίζει ρόλο παρόμοιο

με την κερσετίνη όσον αφορά την αντιοξειδωτική δράση και τη σταθεροποίηση του χρώματος. Συμβάλλει επίσης στην πικράδα και την πολυπλοκότητα του κρασιού. (De Villiers et al., 2011; Mateus & De Freitas, 2001)

Φλαβανόνες

Οι φλαβονόνες, ένας τύπος φλαβονοειδών, είναι διάφορες αρωματικές, άχρωμες κετόνες που προέρχονται από φλαβόνη που εμφανίζονται συχνά σε φυτά ως γλυκοζίτες. Διαφέρουν από τις φλαβονόλες κυρίως λόγω της απουσίας του δραστικού -OH στη θέση 3. Οι φλαβανόνες είναι ελάχιστα διαδεδομένες στη φύση και τα παράγωγά τους δεν είναι συστατικά των σταφυλών, αλλά ανήκουν στα φαινολικά συστατικά του ξύλου της δρυός. Επομένως, η παρουσία τους έχει διαπιστωθεί μόνο σε οίνους που παλαιώσαν σε δρύινα βαρέλια. Οι δύο σημαντικότερες φλαβανόνες είναι η (Κουράκου - Δραγώνα, Σταυρούλα, 1998)

Φλαβαν-3-όλες (κατεχίνες) και προκυανιδίνες

Η πιο γνωστή φλαβαν-3-όλη είναι η κατεχίνη, γι' αυτό και όλες τις φλαβαν-3-όλες τις λέμε κατεχίνες. Κυρίως βρίσκονται στους φλοιούς και στα γίγαρτα και σε πολύ μικρές ποσότητες στην σάρκα. (Buckingham, J., & Munasinghe, V. R. N. 2015)

Οι κατεχίνες που οξειδώνονται εύκολα πολυμερίζονται και προκύπτουν οι προανθοκυανιδίνες, οι οποίες με θέρμανση σε όξινο περιβάλλον παράγουν έγχρωμες ενώσεις, τις ανθοκυανιδίνες, και επιπλέον μπορούν να προσδεθούν σε πρωτεΐνες. Οι συνηθέστερες προανθοκυανιδίνες είναι οι προκυανιδίνες που προκύπτουν από τον συμπολυμερισμό κατεχίνης και επικατεχίνης. Κατά την παλαίωση των κρασιών, λαμβάνει χώρα πολυμερισμός των προκυανιδινών και προκύπτουν οι συμπυκνωμένες τανίνες οι οποίες δεν πρέπει να συγχέονται με τις τανίνες που ανήκουν στα μη φλαβονοειδή. (Buckingham, J., & Munasinghe, V. R. N., 2015)

Η κατεχίνη έχει δύο ασύμμετρα άτομα άνθρακα και δίνει τέσσερα ισομερή: την (+) και (-) κατεχίνη και την (+) και (-) επικατεχίνη. Στα σταφύλια και στους οίνους απαντούν κυρίως η (+) κατεχίνη και η (-) επικατεχίνη. (Δημητρίου. Σ, 2015)

Η κατεχίνη είναι πολύ ευοξειδωτή ουσία και όταν θερμανθεί σε όξινο περιβάλλον πολυμερίζεται προς ενώσεις με χρώμα κίτρινο, που προοδευτικά σκουραίνει, ανάλογα με το βαθμό πολυμερισμού και μπορεί να γίνει καστανόμαυρο. Σε τέτοια φαινόμενα οφείλεται το καφέτιασμα των οίνων και για τον λόγο αυτό η παρουσία κατεχινών στους λευκούς οίνους είναι ανεπιθύμητη. (Δημητρίου. Σ, 2015)

Η κατεχίνη είναι μια φλαβανόλη που επηρεάζει σημαντικά τη δομή και την αίσθηση του κρασιού. Συμβάλλει στη στυφότητα, την πικρία και τη συνολική πολυπλοκότητα του κρασιού, ενισχύοντας την αισθητηριακή εμπειρία. Η επικατεχίνη, ένα στερεοϊσομερές της κατεχίνης, παίζει παρόμοιο ρόλο στην επιρροή της δομής και της αίσθησης του κρασιού. Συμβάλλει στη στυπτικότητα, την πικράδα και ενισχύει την πολυπλοκότητα του κρασιού. (De Villiers et al., 2011; Mateus & De Freitas, 2001)

Εκτός από τις μονομοριακές κατεχίνες, έχουν βρεθεί στη φύση και συμπυκνωμένα φαινολικά παράγωγα, τα οποία όταν απομονώθηκαν και θερμάνθηκαν παρουσία ανόργανων οξέων έδωσαν κυανιδίνη, κατεχίνη και επικατεχίνη. Επειδή η κυανιδίνη είναι στη φύση το πιο διαδεδομένο ανθοκυανικό άγλυκο, τα παράγωγα αυτά ονομάστηκαν προκυανιδίνες (ή προανθοκυανιδίνες, αφού ορισμένες έδωσαν, αντί για κυανιδίνη, δελφινιδίνη) και είναι αφυδρογονωμένες κατεχίνες. Οι αφυδρογονώσεις μπορούν να συνεχιστούν με συνενώσεις περισσότερων μορίων προς σχηματισμό συμπυκνωμένων προκυανιδινών. (Δημητρίου. Σ, 2015)

Στα σταφύλια έχουν βρεθεί μέχρι τετραμερείς προκυανιδίνες, ενώ στους νέους οίνους βρίσκονται συνήθως διμερή, οπότε συμπεραίνουμε πως οι προκυανιδίνες μεγαλύτερου βαθμού συμπύκνωσης εκχυλίζονται δύσκολα. Κατά την ωρίμανση και παλαίωση οι προκυανιδίνες ενώνονται μεταξύ τους και με άλλα μόρια, προς σχηματισμό πολυμερών μεγάλου μοριακού βάρους που αντιστοιχούν στις συμπυκνωμένες ταννίνες, γιατί οι προκυανιδίνες είναι πρόδρομοι των ταννινών. (Δημητρίου. Σ, 2015)

Η περιεκτικότητα του οίνου σε κατεχίνες και προκυανιδίνες, όπως είναι αναμενόμενο, εξαρτάται κατά πολύ από την ποικιλία του αμπελιού. Όσον αφορά στην οινοποίηση, στην πρώτη φάση της ερυθρής, οι φλοιοί είναι πολύ σημαντικοί, εξαιτίας της ταχύτητας με την οποία εκχυλίζονται τα ευδιάλυτα μονομοριακά φλαβονοειδή παράγωγα, που αφθονούν στους φλοιούς, με κύρια την (+)-κατεχίνη. Όσο μεγαλώνει ο χρόνος παραμονής του ζυμούμενου γλεύκους με τα στέμφυλα, μεγαλώνει ο ρόλος των γιγάρτων, που είναι πλούσια σε κατεχίνη και επικατεχίνη, αλλά κυρίως σε προκυανιδίνες. Τα συστατικά αυτά βρίσκονται σχεδόν στην πλειοψηφία τους στον εξωτερικό μαλακό χιτώνα των γιγάρτων. (Jackson, R. S., 2008)

Οι οίνοι δεν περιέχουν τόσες προκυανιδίνες όσες τα σταφύλια, γιατί η εκχύλιση είναι ατελής, ενώ κάποια ποσότητα προσροφάται από τους φλοιούς και από άλλα αιωρούμενα στερεά. Επίσης οι προκυανιδίνες ενώνονται με πρωτεΐνες, οξειδώνονται προς μη φαινολικά παράγωγα και πολυμερίζονται προς αδιάλυτα σύμπλοκα που καθιζάνουν. Έτσι, σε νέους οίνους η πλειοψηφία των προκυανιδινών είναι διμερείς και

τριμερείς, ενώ οι ερυθροί οίνοι περιέχουν είκοσι φορές περισσότερες προκυανιδίνες σε σχέση με τους λευκούς. (Jackson, R. S., 2008)

Η περιεκτικότητα ενός ερυθρού οίνου σε ταννίνες εξαρτάται από την ποικιλία και ιδιαίτερα από τις συνθήκες οινοποίησης και κυμαίνεται μεταξύ των 1 έως 4 g/L. στην περίπτωση των λευκών οίνων επηρεάζεται από την ένταση της απολάσπωσης και είναι της τάξης των 100 mg/L, όταν γίνει σωστή απολάσπωση και 200-300 mg/L σε οίνους από μη απολασπώμενα γλεύκη. (Δημητρίου. Σ, 2015)

Ανθοκυάνες

Ιδιαίτερης σημασίας φλαβονοειδές είναι και οι ανθοκυάνες, που βρίσκονται στο φλοιό και σπάνια στη σάρκα κάποιων ερυθρών ποικιλιών. Αυτές είναι που προσδίδουν το κόκκινο χρώμα στα κρασιά. Από τις εννέα γνωστές ανθοκυανιδίνες, τις πέντε τις βρίσκουμε ως δομικά συστατικά των ανθοκυανών του κρασιού. (Ribéreau-Gayon, P., 2006)

Κατά την αλκοολική ζύμωση, προκαλείται η αναγωγή των συστατικών του γλεύκους, το υδρογόνο μεταφέρεται στις ανθοκυάνες από το συνένζυμο NADH₂ και προκαλεί αποχρωματισμό λόγω αναγωγής των ανθοκυανών. Με την οξυγόνωση των νλεων οίνων, οι ανθοκυάνες ξαναπαίρνουν το χρώμα τους. Οι ανθοκυάνες που έχουν υδροξύλια σε γειτονικές θέσεις (ο-θέσεις), όπως η δελφινιδίνη, η πετουνιδίνη και η κυανιδίνη, σχηματίζουν σε όξινο περιβάλλον σύμπλοκα με μέταλλα και κυρίως με αργίλιο, σίδηρο, χαλκό και μαγνήσιο, με αποτέλεσμα να προκαλείται στα κρασιά θόλωμα σιδήρου. Στο οίνο, πάντως, υπάρχουν πολύ λίγες ανθοκυάνες με γειτονικά υδροξύλια. Οι ταννίνες ενώνονται με ανθοκυάνες. Υπάρχουν δύο παράγοντες ισορροπίας αυτών των ενώσεων: το pH και ο θειώδης ανυδρίτης. Στο νέο και το παλαιωμένο οίνο αυτές οι ενώσεις τανινών δεν έχουν το ίδιο χρώμα. (Τσακίρης. Α, σελ. 254-255, 2017)

Σε οίνους με pH 2,7 το 50% των ανθοκυανών βρίσκονται στην έγχρωμη μορφή και το υπόλοιπο στην άχρωμη. Σε pH 3,5 αρχίζει να εμφανίζεται η ιώδης μορφή. Σε pH>4 το χρώμα τους μεταβάλλεται από μωβ σε μπλε και σε pH ουδέτερα ή αλκαλικά γίνεται κίτρινο. (Δημητρίου. Σ, 2015)

Επίσης, η ένωση των ανθοκυανών με το θειώδη ανυδρίτη οδηγεί στο σχηματισμό άχρωμων ενώσεων με αποτέλεσμα το μερικό αποχρωματισμό των ερυθρών οίνων μετά τη θείωση. Δεδομένου όμως ότι η δράση του θειώδη ανυδρίτη είναι αμφίδρομη, το χρώμα επανέρχεται σταδιακά (Τσακίρης. Α, σελ. 254-255, 2017). Όταν με την

επίδραση του οξυγόνου η αλκοόλη οξειδώνεται προς ακεταλδεΐδη, που έχει μεγαλύτερη συγγένεια με το θειώδη ανυδρίτη, ο ελεύθερος δO₂ του οίνου μειώνεται λόγω δέσμευσής του από την αλδευδομάδα, άρα η ένωση ανθοκυάνη- δO₃H-ελευθερώνει θειώδη ανυδρίτη προς αποκατάσταση της ισορροπίας. Πάντως ο αποχρωματισμός με θειώδη ανυδρίτη συμβαίνει μόνο στους νέους οίνους, όπου το μεγαλύτερο μέρος των ανθοκυανών είναι ελεύθερο, ενώ στους παλιούς έχει ήδη επέλθει συμπύκνωση και πολυμερισμός των ανθοκυανών, που με αυτές τις μορφές δεν ενώνονται με θειώδη ανυδρίτη. (Κουράκου – Δραγώνα. Σ, 1998)

Η κυανιδίνη που βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό στα σταφύλια μετά τον περκασμό τους, για σχεδόν δύο εβδομάδες αυξάνει η περιεκτικότητά της, όσο διαρκεί η ωρίμανση τους. Λόγω της αστάθειας της και της αλληλεπίδραση της με την δελθινιδίνη, παράγεται η μαλβιδίνη που αποτελεί την κυριότερη ανθοκυανιδίνη όλων των κρασιών και των σταφυλιών. (Buckingham, J., & Munasinghe, V. R. N., 2015)

Οι ανθοκυάνες, σε αντίθεση με το σύνολο των φαινολών, μπορούν να αποτελέσουν καθοριστικό παράγοντα για την κατάταξη των οινοποιήσιμων ποικιλιών. Απαντούν στη φύση σε μορφή ετεροζιτών, οι οποίοι ως ακετάλες, υδρολύονται εύκολα προς ένα άγλυκο και ένα ή περισσότερα μόρια σακχάρων. Οι ανθοκυάνες συμπεριφέρονται ως κατιόντα και συνδυάζονται πάντα με ένα ανιόν. (Δημητρίου. Σ, 2015)

Από τις ανθοκυανιδίνες των σταφυλιών και των οίνων η πιο διαδεδομένη είναι η κυανιδίνη, ενώ η πιο ασταθής είναι η δελφινιδίνη, λόγω των φαινολικκών -OH σε ο-θέση. Αυτές οι δύο είναι και οι πρόδρομοι ανθοκυανιδινών σταθερότερων μορφών, όπως η πεονιδίνη και η μαλβιδίνη που δεν έχουν -OH σε ο-θέση. Έτσι, στα σταφύλια ερυθρών ποικιλιών μετά τον περκασμό εμφανίζεται η κυανιδίνη και η συγκέντρωσή της αυξάνεται, όπως της δελφινιδίνης, τις πρώτες δεκαπέντε μέρες ωρίμανσης, τελικά όμως επικρατεί κατά πολύ η μαλβιδίνη, που είναι η κύρια ανθοκυανιδίνη όλων σχεδόν των σταφυλιών και των έγχρωμων οίνων. (Δημητρίου. Σ, 2015)

Όσον αφορά τα σάκχαρα των ανθοκυανών, όλες έχουν ένα στη θέση -3, στην οποία το -OH έχει ειδικές ιδιότητες και η γλυκοζιδίωση του είναι απαραίτητη για τη σταθεροποίηση του μορίου (Ribéreau-Gayon, P., 2006). Ο μονογλυκοζίτης της μαλβιδίνης αποτελεί τη βάση του χρώματος των ερυθρών σταφυλιών και οίνων, ενώ η αλκυλιωμένη μορφή του διαφέρει από ποικιλία σε ποικιλία (Συμεού, Ελένη Λ., 2010). Πολλοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν την σύσταση των προκυανιδινών: Η ποικιλία, ο τόπος καλλιέργειας, το κλίμα, η εδαφική απόδοση, ο τρόπος καλλιέργειας, οι συνθήκες εκχύλισης, η μέθοδος οινοποίησης.

Η μαλβιδίνη-3-O-γλυκοσίδη είναι μια πρωτογενής ανθοκυανίνη που δίνει το χρώμα στο κόκκινο οίνο. Αλληλοεπιδρά με άλλες φαινολικές ενώσεις για να σταθεροποιήσει το χρώμα και είναι ευαίσθητο στις αλλαγές του pH, επηρεάζοντας την απόχρωση των κόκκινων οίνων. (De Villiers et al., 2011; Mateus & De Freitas, 2001)

Σύμπλοκα ανθοκυανών

Η εξαιρετική δραστηριότητα του ετεροκυκλικού δακτυλίου του μορίου των φλαβονοειδών φαινολών ευνοείτο σχηματισμό ενδοφλαβονικών δεσμών. Έτσι τα μόρια των κατεχινών έχουν την τάση να ενώνονται προς σχηματισμό διμερών παραγώγων, οι προκυανιδίνες να πολυμερίζονται προς ταννίνες και οι ανθοκυάνες να ενώνονται με ταννίνες προς πολυμερή ταννινών-ανθοκυανών, που αντίθετα με τις ελεύθερες ανθοκυάνες, έχουν αρκετή σταθερότητα. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο οι ταννίνες σταθεροποιούν το χρώμα των ερυθρών οίνων. Όταν τα πολυμερή είναι μικρού μοριακού βάρους, έχουμε τις συμπυκνωμένες ανθοκυάνες, στις οποίες το μόρω εξακολουθεί να έχει μορφή φλαβυλίου και να είναι έγχρωμο. Αντίθετα, σε πολυμερή υψηλού βαθμού συμπύκνωσης επικρατεί το χρώμα της ταννίνης, οπότε έχουμε τις πολυμερισμένες ανθοκυάνες. Σε αυτές οφείλεται το κεραμίδι χρώμα που αποκτούν οι ερυθροί οίνοι παλαιώνοντας. Το χρώμα των παλαιών οίνων οφείλεται σε ταννίνες, ή σε πολυμερή ταννινών-ανθοκυανών μεγάλης συμπύκνωσης και σχεδόν καθόλου σε ελεύθερες ανθοκυάνες (Κουράκου – Δραγώνα. Σ, 2998)

Εκτός από τις ταννίνες, οι ανθοκυάνες δημιουργούν έγχρωμα σύμπλοκα και με άλλες ανθοκυάνες, καθώς και με άλλες οργανικές ενώσεις, συνήθως άχρωμες, με συνέπεια το σχηματισμό συσσωματωμάτων που διατηρούνται εξαιτίας δεσμών χαμηλής ενέργειας, δηλαδή υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων και δεσμών υδρογόνου. Τέτοιες ενώσεις είναι φλαβονοειδείς και μη φλαβονοειδείς, αμινοξέα (κυρίως προλίνη και αργινίνη), οργανικά οξέα, πολυσακχαρίτες και πουρίνες. Όλα αυτά τα σύμπλοκα αυξάνουν την ένταση και την απόχρωση και σταθεροποιούν το χρώμα των ερυθρών οίνων. (Jackson, R. S., 2008)

Τα σύμπλοκα μεταξύ ανθοκυανών διατηρούνται από υδρόφιλες έλξεις μεταξύ των μορίων γλυκόζης και από υδρόφοβες απώσεις από το νερό. Στην περίπτωση των δυνατότερων και πιο σταθερών συμπλοκών των ανθοκυανών με άλλες ενώσεις, οι σχηματίζονται ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ των ακυλομάδων των ανθοκυανών και των ενώσεων αυτών. Όπως ήδη αναφέρθηκε, οι ανθοκυάνες συμπλοκοποιούνται με πολλές διαφορετικές ενώσεις, στις οποίες όμως κυριαρχούν η επικατεχίνη, οι προκυανιδίνες,

τα κινναμωμικά οξέα και οι υδροξυκινναμωμικοί εστέρες. Η διακύμανση της σχετικής αναλογίας μεταξύ αυτών των ενώσεων είναι έντονη μεταξύ των διάφορων οίνων της ίδιας ποικιλίας, που παράχθηκαν σε διαφορετικές περιοχές, κάτι το οποίο εξηγεί τις χρωματικές διαφορές μεταξύ των οίνων αυτών. Οι παράγοντες που οδηγούν στη διάσπαση των συμπλοκών των ανθοκυανών είναι πολλοί. Η θέρμανση των σταφυλιών ή του οίνου που πραγματοποιείται κατά τη θερμοοινοποίηση, για να αυξηθεί η εκχύλιση του χρώματος, αποσταθεροποιεί τα σύμπλοκα μεταξύ ανθοκυανών. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλη απώλεια χρώματος κατά την ωρίμανση του οίνου, σε περίπτωση που το ποσό των ταννινών δεν είναι επαρκές. Οι ταννίνες βέβαια ευνοούν τον σχηματισμό έγχρωμων συμπλοκών με τις ανθοκυάνες. Η αλκοόλη επίσης αποσταθεροποιεί τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των συμπλοκών των ανθοκυανών, εμποδίζοντας την αλληλεπίδραση των μορίων του νερού. (Jackson, R. S., 2008). Επειδή η αλκοόλη αντιτίθεται στην ένωση των ανθοκυανών με μη έγχρωμες φαινόλες, το χρώμα που οφείλεται σε αυτές τις ενώσεις χάνεται σε μερικούς μήνες και παραμένουν μόνο οι μονογλυκοζίτες των πέντε ανθοκυανών. (Δημητρίου. Σ, 2015)

Υδροξυβενζαλδεΰδη

Η βανιλίνη, που προέρχεται από την παλαίωση δρυός, προσδίδει ξεχωριστές νότες βανίλιας στο οίνο. Ενισχύει την αρωματική πολυπλοκότητα και συμβάλλει στην απαλότητα και την ισορροπία του κρασιού. (De Villiers et al., 2011; Mateus & De Freitas, 2001)

2.1.3.1. Cabernet Sauvignon

Το Cabernet Sauvignon, μια παγκοσμίως γνωστή ποικιλία ερυθρού σταφυλιού, προέρχεται από την περιοχή του Μπορντό της Γαλλίας και είναι προϊόν μιας φυσικής διασταύρωσης μεταξύ Cabernet Franc και Sauvignon Blanc, υβριδισμού που πιστεύεται ότι συνέβη τον 17ο αιώνα. Η προσαρμοστικότητα του σταφυλιού σε διαφορετικά εδάφη και κλίματα έχει διευκολύνει την ευρεία καλλιέργειά του, από τις εύκρατες περιοχές της Ευρώπης έως τις αμπελουργικές περιοχές του Νέου Κόσμου όπως η Καλιφόρνια, η Αυστραλία και η Χιλή. Αμπελογραφικά, το Cabernet Sauvignon διακρίνεται για τα μικρά, παχύρρευστα μούρα του, τα οποία συμβάλλουν στην υψηλή περιεκτικότητά του σε φαινολικές ουσίες, ιδιαίτερα σε τανίνες, οδηγώντας σε κρασιά με αξιοσημείωτη δομή και δυνατότητα παλαίωσης σε δρύινα βαρέλια. Η ποικιλία

χαρακτηρίζεται από έντονα αρώματα φραγκοστάφυλου, κέδρου και, ανάλογα με το terroir, νότες μέντας, ευκαλύπτου ή καπνού. Γενικά, τα κρασιά Cabernet Sauvignon χαρακτηρίζονται από Φρούτα, ποώδεις νότες, μπαχαρικά και δρυς. Τα υψηλά επίπεδα τανίνης και η οξύτητά του παρέχουν τη ραχοκοκαλιά για κρασιά που μπορούν να παλαιώσουν για δεκαετίες, εξελίσσοντάς σύνθετα τριτογενή αρώματα με την πάροδο του χρόνου. (Tao et al., 2008; L. Zhang et al., 2023) (Robinson, J., & Harding, J., 2015; Coombe, B. G., & Dry, P. R., 2010)

2.1.3.2. Βλάχικο

Η ποικιλία σταφυλιού Βλάχικο, ιθαγενής στην περιοχή της Ηπείρου της Ελλάδας, είναι ένα κόκκινο σταφύλι γνωστό για την ιστορική του σημασία και την προσαρμοστικότητά του στα κακοτράχαλα, ορεινά εδάφη της καταγωγής του. Τεκμηριωμένο σε ιστορικά αρχεία ήδη από τη βυζαντινή εποχή, το Βλάχικο έπαιξε ζωτικό ρόλο στον οινοποιητικό πολιτισμό της Ηπείρου, συμβάλλοντας στην ξεχωριστή οινική ταυτότητα της περιοχής. Αμπελογραφικές μελέτες αναδεικνύουν τα μεσαίου μεγέθους μούρα και τα χαλαρά σμήνη του, τα οποία είναι κατάλληλα για τις δύσκολες κλιματολογικές συνθήκες της περιοχής, συμπεριλαμβανομένων των μεγάλων υψομέτρων και των σημαντικών ημερήσιων διακυμάνσεων της θερμοοίνοσας. Το Βλάχικο χαρακτηρίζεται από μέτρια οξύτητα, απαλές τανίνες και ένα ξεχωριστό μπουκέτο που συχνά περιλαμβάνει κόκκινα φρούτα, βότανα και διακριτικούς γήινους τόνους. Πρόσφατη έρευνα υπογραμμίζει τις δυνατότητές του στην παραγωγή ισορροπημένων οίνων με καλή δυνατότητα παλαίωσης όταν καλλιεργούνται με σύγχρονες αμπελουργικές πρακτικές. (Kourakou-Dragona, S., 2010; Zambetakis, G., & Diamantopoulos, P., 2018)

3. Μέθοδοι ανάλυσης αέρια και υγρή χρωματογραφία

Η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (SPME) σε λειτουργία headspace (HS-SPME) είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για την εξαγωγή και ανάλυση πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) από σύνθετες μήτρες. Η μέθοδος περιλαμβάνει την έκθεση μιας επικαλυμμένης ίνας, τυπικά κατασκευασμένης από τηγμένο πυρίτιο, στον άνω χώρο πάνω από ένα δείγμα, όπου υπάρχουν πτητικές ενώσεις στην αέρια φάση. Η

ίνα είναι επικαλυμμένη με ένα ροφητικό υλικό, όπως το πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS), το οποίο προσροφεί επιλεκτικά τις πτητικές οργανικές ενώσεις με βάση την κατάταμήσή τους μεταξύ της επίστρωσης ινών και του άνω χώρου. Κατά τη φάση της εκχύλισης, η ίνα εκτίθεται στον υπερκείμενο χώρο του δείγματος για μια προκαθορισμένη περίοδο, επιτρέποντας στα VOC να διαχυθούν και να προσροφηθούν στην επικάλυψη. Μετά από επαρκή έκθεση, η ίνα ανασύρεται και εισάγεται στη θύρα έγχυσης ενός αέριου χρωματογράφου (GC), όπου οι προσροφημένες ενώσεις εκροφούνται θερμικά και αναλύονται. Το HS-SPME είναι μια τεχνική χωρίς διαλύτες, αποτελεσματική και εξαιρετικά ευαίσθητη, η οποία είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την ανάλυση πτητικών οργανικών ενώσεων σε επίπεδο ίχνους σε περιβαλλοντικά δείγματα, τρόφιμα και αρώματα (Pawliszyn, 1997).

Οι ίνες CAR/PDMS 75 μm και DVB/CAR/PDMS 50/30 μm χρησιμοποιούνται στη μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (SPME) για την ανάλυση πτητικών ενώσεων, και κάθε μία έχει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά που την καθιστούν κατάλληλη για διαφορετικά είδη αναλύσεων.

Η CAR/PDMS 75 μm (Καρβόνιο/Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο) με διάμετρος ίνας 75 μm και ροφητικό υλικό καρβονίου (CAR) και πολυδιμεθυλοσιλοξάνιου (PDMS). Το CAR (Carboxen) είναι ένας πόρος με μικρή διάμετρο, κατάλληλος για την προσρόφηση μικρών πτητικών ενώσεων (π.χ., αλκοόλες, αλδεΐδες, οξέα, εστέρες). Το PDMS είναι ένα υδρόφοβο πολυμερές που προσροφά λιγότερο πολικές ενώσεις. Ιδανική για μικρά και πολικά μόρια. Χρησιμοποιείται για την ανάλυση γαλακτοκομικών προϊόντων όπως τυρί και γιαούρτι, όπου υπάρχουν πολλές μικρές πτητικές ενώσεις (π.χ., οξέα, αλκοόλες). Προσροφά, αλκοόλες, εστέρες, οξέα, αλδεΐδες, μικρά πτητικά μόρια. Πλεονεκτήματα είναι η υψηλή ευαισθησία στην εξαγωγή μικρών πτητικών ενώσεων, εξαιρετική για την ανάλυση προϊόντων όπου οι μικρές, πολικές πτητικές ενώσεις κυριαρχούν.

Η DVB/CAR/PDMS 50/30 μm (Διβινυλοβενζόλιο / Καρβόνιο / Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο) με διάμετρος ίνας 50 μm (εξωτερικό στρώμα) και 30 μm (εσωτερικό στρώμα) και ροφητικό υλικό: συνδυασμός διβινυλοβενζολίου (DVB), καρβονίου (CAR) και πολυδιμεθυλοσιλοξάνιου (PDMS). Το DVB είναι ένας πιο υδρόφοβος πόρος και προσροφά μεγαλύτερα και λιγότερο πολικά μόρια. Ο

συνδυασμός με CAR επιτρέπει την εξαγωγή μικρών πτητικών ενώσεων, όπως συμβαίνει και με την ίνα CAR/PDMS. Το PDMS εξάγει λιγότερο πολικές ενώσεις. Ιδανική για την ανάλυση σύνθετων πτητικών μιγμάτων που περιλαμβάνουν ενώσεις διαφόρων μεγεθών και πολικότητας. Χρησιμοποιείται συχνά για τον οίνο, που περιέχει μεγαλύτερες πτητικές ενώσεις, όπως τερπένια, φαινόλες, αλδεΐδες. Προσροφά, Τερπένια, φαινόλες, εστέρες, αλκοόλες, αλδεΐδες, μεγάλες και μικρές πτητικές ενώσεις. Πλεονεκτήματα είναι ο συνδυασμός των τριών υλικών επιτρέπει την εξαγωγή τόσο μικρών όσο και μεγαλύτερων πτητικών ενώσεων, εξασφαλίζοντας καλύτερη ανάλυση σε σύνθετα μείγματα όπως ο οίνος. (Díaz-Maroto, M. C. et al., 2005; Kallithraka, S. et al., 2005; Pillonel, L. et al., 2002; Vilanova, M., & Oliveira, J. M., 2012).

Η αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας (GC-MS), ιδιαίτερα με τετραπολικό ανιχνευτή μάζας, είναι μια ισχυρή αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό, την αναγνώριση και τον ποσοτικό προσδιορισμό πτητικών και ημιπτητικών ενώσεων σε πολύπλοκα μείγματα. Στο GC-MS, το δείγμα αρχικά εξατμίζεται και μεταφέρεται από ένα αδρανές αέριο μέσω μιας τριχοειδούς στήλης, όπου υφίσταται διαχωρισμό με βάση την πτητικότητα και την αλληλεπίδραση των ενώσεων με τη στατική φάση της στήλης. Οι διαχωρισμένες ενώσεις εισέρχονται στη συνέχεια στο φασματόμετρο μάζας, όπου ιονίζονται, συνήθως με κρούση ηλεκτρονίων, και στη συνέχεια φιλτράρονται από τον τετραπολικό αναλυτή μάζας. Το τετράπολο λειτουργεί δημιουργώντας ταλαντευόμενα ηλεκτρικά πεδία που επιτρέπουν μόνο ιόντα συγκεκριμένης αναλογίας μάζας προς φορτίο (m/z) να περνούν στον ανιχνευτή ανά πάσα στιγμή. Με σάρωση σε ένα εύρος τιμών m/z , το τετράπολο δημιουργεί ένα φάσμα μάζας που είναι χαρακτηριστικό για κάθε ένωση, επιτρέποντας τόσο ποιοτική όσο και ποσοτική ανάλυση (Smith, 2004).

Η δισδιάστατη αέρια χρωματογραφία (GC×GC) με ανιχνευτή φασματόμετρο μάζας χρόνου πτήσης (ToF-MS) είναι μια προηγμένη αναλυτική τεχνική που παρέχει ενισχυμένο διαχωρισμό και ταυτοποίηση πολύπλοκων μιγμάτων σε σύγκριση με το συμβατικό GC-MS. Στο GC×GC, το δείγμα διαχωρίζεται πρώτα σε μια πρωτογενή τριχοειδή στήλη και τα απόβλητα μεταφέρονται περιοδικά σε μια δεύτερη στήλη με διαφορετική στατική φάση, παρέχοντας ένα επιπλέον επίπεδο διαχωρισμού με βάση διαφορετικές χημικές ιδιότητες. Αυτή η ρύθμιση διπλής στήλης αυξάνει σημαντικά τη μέγιστη χωρητικότητα και την ανάλυση της ανάλυσης. Οι διαχωρισμένες ενώσεις στη

συνέχεια ανιχνεύονται χρησιμοποιώντας ένα ToF-MS, το οποίο μετρά τον χρόνο που χρειάζονται για να φτάσουν τα ιόντα στον ανιχνευτή αφού επιταχυνθούν από ένα ηλεκτρικό πεδίο. Επειδή το ToF-MS μπορεί να αποκτήσει φάσματα μάζας σε πολύ υψηλές ταχύτητες και με υψηλή ακρίβεια μάζας, είναι ιδιαίτερα κατάλληλο για την ανάλυση των πολύπλοκων και συχνά επικαλυπτόμενων κορυφών που δημιουργούνται στο GC×GC. Αυτή η τεχνική είναι ιδιαίτερα πολύτιμη για εφαρμογές που απαιτούν ολοκληρωμένο χημικό προφίλ, όπως η περιβαλλοντική ανάλυση και η μεταβολομική (Marriott & Kinghorn, 2005).

Η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) σε συνδυασμό με έναν ανιχνευτή διάταξης φωτοδιόδου (DAD) είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη αναλυτική μέθοδος για τον διαχωρισμό, την αναγνώριση και τον ποσοτικό προσδιορισμό συστατικών σε υγρά δείγματα. Στην HPLC, το δείγμα εισάγεται σε μια υγρή κινητή φάση, η οποία αντλείται σε υψηλή πίεση μέσω μιας στήλης γεμάτη με μια στατική φάση. Οι ενώσεις στο δείγμα αλληλεπιδρούν διαφορετικά με τη στατική φάση, οδηγώντας στον διαχωρισμό τους καθώς περνούν από τη στήλη. Ο ανιχνευτής DAD τοποθετείται στην έξοδο της στήλης και παρακολουθεί την απορρόφηση του φωτός UV-Vis σε ένα εύρος μηκών κύματος καθώς οι διαχωρισμένες ενώσεις εκλύονται από τη στήλη. Καταγράφοντας το φάσμα απορρόφησης κάθε ένωσης, το DAD παρέχει τόσο ποιοτικές πληροφορίες, όπως αναγνώριση ενώσεων με βάση τα μοναδικά τους φάσματα, όσο και ποσοτικές πληροφορίες μετρώντας την περιοχή κορυφής. Αυτή η τεχνική είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στη φαρμακευτική ανάλυση, τον έλεγχο της ποιότητας των τροφίμων και την περιβαλλοντική παρακολούθηση λόγω της υψηλής ευαισθησίας και της ικανότητάς της να ανιχνεύει και να διαφοροποιεί στενά συγγενείς ενώσεις (Snyder et al., 2012).

3.1. Προσδιορισμός πτητικών ενώσεων προϊόντων γάλακτος και οίνων με αέρια χρωματογραφία

Η ημιποσοτική ανάλυση των πτητικών ενώσεων στα γαλακτοκομικά προϊόντα και το οίνο με χρήση αέριας χρωματογραφίας περιλαμβάνει τον εντοπισμό και την εκτίμηση της συγκέντρωσης διαφόρων ενώσεων που σχετίζονται με το άρωμα. Αυτή η τεχνική επιτρέπει τη σύγκριση διαφορετικών δειγμάτων με βάση τα πτητικά προφίλ τους, παρέχοντας πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά γεύσης και τις πιθανές διαφορές

ποιότητας. Αν και δεν παρέχει απόλυτες συγκεντρώσεις, αυτή η μέθοδος προσφέρει πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τη σχετική αφθονία βασικών πτητικών ενώσεων, οι οποίες μπορεί να είναι απαραίτητες για τον ποιοτικό έλεγχο και την ανάπτυξη προϊόντων στη βιομηχανία τροφίμων και ποτών (Marsili, 1999).

Η χρήση συνδυασμού μιας μη πολικής στήλης (π.χ., Rxi-5MS) και μιας λίγο πιο πολικής στήλης (π.χ., Rxi-17SiLMS) σε συστήματα GC×GC-ToF-MS για τον προσδιορισμό πτητικών ενώσεων σε προϊόντα όπως η φέτα και το γιαούρτι γίνεται για να εξασφαλιστεί ο διαχωρισμός και η ανάλυση ενώσεων με διαφορετική πολικότητα και πτητικότητα. Ο συνδυασμός των δύο στηλών σε δισδιάστατη αέρια χρωματογραφία προσφέρει μια πολύ υψηλότερη διακριτική ικανότητα για τα σύνθετα δείγματα τροφίμων, εξασφαλίζοντας ότι μπορούν να αναλυθούν τόσο οι πτητικές όσο και οι ημιπτητικές ενώσεις. Η Rxi-5MS: Είναι στήλη με μη πολική στατική φάση και χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό υδρογονανθράκων και άλλων μη πολικών ενώσεων. Στην περίπτωση των γαλακτοκομικών προϊόντων, αυτή η στήλη είναι αποτελεσματική για την ανάλυση αλκανίων, αλκενίων και τερπενίων. Ενώ, η Rxi-17SiLMS: Είναι ελαφρώς πιο πολική από την Rxi-5MS και χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό πιο πολικών ενώσεων, όπως εστέρες, αλκοόλες και οξέα. Αυτές οι ενώσεις είναι πιο κοινές σε γαλακτοκομικά προϊόντα όπως η φέτα και το γιαούρτι και συμβάλλουν στο χαρακτηριστικό τους άρωμα και γεύση. (Cerny, C., & Grosch, W., 1996; Du, X., & Cadwallader, K. R. 2014; Peralta, J. M. et al., 2015; Vilar, M. J. et al., 2009).

Η χρήση πολικής στήλης τύπου Wax στον αέριο χρωματογράφο (GC-MS) για την ανάλυση πτητικών ενώσεων στον οίνο οφείλεται στο γεγονός ότι οι πολικές στήλες παρέχουν καλύτερο διαχωρισμό για πολικές ενώσεις, όπως οξέα, αλκοόλες και εστέρες, που συνήθως είναι πτητικά συστατικά του οίνου. Οι πολικές στήλες διαθέτουν στατική φάση που ευνοεί την αλληλεπίδραση με πολικά μόρια μέσω δυνάμεων όπως υδρογόνου και διπολικής έλξης, γεγονός που οδηγεί σε αποτελεσματικότερο διαχωρισμό και ανάλυση αυτών των ενώσεων. Η προσθήκη μιας όχι τόσο πολικής στήλης όπως η Mega-1 HT Fast σε συστήματα GC×GC-ToF-MS (δισδιάστατη αέρια χρωματογραφία με φασματομετρία χρόνου πτήσης) έχει σκοπό να προσφέρει συμπληρωματικότητα στον διαχωρισμό. Οι λιγότερο πολικές ενώσεις του οίνου, όπως υδρογονάνθρακες, τερπένια, και φαινολικές ενώσεις, τείνουν να διαχωρίζονται καλύτερα σε στήλες με μη πολική στατική φάση. Στην GC×GC, οι δύο στήλες χρησιμοποιούνται διαδοχικά: η

πρώτη στήλη (π.χ., πολική Wax) διαχωρίζει τις ενώσεις με βάση την πολικότητα, ενώ η δεύτερη (λιγότερο πολική, όπως η Mega-1 HT Fast) διαχωρίζει τις ενώσεις περαιτέρω με βάση την πτητικότητα ή άλλες ιδιότητες. (Varming, C. et al., 2004); Vilanova, M. et al., 2006; Vinci, G. & Ruggieri, R., 2016; Vivó-Truyols, G., & Stoll, D. R., 2016).

3.2. Προσδιορισμός φαινολικών ενώσεων οίνων με υγρή χρωματογραφία

Για την ποσοτική ανάλυση των φαινολικών ενώσεων και των οργανικών οξέων στο οίνο, χρησιμοποιείται υγρή χρωματογραφία για την ακριβή μέτρηση της συγκέντρωσης αυτών των σημαντικών συστατικών. Οι φαινολικές ενώσεις, που συμβάλλουν στο χρώμα, η γεύση και οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες του κρασιού, και τα οργανικά οξέα, που επηρεάζουν την οξύτητα και τη σταθερότητά του, διαχωρίζονται και ποσοτικοποιούνται με υψηλή ακρίβεια. Αυτή η μέθοδος είναι ζωτικής σημασίας για τη διασφάλιση της συνοχής και της ποιότητας του κρασιού, καθώς και για τη μελέτη της χημικής του σύνθεσης και των πιθανών οφελών για την υγεία (Revilla & Ryan, 2000) (Revilla & Ryan, 2000).

Η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) σε συνδυασμό με ανιχνευτή διαφορικής απορρόφησης διόδων (DAD) και η χρήση στήλης C-18 είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για τον προσδιορισμό φαινολικών ενώσεων και οργανικών οξέων στον οίνο. Η στήλη C-18 αποτελείται από μια μη πολική στατική φάση (αλκυλοαλυσίδες C-18) και επιλέγεται λόγω της ικανότητάς της να διαχωρίζει ενώσεις με βάση την υδρόφοβη αλληλεπίδραση. Οι φαινολικές ενώσεις και τα οργανικά οξέα είναι βασικά συστατικά του οίνου, τα οποία επηρεάζουν την ποιότητα, τη γεύση και τις αντιοξειδωτικές ιδιότητές του. Η χρήση HPLC-DAD με C-18 στήλη επιτρέπει την ακριβή ποσοτικοποίηση και ταυτοποίηση αυτών των ενώσεων, εξασφαλίζοντας υψηλή ευαισθησία και διακριτική ικανότητα, καθώς οι πολικές και μη πολικές φαινολικές ενώσεις μπορούν να διαχωριστούν αποτελεσματικά μέσω της εκλεκτικής αλληλεπίδρασής τους με τη στατική φάση. Η HPLC-DAD παρέχει επίσης πλεονεκτήματα στη μελέτη του φάσματος απορρόφησης των ενώσεων σε πολλαπλά μήκη κύματος, εξασφαλίζοντας την ακρίβεια και την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. (Flamini, R., & Traldi, P., 2013; García-Muñoz, S. et al, 2008; Kallithraka, S. et al, 2009; Kennedy, J. A., & Waterhouse, A. L., 2000).

4. Σκοπός

Σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν ο προσδιορισμός πτητικών ενώσεων τυριού Φέτα και στραγγιστών γιαουρτιών. Επίσης, ο προσδιορισμός πτητικών ενώσεων όπως και φαινολικών ενώσεων ερυθρών οίνων Cabernet Sauvignon και Βλάχικο. Για τον ημιποσοτικό προσδιορισμό πτητικών ενώσεων τυριού Φέτα κατά την ωρίμανση και διατήρησή του, και επίσης στραγγιστών γιαουρτιών με διαφορετικά επίπεδα λίπους όπως και από διαφορετικές περιοχές της χώρας χρησιμοποιήθηκε GC x GC ToF MS με SPME. Για τον ημιποσοτικό προσδιορισμό πτητικών ενώσεων των οίνων χρησιμοποιήθηκαν GC-MS με SPME όπως και GC x GC ToF MS με SPME. Για τον προσδιορισμό φαινολικών ενώσεων των οίνων χρησιμοποιήθηκε HPLC-DAD.

Πειραματικό μέρος

1. Δείγματα

1.1 Τυρί Φέτα

Τα δείγματα τυριού Φέτα ήταν από τη βιομηχανία γάλακτος Δωδώνη Α.Ε. (Ιωάννινα). Αναλύθηκαν τυριά 3, 17, 60 και 120 ημερών. Συγκεκριμένα λαμβάνονταν δείγματα τυριών 3 ημερών από τρεις διαφορετικές ημερομηνίες παρασκευής. Τα συγκεκριμένα δείγματα στη συνέχεια αναλύθηκαν και στις 17, 60 και 120 ημέρες από την τυροκόμηση.

1.2 Στραγγιστά γιαούρτια

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν στραγγιστά γιαούρτια από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας. Συγκεκριμένα, στραγγιστό γιαούρτι με 2% λιπαρά (Δ 2%) και στραγγιστό γιαούρτι με 6% λιπαρά (Δ 6%) από τη βιομηχανία γάλακτος Δωδώνη Α.Ε. (Ιωάννινα). Επίσης, στραγγιστό γιαούρτι με 2% λιπαρά (ΚΚ 2%) και στραγγιστό γιαούρτι με 8 % λιπαρά (ΚΚ 8%) από τη βιομηχανία γάλακτος Κρι Κρι (Σέρρες), όπως και στραγγιστό γιαούρτι με 2% λιπαρά (Ο 2%) και στραγγιστό γιαούρτι με 5 % λιπαρά (Ο 5 %) από τη βιομηχανία γάλακτος Όλυμπος (Τρίκαλα).

Όλα τα παραπάνω δείγματα που αναλύθηκαν ήταν 20 ημερών, και χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά δείγματα, το κάθε ένα διαφορετικής ημερομηνίας παρασκευής.

1.3 Οίνοι

Οι ερυθροί οίνοι που αναλύθηκαν ήταν οίνοι έτοιμοι για διοχέτευση στην αγορά. Ήταν οίνοι Cabernet Sauvignon και Βλάχικο. Συγκεκριμένα, οίνοι Cabernet Sauvignon εσοδείας 2017 και 2018 από το Κτήμα Αβέρωφ (Μέτσοβο), όπως και οίνοι Cabernet Sauvignon από το Κτήμα Χατζημιχάλη (Αταλάντη). Οι οίνοι Βλάχικο ήταν εσοδείας 2018 και 2020 από το Κτήμα Οινοποιείο Γκλίναβος (Ζίτσα Ιωαννίνων) και εσοδείας 2019 και 2020 από το οινοποιείο Οινοποιείο Ζοίνος (Ιωάννινα).

Παρακάτω εμφανίζονται, CS: Cabernet Sauvignon, VLA: Βλάχικο, A: Οινοποιείο Κατώγι Αβέρωφ, B: Οινοποιείο Κτήμα Χατζημιχάλη, Γ: Οινοποιείο Οινοποιείο Γκλίναβος και Δ: Οινοποιείο Οινοποιείο Ζοίνος.

2. Όργανα, συσκευές και αντιδραστήρια

2.1 Τυρί Φέτα

2.1.1 Όργανα και συσκευές

Γυάλινα φιαλίδιο των 20 mL. Αναλυτικός ζυγός (KERN ABS τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων, max 220g με απόκλιση $d=0,1$ mg). Πιπέτα ακριβείας μεταβλητού όγκου (20-200 μ L) (Gilson, France, Versailles). Ίνα: CAR/PDMS 75 μ m (Stableflex 2cm, Supelco, Bellefonte, PA, USA). GC Agilent 8890 N (Agilent Technologies Santa Clara, CA) coupled to a LECO Pegasus BT time-of-flight mass spectrometer (TOFMS) (Leco Corporation, St. Joseph, MI, USA).

2.1.2 Αντιδραστήρια

4-methyl-2-pentanol >99% (Sigma- Aldrich, Steinheim, Germany)

2.2 Στραγγιστό γιαούρτι

2.2.1 Όργανα και συσκευές

Σκουρόχρωμα φιαλίδια των 4 mL. Αναλυτικός ζυγός (KERN ABS τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων, max 220g με απόκλιση $d=0,1$ mg). Πιπέτα ακριβείας μεταβλητού όγκου (20-200 μ L) (Gilson, France, Versailles). Ίνα: CAR/PDMS 75 μ m (Stableflex 2cm, Supelco, Bellefonte, PA, USA). GC Agilent 8890 N (Agilent Technologies Santa Clara, CA) coupled to a LECO Pegasus BT time-of-flight mass spectrometer (TOFMS) (Leco Corporation, St. Joseph, MI, USA).

2.2.2 Αντιδραστήρια

4-methyl-2-pentanol >99% (Sigma- Aldrich, Steinheim, Germany), Χλωριούχο νάτριο (NaCl) (Merck, Darmstadt, Germany).

3. Οίνος

3.1 Πτητικές ενώσεις

3.1.1 Όργανα και συσκευές

Shimadzu, QP 2010 UL-TRA, Shimadzu, GC-2010 Plus, GC Agilent 8890 N (Agilent Technologies Santa Clara, CA), LECO Pegasus BT time- (TOFMS) (Leco Corporation, St. Joseph, MI, ΗΠΑ), Ίνα: DVB/CAR/PDMS 50 / 30 μ m (divinylbenzene / carboxen / polydimethylsiloxane) (Supelco, Bellefonte, PA, USA).

3.1.2 Αντιδραστήρια

4-methyl-2-pentanol >99% (Sigma- Aldrich, Steinheim, Germany)

3.2 Φαινολικές ενώσεις

3.2.1 Όργανα και συσκευές

Waters 600E HPLC με ανιχνευτή φωτοδιόδων DAD, Diode Array Detector, Waters 996 (Massachusetts, UK). Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν η MZ Analyntechnik C 18 (4,6 mm x 25 cm). Πιπέτα ακριβείας μεταβλητού όγκου (20-200μL) (Gilson, France, Villiers-le-Bel). Πιπέτα ακριβείας μεταβλητού όγκου (2-20μL) (Gilson, France, Villiers-le-Bel). Πιπέτα ακριβείας μεταβλητού όγκου (100-1000μL) (Gilson, France, Villiers-le-Bel). Σύριγγα 50 μL (Microliter Syringes, Hamilton-Bonaduz, Switzerland). Φίλτρα (Whatman Uniflo, 0,45μm PVDF).

3.2.2 Αντιδραστήρια

Οι πρότυπες ενώσεις ήταν οι εξής: Επτά Hydroxybenzoic acids: Gallic acid (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany), Protocatechuic acid (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany), p-Hydroxybenzoic acid (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany), Chlorogenic acid 95% (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany), Vanillic acid (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany), Syringic acid 98% (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany) και Ellagic acid 95% (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany). Τέσσερα Hydroxycinnamic acids: Caffeic acid (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany), p-Coumaric acid (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany), Ferulic acid (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany) και o-Coumaric acid (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany). Μια Hydroxybenzaldehyde: Vanillin (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany). Τέσσερες Flavonols: Rutin 95% (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany), Myricetin 85% (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany), Quercetin (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany) και Kaempferol 96% (BioChemika, Louis, MO, USA). Δυο Flavan-3-ols: (+)-Catechin 98% (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany) και (-)-Epicatechin (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany). Μια Anthocyanin: Malvidin-3-O-glucoside (Biolink Group, POLYPHENOLS AS, Norway, Hanaveien 4-6, 4327 Sandnes).

4. Μέθοδοι ανάλυσης

4.1 Τυρί Φέτα

Σε φιαλίδιο των 20 mL, ζυγίζονται 5g τυριού. Τα φιαλίδια κλείνονται με άζωτο και φυλάσσονται στους -20°C μέχρι να χρησιμοποιηθούν. Πριν χρησιμοποιηθεί κάθε δείγμα αποψύχεται και γίνεται προσθήκη 20 μL εσωτερικού προτύπου (IS) (4-μέθυλο, 2-πεντανόλη, αρχικής συγκέντρωσης 50 mg/L) με τελική συγκέντρωση στο δείγμα 0,2 mg/Kg ή 200 $\mu\text{g/L}$.

Αρχικά το φιαλίδιο με το δείγμα, παραμένει για 20 min υπό ανάδευση στους 50°C και στη συνέχεια εισάγεται η σύριγγα στο μπουκαλάκι και η ίνα απελευθερώνεται ώστε να βρίσκεται περίπου στο μέσο του υπερκείμενου χώρου. Γίνεται εκχύλιση υπό ανάδευση στους 50°C για 20 min. Η ίνα που χρησιμοποιήθηκε είναι η CAR/PDMS (Μαύρη). Πραγματοποιήθηκε εκρόφιση σε θερμοκρασία 260°C για 15min.

Συνθήκες αέριας χρωματογραφίας. GC x GC ToF MS. Στήλες: 1^η: Rxi-5MS (30 m x 0,25 mm, 0,25 μm) 2^η: Rxi17SiLMS (1,5 m x 0,25mm, 0,25 μm). Στον εισαγωγέα υπάρχει liner διαμέτρου 0,75 mm, η θερμοκρασία του είναι 260°C και έχει οριστεί split 2/1 με ροή He 1 mL/min. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα ξεκινάει με 40°C για 4 min, αυξάνετε στους 100, 170 και 260, κατά 3, 5 και 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, τέλος παραμένει στους 260°C για 2 min. Η συνολική διάρκεια του προγράμματος είναι 47,5 min. Η δεύτερη στήλη ορίστηκε να έχει θερμοκρασιακό πρόγραμμα 5°C πάνω από την 1η στήλη, όπως και το modulator 15°C πάνω από τη 1η στήλη. Ως modulator period ορίστηκαν τα 8 sec (2,4 sec hot και 1,6 sec cold). Όσον αφορά την μάζα ορίστηκαν η θερμοκρασία πηγής ιόντων στους 250°C και Transfer Line στους 270°C . Τα θραύσματα ορίστηκαν στα 29-300 m/z με σάρωση 150 spectra/sec.

Η επεξεργασία των δεδομένων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό ChromaTOF (έκδοση 4.32). Ο λόγος σήματος προς θόρυβο ήταν (S/N)=100 και το min.stick.count ορίστηκε σε 3. Οι βιβλιοθήκες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι NIST_RI, REPLIB και MAINLIB και η ελάχιστη ομοιότητα για να υπάρχουν οι ενώσεις στα αποτελέσματα ήταν 800. Ημιοσοτικά δεδομένα εκφράστηκαν σε $\mu\text{g/Kg}$ (επιφάνεια της ένωσης/επιφάνεια του εσωτερικού προτύπου) x συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου προτύπου).

4.2 Στραγγιστό γιαούρτι

Σε ποτήρι ζέσεως ζυγίζονται 10 g στραγγιστού γιαουρτιού (αραίωση 2/3) και 5 g NaCl (Γιαούρτι : NaCl 2:1). Γίνεται ανάδευση με γυάλινη ράβδο ώστε να διαλυθεί όσο γίνεται το NaCl και από το μίγμα ζυγίζονται 2 g σε σκουρόχρωμο φιαλίδιο των 4 mL. Τα φιαλίδια κλείνονται με άζωτο και φυλάσσονται στους -20°C μέχρι να χρησιμοποιηθούν. Πριν χρησιμοποιηθεί κάθε δείγμα αποψύχεται και γίνεται προσθήκη 20 μ L εσωτερικού προτύπου (IS) (4-μέθυλο, 2-πεντανόλη, αρχικής συγκέντρωσης 20 mg/L) με τελική συγκέντρωση στο δείγμα 0,2 mg/Kg ή 200 μ g/L.

Αρχικά το φιαλίδιο με το δείγμα, παραμένει για 20 min υπό ανάδευση στους 50 °C και στη συνέχεια εισάγεται η σύριγγα στο μπουκαλάκι και η ίνα απελευθερώνεται ώστε να βρίσκεται περίπου στο μέσο του υπερκείμενου χώρου. Γίνεται εκχύλιση υπό ανάδευση στους 50 °C για 20 min. Η ίνα που χρησιμοποιήθηκε είναι η CAR/PDMS (Μαύρη). Πραγματοποιήθηκε εκρόφηση σε θερμοσίνοσα 260 °C για 15min.

Συνθήκες αέριας χρωματογραφίας. GC x GC ToF MS. Στήλες: 1^η: Rxi-5MS (30 m x 0,25 mm, 0,25 μ m) 2^η: Rxi17SiLMS (1,5 m x 0,25mm, 0,25 μ m). Στον εισαγωγέα υπάρχει liner διαμέτρου 0,75 mm, η θερμοσίνοσα του είναι 260 °C και έχει οριστεί split 2/1 με ροή He 1 mL/min. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα ξεκινάει με 40 °C για 4 min, αυξάνετε στους 100, 170 και 260, κατά 3, 5 και 12 °C/min, τέλος παραμένει στους 260 °C για 2 min. Η συνολική διάρκεια του προγράμματος είναι 47,5 min. Η δεύτερη στήλη ορίστηκε να έχει θερμοκρασιακό πρόγραμμα 5 °C πάνω από την 1η στήλη, όπως και το modulator 15 °C πάνω από τη 1η στήλη. Ως modulator period ορίστηκαν τα 8 sec (2,4 sec hot και 1,6 sec cold). Όσον αφορά την μάζα ορίστηκαν η θερμοσίνοσα πηγής ιόντων στους 250 °C και Transfer Line στους 270 °C. Τα θραύσματα ορίστηκαν στα 29-300 m/z με σάρωση 150 spectra/sec.

Η επεξεργασία των δεδομένων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό ChromaTOF (έκδοση 4.32). Ο λόγος σήματος προς θόρυβο ήταν (S/N)=100 και το min.stick.count ορίστηκε σε 3. Οι βιβλιοθήκες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι NIST_RI, REPLIB και MAINLIB και η ελάχιστη ομοιότητα για να υπάρχουν οι ενώσεις στα αποτελέσματα ήταν 800. Ημποσοτικά δεδομένα εκφράστηκαν σε μ g/Kg (επιφάνεια της ένωσης/επιφάνεια του εσωτερικού προτύπου) x συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου προτύπου).

4.3 Οίνος

4.3.1 Πτητικές ενώσεις

Για την ανάλυση των πτητικών ενώσεων με μικροεκχύλιση στερεάς φάσης στο χώρο της κεφαλής (HS-SPME) σε συνδυασμό με φασματομετρία αέριας χρωματογραφίας-μάζας (GC-MS). 980 μL δείγματος προστέθηκαν σε 20 μL εσωτερικού προτύπου (4-μεθυλο-2-πεντανόλη, 150 mg/L σε φιαλικό διάλυμα). Το περιεχόμενο αναδεύτηκε για 10 λεπτά στους 40°C. Στη συνέχεια, ένα σταθερό μήκος ίνας DVB/CAR/PDMS 50/30 μm εκτέθηκε στο headspace για άλλα 20 λεπτά υπό τις ίδιες συνθήκες. Η εκρόφιση των πτητικών ουσιών πραγματοποιήθηκε στους 240°C για 15 λεπτά. Χρησιμοποιήθηκε λειτουργία διαχωρισμού με αναλογία διαχωρισμού 1/10

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε τετραπολικό φασματογράφο μάζας Shimadzu, QP 2010 UL-TRA, ο οποίος ήταν απευθείας συνδεδεμένος με αέριο χρωματογράφο Shimadzu, GC-2010 Plus. Το MS λειτούργησε σε λειτουργία κρούσης ηλεκτρονίων με την ενέργεια των ηλεκτρονίων ρυθμισμένη στα 70 eV. Το εύρος μάζας που εφαρμόστηκε ήταν 35-450 m/z. Οι θερμοοίνορες της πηγής και της γραμμής μεταφοράς ρυθμίστηκαν στους 200 και 260 °C, αντίστοιχα. Χρησιμοποιήθηκε στήλη πυριτίας Innowax (30 m x 0,32 mm, πάχος μεμβράνης 0,5 μm). Το φέρον αέριο ήταν ήλιο με ρυθμό ροής 1,5 ml/min και μέση ταχύτητα 44,2 cm/s. Η θερμοοίνοσα του φούρνου προγραμματίστηκε από τους 40 °C για 6,5 λεπτά και στη συνέχεια αυξήθηκε στους 60, 155, 210 και 240 °C με ρυθμούς 2,0, 4,0, 6,0 και 20 °C/min, αντίστοιχα. Διατηρήθηκε στους 240 °C για 5,5 λεπτά. Η καθυστέρηση του διαλύτη ρυθμίστηκε στα 2,5 - 3,3 λεπτά.

Η ταυτοποίηση των κορυφών πραγματοποιήθηκε με σύγκριση των φασμάτων μάζας με εκείνα που προέκυψαν από τις βιβλιοθήκες Wiley 275 και NIST 98, και οι κορυφές με ομοιότητα >80% διατηρήθηκαν εκ νέου. Τα ημιποσοτικά δεδομένα εκφράστηκαν σε mg/L ((περιοχή της ένωσης/επιφάνεια του εσωτερικού προτύπου) x συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου).

Ένα GC Agilent 8890 N (Agilent Technologies Santa Clara, CA) συνδεδεμένο με ένα LECO Pegasus BT time- (TOFMS) (Leco Corporation, St. Joseph, MI, ΗΠΑ). Ο φούρνος στήλη στην πρώτη διάσταση (1D) ήταν Stabilwax 30m x 0,25 mm, πάχος φιλμ 0,25 μm (Restek Cooperation, Bellefonte, PA) και η στήλη στη δεύτερη διάσταση (2D) ήταν Mega-1 HT Fast 1,19m x 0,10 mm, πάχος φιλμ 0,10 μm (Mega, Legnano (MI),

Ιταλία). Ένα σταθερό μήκος πόρων 50/30 μm μεγέθους διβινυλοβενζόλιο/καρβοξένιο/πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (DVB/CAR/PDMS) ίνα SPME (Supelco, Bellefonte, PA) χρησιμοποιήθηκε.

Για την ανάλυση GC \times GC-TOFMS των οίνων, 980 μL δείγματος προστέθηκαν σε 20 μL εσωτερικού προτύπου (4-μεθυλο-2-πεντανόλη, 30 mg/L στο τελικό διάλυμα. Τα δείγματα αφέθηκαν για 5 λεπτά υπό μαγνητική ανάδευση στους 40 °C και στη συνέχεια εισήχθη η ίνα SPME, η οποία απελευθερώθηκε περίπου στη μέση της διαδρομής μέσα στο headspace. Η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε υπό ανάδευση στους 40 °C για 20 λεπτά. Μετά την εκχύλιση, η εκρόφιση των πτητικών ουσιών πραγματοποιήθηκε στους 250 °C. Χρησιμοποιήθηκε η λειτουργία splitless. Ο ρυθμός ροής αερίου ήταν 1,2 ml/min. Η θερμοσίνοσα του φούρνου διατηρήθηκε για 2 λεπτά στους 40 °C και στη συνέχεια αυξήθηκε με ρυθμό 4 °C/min στους 160 °C και, τέλος, αυξήθηκε με ρυθμό 6 °C/min στους 250 °C, όπου διατηρήθηκε για 5 λεπτά, και τέλος επέστρεψε στις αρχικές συνθήκες. Η θερμοσίνοσα του δευτερεύοντος φούρνου διατηρήθηκε 5 °C πάνω από τη θερμοσίνοσα του πρωτεύοντος φούρνου καθ' όλη τη διάρκεια της χρωματογραφικής εκτέλεσης. Ο διαμορφωτής αντισταθμίστηκε κατά +15 °C σε σχέση με τον δευτερεύοντα φούρνο και ο χρόνος διαμόρφωσης ορίστηκε ως 5 δευτερόλεπτα. Όσον αφορά τη μάζα, το ιόν πηγή ιόντων και η θερμοσίνοσα της γραμμής μεταφοράς ρυθμίστηκαν στους 250 °C. Ο ιονισμός ηλεκτρονίων ρυθμίστηκε στα 70 eV και θραύσματα στα 35-350 m/z με σάρωση 200 φασμάτων/δευτερόλεπτο και καθυστέρηση λήψης στα 6-6,8 λεπτά.

Η επεξεργασία των δεδομένων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό ChromaTOF (έκδοση 4.32). Ο λόγος σήματος προς θόρυβο ήταν (S/N)=100 και το min.stick.count ορίστηκε σε 3. Οι βιβλιοθήκες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι NIST_RI, REPLIB και MAINLIB και η ελάχιστη ομοιότητα για να υπάρχουν οι ενώσεις στα αποτελέσματα ήταν 700. Ημιοσοτικά δεδομένα εκφράστηκαν σε mg/L (επιφάνεια της ένωσης/επιφάνεια του εσωτερικού προτύπου) \times συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου προτύπου).

4.3.2 Φαινολικές ενώσεις

Για τον διαχωρισμό των πολυφαινολών και των οργανικών οξέων, επιλέχθηκε ως αναλυτική στήλη η C18, χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες κινητές φάσεις: A: 10 mM φωσφορικού διαλύματος ρυθμισμένου σε pH 2,70 με πυκνό θειικό οξύ και B: 100%

ακετονιτρίλιο. Τα φαινολικά οξέα απαιτείται βαθμιδωτή έκλυση που εφαρμόζεται ως εξής: 0-30 λεπτά, 0-20% B, 30-50 λεπτά, 20-50% B και 50-60 λεπτά 50% B. Η κινητή φάση ρυθμίστηκε σε ρυθμό ροής 1,0 ml/min και η στήλη θερμοστατήθηκε στους 24°C. Ο όγκος έγχυσης ορίστηκε στα 10 µL και όλα τα πρότυπα και τα δείγματα οίνου εγχύθηκαν εις διπλούν, αφού διηθήθηκαν μέσω φίλτρων μεμβράνης PTFE (0,45 mm). (Pereira et al., 2010; Ponder et al., 2024).

Το πρόγραμμα Empower 2 Software Build 2154 (έκδοση 6.20.00.00) χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία των χρωματογραφημάτων.

Παρασκευάστηκε πρότυπο διάλυμα, φαινολικών ενώσεων, αρχικής συγκέντρωσης 120 mg/L, ζυγίζοντας με ακρίβεια 0,0030 g από κάθε ένωση και μεταφέροντας σε ογκομετρική των 25 mL. Προστέθηκε μέχρι την χαραγή διάλυμα αιθανόλης 12% v/v. Ακολουθήσαν αραιώσεις, ώστε να ληφθούν 15 σημεία με συγκεντρώσεις (σε mg/L): 0,5, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 60, 75, 90, 100 και 120.

Πιο αναλυτικά, για τις φαινολικές ενώσεις:

Γαλλικό οξύ, συγκεντρώσεις 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 60, 75, 90, 100 mg/L, C (mg/L) = $6,1896 \times 10^{-6} \text{ Area} - 2,1765$, $R^2 = 1,0000$. Πρωτοκατεχικό οξύ, συγκεντρώσεις από 0,5, 1, 2, 5, 10, 15 mg/L, C (mg/L) = $8,3762 \times 10^{-6} \text{ Area} - 3,2188$, $R^2 = 0,9889$. π-Υδροξυβενζοϊκό οξύ, συγκεντρώσεις από 0,5, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25 mg/L, C (mg/L) = $9,1214 \times 10^{-6} \text{ Area} - 2,2555$, $R^2 = 1,000$. Χλωρογενικό οξύ, συγκεντρώσεις από 0,5, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50 mg/L, C (mg/L) = $1,2526 \times 10^{-5} \text{ Area} - 4,9988$, $R^2 = 0,9999$. Βανιλικό οξύ, συγκεντρώσεις από 0,5, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 mg/L, C (mg/L) = $9,2856 \times 10^{-6} \text{ Area} - 2,6953$, $R^2 = 0,9998$. Συριγκικό οξύ, συγκεντρώσεις από 0,5, 1, 2, 5, 10, 15 mg/L, C (mg/L) = $7,6033 \times 10^{-6} \text{ Area} - 2,7863$, $R^2 = 0,9977$. Ελλαγικό οξύ, συγκεντρώσεις από 5, 10, 15, 20, 25, 30 mg/L, C (mg/L) = $5,3100 \times 10^{-5} \text{ Area} - 3,3216$, $R^2 = 0,9968$. Καφεϊκό οξύ, συγκεντρώσεις από 0,5, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25 mg/L, C (mg/L) = $1,0639 \times 10^{-5} \text{ Area} - 2,1541$, $R^2 = 0,9996$. π-Κουμαρικό οξύ, συγκεντρώσεις από 0,5, 1, 2, 5, 10 mg/L, C (mg/L) = $6,5593 \times 10^{-6} \text{ Area} - 3,3586$, $R^2 = 0,9915$. Φερουρικό οξύ, συγκεντρώσεις από 0,5, 1, 2, 5, 10 mg/L, C (mg/L) = $9,3920 \times 10^{-6} \text{ Area} - 1,7828$, $R^2 = 0,9994$. ο-Κουμαρικό οξύ, συγκεντρώσεις από 0,5, 1, 2, 5 mg/L, C (mg/L) = $1,6903 \times 10^{-5} \text{ Area} - 2,0493$, $R^2 = 1,000$. Ρουτίνη, συγκεντρώσεις από 0,5, 1, 2, 5, 10, 15 mg/L, C (mg/L) = $3,6459 \times 10^{-5} \text{ Area} - 1,6620$, $R^2 = 0,9991$. Μυρικετίνη, συγκεντρώσεις από 0,5, 1, 2, 5, 10 mg/L, C (mg/L) = $1,6359 \times 10^{-5} \text{ Area} - 0,3959$, $R^2 = 0,9994$. Κερκετίνη, συγκεντρώσεις από 0,5, 1, 2, 5, 10, 15 mg/L, C (mg/L) = $1,5008 \times 10^{-5} \text{ Area} - 0,9167$, $R^2 = 0,9983$. Καμπφερόλη, συγκεντρώσεις από 0,5, 1, 2 mg/L, C

(mg/L) = $1,3221 \times 10^{-5}$ Area - 0,2714, $R^2 = 0,9961$. (+) Κατεχίνη, συγκεντρώσεις από 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 60, 75, 90, 100, 120 mg/L, C (mg/L) = $1,4919 \times 10^{-5}$ Area - 8,7177, $R^2 = 0,9991$. (-) Επικατεχίνη, συγκεντρώσεις από 0,5, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 mg/L, C (mg/L) = $5,5210 \times 10^{-6}$ Area - 2,8724, $R^2 = 0,9942$. Μαλβιδίνη-3-Ο-γλυκοζίτης, συγκεντρώσεις από 10, 15, 20, 25, 30, 50, 60, 75, 90, 100 mg/L, C (mg/L) = $6,0761 \times 10^{-5}$ Area + 2,2329, $R^2 = 0,9938$. Βανιλίνη, συγκεντρώσεις από 0,5, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 mg/L, C (mg/L) = $1,0385 \times 10^{-5}$ Area - 2,0421, $R^2 = 0,9997$.

5. Στατιστική ανάλυση

Η στατιστική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα IBM SPSS Statistics 28.

Για επιλογή της μεθοδολογίας αρχικά έγινε έλεγχος ακραίων τιμών και κανονικής κατανομής των τιμών.

5.1 Τυρί Φέτα

Η ανάλυση ANOVA (one way analysis of variance) χρησιμοποιήθηκε για στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων ανάλυσης των τυριών Φέτα 3, 17, 60 και 120 ημερών. Το επίπεδο σημαντικότητας ήταν 0,05 και χρησιμοποιήθηκε η δοκιμή Duncan.

Επίσης, για τα παραπάνω δείγματα χρησιμοποιήθηκε και το independent samples T test για σύγκριση μεταξύ 3-17 ημερών, 17-60 ημερών, και 60-120 ημερών. Το επίπεδο σημαντικότητας ήταν 0,05 και χρησιμοποιήθηκε η δοκιμή Duncan.

Το κάθε ένα από τα δείγματα αναλύθηκε εις διπλούν.

Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως μέσος όρος \pm τυπική απόκλιση σε $\mu\text{g}/\text{Kg}$ εκφρασμένα ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη.

5.2 Στραγγιστό γιαούρτι

Το independent samples T test χρησιμοποιήθηκε για τη στατιστική επεξεργασία και σύγκριση των αποτελεσμάτων ανάλυσης γιαουρτιών με διαφορετικά επίπεδα λίπους 2-6 %, 2-8 %, και 2-5 %. Το επίπεδο σημαντικότητας ήταν 0,05 και χρησιμοποιήθηκε η δοκιμή Duncan.

Η ανάλυση ANOVA (one way analysis of variance) χρησιμοποιήθηκε για στατιστική επεξεργασία και σύγκριση των αποτελεσμάτων ανάλυσης των γιαουρτιών με 2 % λίπος από τις τρεις διαφορετικές περιοχές. Το επίπεδο σημαντικότητας ήταν 0,05 και χρησιμοποιήθηκε η δοκιμή Duncan.

Το κάθε ένα από τα δείγματα αναλύθηκε εις διπλούν.

Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως μέσος όρος \pm τυπική απόκλιση σε $\mu\text{g}/\text{Kg}$ εκφρασμένα ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη.

5.3 Οίνος

Η μη παραμετρική μεθοδολογία Mann-Whitney χρησιμοποιήθηκε για τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προσδιορισμού πτητικών ενώσεων, φαινολικών ενώσεων και οργανικών οξέων των οίνων.

Συγκεκριμένα για σύγκριση των τιμών οίνων από κάθε ποικιλία και το ίδιο οινοποιείο και διαφορετικής εσοδείας, όπως και για σύγκριση των τιμών οίνων από κάθε ποικιλία και εσοδεία και από διαφορετικό οινοποιείο. Επίσης, για σύγκριση των τιμών οίνων Cabernet Sauvignon και των τιμών οίνων Βλάχικο.

Το κάθε ένα από τα δείγματα αναλύθηκε εις διπλούν.

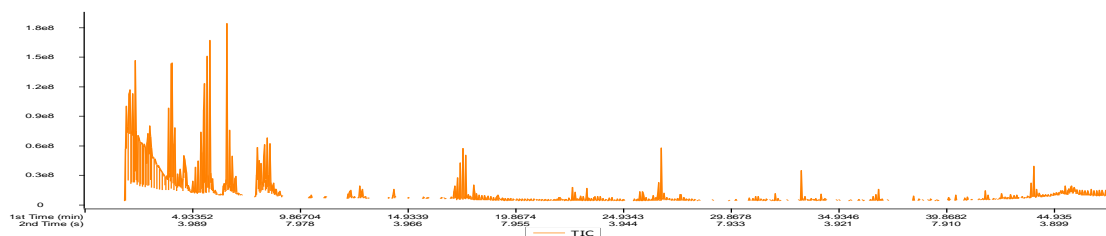
Τα αποτελέσματα για τα πτητικά εκφράζονται ως μέσος όρος \pm τυπική απόκλιση σε mg/L εκφρασμένα ως 4-μεθυλ-2-πεντανόλη.

Τα αποτελέσματα για τις φαινολικές ενώσεις εκφράζονται σε mg/L .

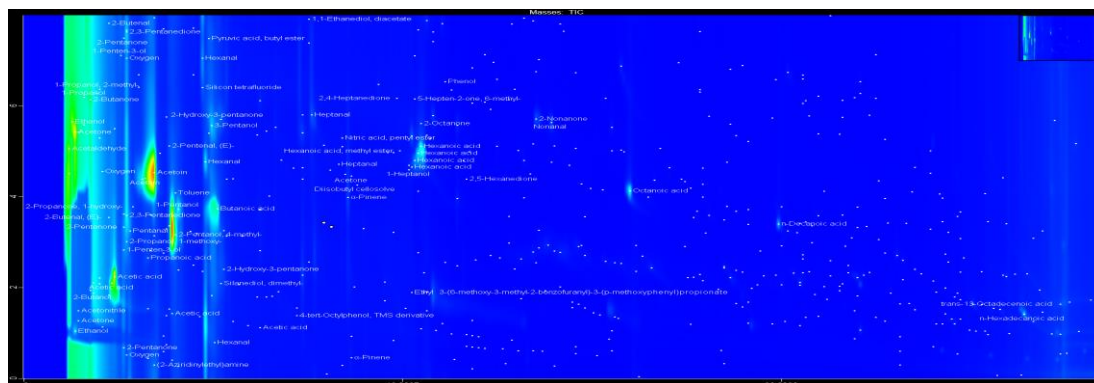
Αποτελέσματα και Συζήτηση

1. Προϊόντα γάλακτος

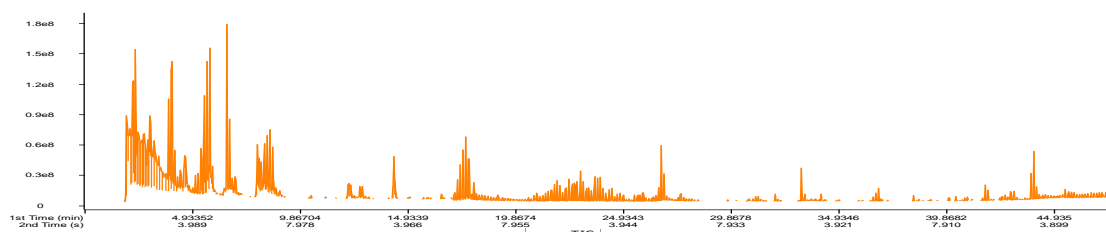
1.1 Τυρί Φέτα



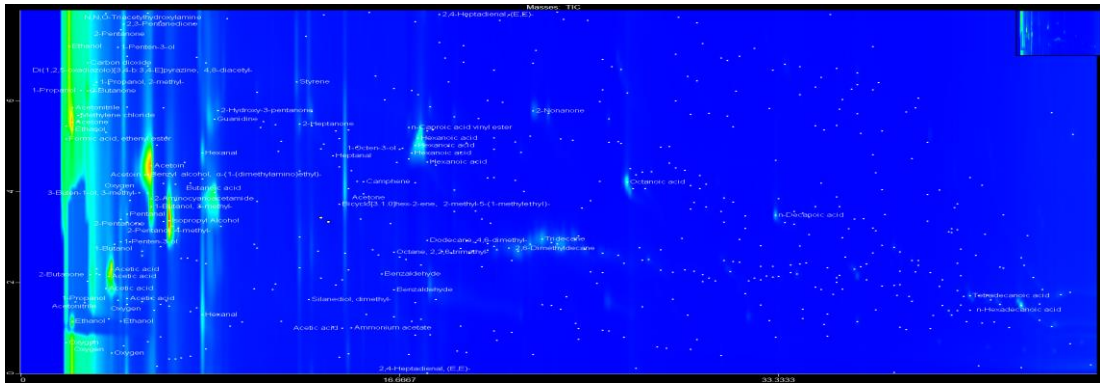
Εικόνα 1. Τυπικό Χρωματογράφημα 1D, Φέτα Δωδώνη σε χρόνο 3 ημερών, που αναλύθηκε με GC x GC ToF MS.



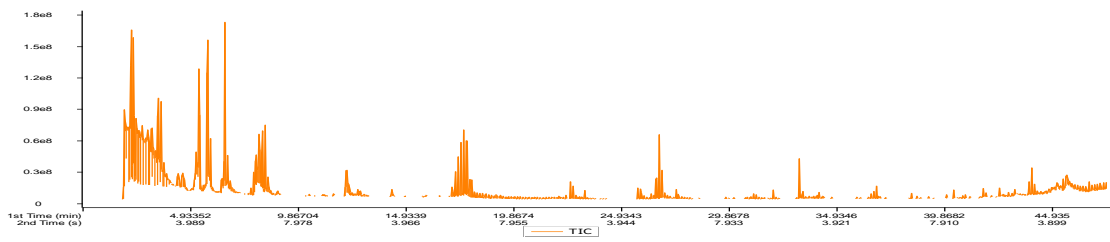
Εικόνα 2. Τυπικό Χρωματογράφημα 2D, Φέτα Δωδώνη σε χρόνο 3 ημερών, που αναλύθηκε με GC x GC ToF MS.



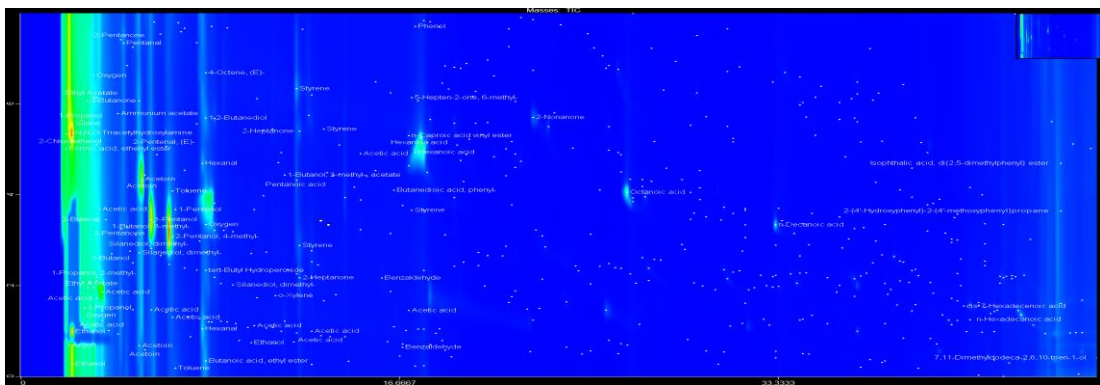
Εικόνα 3. Τυπικό Χρωματογράφημα 1D, Φέτα Δωδώνη σε χρόνο 17 ημερών, που αναλύθηκε με GC x GC ToF MS.



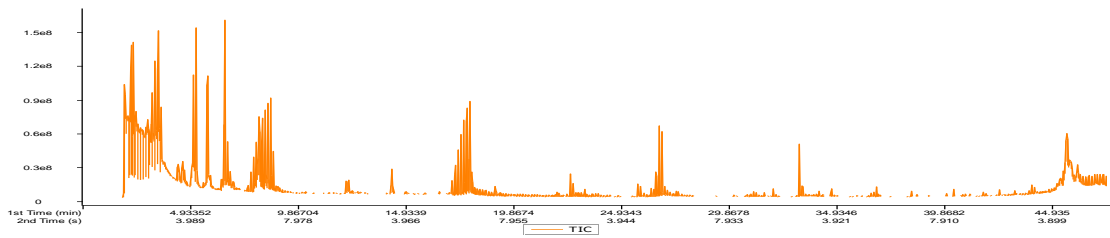
Εικόνα 4. Τυπικό Χρωματογράφημα 2D, Φέτα Δωδώνη σε χρόνο 17 ημερών, που αναλύθηκε με GC x GC ToF MS.



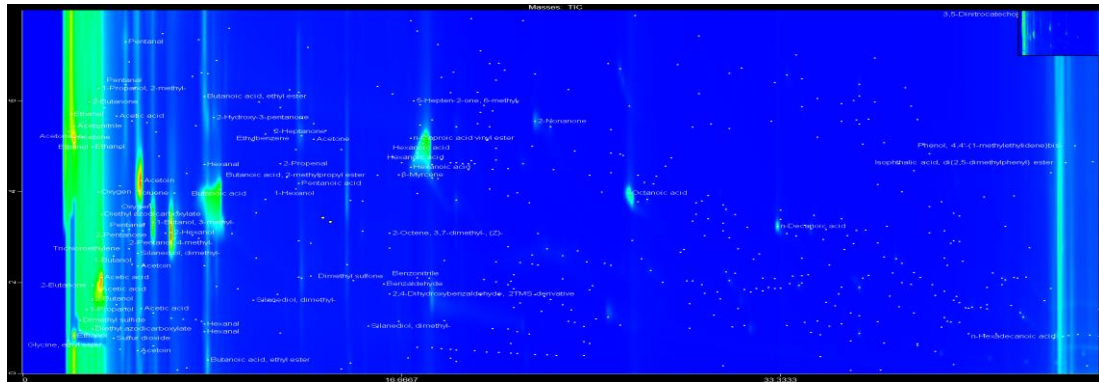
Εικόνα 5. Τυπικό Χρωματογράφημα 1D, Φέτα Δωδώνη σε χρόνο 60 ημερών, που αναλύθηκε με GC x GC ToF MS.



Εικόνα 6. Τυπικό Χρωματογράφημα 2D, Φέτα Δωδώνη σε χρόνο 60 ημερών, που αναλύθηκε με GC x GC ToF MS.



Εικόνα 7. Τυπικό Χρωματογράφημα 1D, Φέτα Δωδώνη σε χρόνο 120 ημερών, που αναλύθηκε με GC x GC ToF MS.



Εικόνα 8. Τυπικό Χρωματογράφημα 2D, Φέτα Δωδώνη σε χρόνο 120 ημερών, που αναλύθηκε με GC x GC ToF MS.

Πίνακας 1. Πτητικές ενώσεις σε δείγματα τυρί Φέτα 3, 17, 60 και 120 ημερών.

RT (min)	Ενώσεις	3 ημέρες	17 ημέρες	60 ημέρες	120 ημέρες
2,0001	Μεθυλική αλκοόλη	3,7 * ab ± 1,3	6 ^b ± 3	3 ^{ab} ± 0,4	1,9 ^a ± 0,7
2,0001	Μυρμηκικό οξύ, αιθενυλεστέρας	nd	23 ^b ± 3	nd	nd
2,1334	Αιθανόλη	18,9 ^{ab} ± 0,6	60 ^b ± 4	19,5 ^a ± 1,5	84 ^c ± 3
2,2668	2-Χλωροαιθανόλη	nd	nd	34 ^b ± 4	nd
2,2668	Ακετόνη	77 ^b ± 3	69 ^{ab} ± 4	62 ^a ± 3	161 ^c ± 7
2,4001	Ισοπροπυλική αλκοόλη	nd	4,1 ^b ± 1,8	0,7 ^a ± 0,7	1 ^a ± 1
2,4001	Ακετονιτρίλιο	nd	3 ^b ± 3	0,05 ^a ± 0,05	nd
2,6668	1-Προπανόλη	4 ^a ± 4	33 ^c ± 2	14 ^b ± 4	27 ^c ± 2
2,9334	2-Βουτανόνη	46 ^a ± 3	75 ^b ± 5	113,3 ^c ± 1,9	80 ^b ± 2
2,9334	2,3-βουτανοδιόνη	29,1 ^b ± 0,6	0,23 ^a ± 0,01	nd	0,1 ^a
3,0668	2-Βουτανόλη	nd	nd	nd	17,1 ^b ± 0,2
3,0668	2-βουτανόλη, (R)-	nd	nd	9,9 ^b ± 0,2	nd
3,3335	1-προπανόλη, 2-μεθυλ-	5,7 ^a ± 0,3	18 ^b ± 3	9 ^a ± 4	51 ^c ± 3
3,7335	2-Butenal, (E)-	6 ^b ± 3	0,5 ^a ± 0,3	7 ^b ± 3	nd
3,7335	Οξικό οξύ	221 ^c ± 4	222 ^c ± 6	172 ^b ± 3	138 ^a ± 5
4,0002	1-Βουτανόλη	1,2 ^a ± 0,5	1,5 ^a ± 0,6	1,1 ^a ± 1,1	2,4 ^a ± 1,7
4,2668	1-Πεντέν-3-ολ	18,9 ^b ± 1,4	24 ^b ± 7	nd	nd
4,4002	2-Πεντανόνη	59 ^a ± 4	103 ^c ± 2	63,5 ^a ± 1,7	90 ^b ± 4
4,4002	2-προπανόλη, 1-μεθοξυ-	1,3 ^b ± 0,3	nd	nd	nd
4,4002	1-Πεντέν-3-ένα	3,5 ^b ± 1,5	3 ^b ± 2	nd	nd
4,5335	2,3-Πεντανεδιόνη	nd	nd	nd	4,5 ^b ± 0,2
4,5335	Πεντανάλ	13,9 ^a ± 1,1	36 ^b ± 5	14,2 ^a ± 1,3	63 ^b ± 4
4,5335	2-προπανόνη, 1-υδροξυ-	93 ^c ± 7	29 ^b ± 5	5,8 ^a ± 0,5	nd
4,6668	Φουράνιο, 2-αιθυλ-	nd	4 ^b ± 4	nd	nd
5,3335	Βουτανοϊκό οξύ, μεθυλεστέρας	nd	nd	nd	0,5 ^b ± 0,2
5,3335	Προπανοϊκό οξύ	1,2 ^b ± 1	4,9 ^c ± 1,4	2,7 ^{bc} ± 1,8	1,5 ^{ab} ± 0,7
5,4669	Ακετοΐνη	205 ^c ± 4	226 ^d ± 7	122 ^a ± 5	176 ^b ± 6
5,6002	3-βουτεν-1-όλη, 3-μεθυλ-	nd	19 ^c ± 5	nd	3 ^b ± 3

5,7336	1-βουτανόλη, 3-μεθυλ-	nd	125,7 ^d ± 1,4	51 ^c ± 3	34 ^b ± 4
6,2669	Φουράνιο, 3-μεθυλ-	nd	0,4 ^b ± 0,3	nd	nd
6,4002	2-Πεντενάλη, (E)-	2,6 ^a ± 1,7	1,5 ^a ± 1,3	nd	nd
6,4002	Οξεικό οξύ, μεθοξυ-, ανυδρίτης	nd	0,4 ^{ab} ± 0,4	nd	nd
6,6669	2-πεντανόλη, 4-μεθυλ- (IS)	200 ^a	200 ^a	200 ^a	200 ^a
6,8003	Τολουΐνη	23,6 ^b ± 0,8	10 ^a ± 5	48,7 ^c ± 1,4	54 ^c ± 3
6,8003	1-Πεντανόλη	49 ^c ± 3	30 ^{ab} ± 5	24,1 ^a ± 0,4	33 ^b ± 1,4
7,2003	Πρενόλη	nd	2,8 ^b ± 1,3	2,2 ^b ± 0,5	3,1 ^b ± 0,4
7,4670	2-βουτενάλη, 3-μεθυλ-	0,8 ^b ± 0,3	nd	nd	nd
7,7336	2-Εξανόλη	3,9 ^b ± 1,8	nd	nd	3,4 ^b ± 0,6
7,8670	3-Οκτένια, (Z)-	nd	nd	10,7 ^c ± 0,6	7 ^b ± 3
8,0003	4-Οκτένια, (E)-	nd	nd	nd	4,1 ^b ± 0,4
8,0003	Εξανάλη	27,5 ^b ± 1,1	107 ^d ± 4	72,6 ^c ± 1,2	15,1 ^a ± 1,8
8,1336	Βουτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	nd	4 ^a ± 4	41,4 ^b ± 0,9	85 ^c ± 2
8,1336	Βουτανοϊκό οξύ	191,5 ^a ± 1,4	453 ^b ± 5	446 ^b ± 3	611 ^c ± 6
8,1336	1,2-βουτανοδιόλη	0,9 ^b ± 0,4	nd	nd	0,9 ^b ± 0,4
8,1336	2-Οκτένια, (E)-	nd	1,4 ^b ± 0,6	nd	nd
8,1336	Βουτανοϊκό οξύ, 2-υδροξυ-, μεθυλεστέρας	nd	1,1 ^b ± 1,2	nd	nd
8,2670	3-Πεντανόλη	29 ^b ± 5	nd	nd	nd
8,2670	3-πεντανόλη, 2-μεθυλ-	nd	76 ^b ± 9	nd	nd
8,6670	2-Υδροξυ-3-πεντανόνη	41,5 ^c ± 0,5	52 ^d ± 5	17,8 ^a ± 1,7	31 ^b ± 3
9,6004	Φουρφουράλη	nd	1,1 ^b ± 0,6	nd	nd
10,2671	Βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλ-	3,4 ^a ± 0,9	3,9 ^a ± 0,6	2,2 ^a ± 0,7	3,9 ^a ± 1,5
10,4004	2-Hexenal, (E)-	3 ^a ± 2	2 ^a ± 0,7	0,9 ^a ± 0,4	0,4 ^a ± 0,4
10,4004	2-Εξενάλ	0,7 ^b ± 0,6	nd	nd	nd
10,6671	Αιθυλοβενζόλιο	nd	2,6 ^c ± 1,1	2,3 ^{bc} ± 0,8	0,9 ^{ab} ± 0,8
11,0671	ρ-Ξυλόλιο	6,9 ^c ± 0,9	4 ^{bc} ± 4	0,76 ^{ab} ± 0,17	nd
11,2004	ο-Ξυλένιο	1,7 ^b ± 1,5	nd	5,2 ^c ± 1,6	nd
11,3338	1-Εξανόλη	nd	nd	nd	4,4 ^b ± 0,5
11,3338	Οξικός ανυδρίτης	3,1 ^a ± 1,2	2 ^a ± 2	0,9 ^a ± 0,7	1 ^a ± 0,7
11,3338	Οξικός 1-μεθοξυ-2-προπυλεστέρας	nd	3 ^b ± 3	nd	nd
12,0005	4-τριτ-οκτυλοφαινόλη, παράγωγο TMS	2,5 ^b ± 1,4	nd	nd	nd
12,1338	Στυρένιο	nd	23 ^b ± 7	21,7 ^b ± 1,9	29 ^b ± 2
12,2671	2-Επτανόνη	23 ^a ± 0,9	35 ^b ± 2	36 ^b ± 4	45 ^c ± 5
12,2671	Πεντανοϊκό οξύ	nd	2,73 ^b ± 0,06	2,6 ^b ± 0,2	7,1 ^c ± 1,6
12,5338	Εννεάνιο	0,55 ^a ± 0,07	1,4 ^a ± 1,1	0,9 ^a ± 0,8	0,9 ^a ± 0,9
12,8005	Δισοβουτυλική κυτταρίνη	nd	4 ^a ± 4	2,2 ^a ± 1,9	nd
12,8005	Επτανάλη	nd	15 ^c ± 5	7 ^b ± 3	2,1 ^{ab} ± 0,2
12,9338	Διακετυλοσουλφίδιο	nd	1,5 ^b ± 0,9	nd	2,7 ^c ± 0,14

13,2005	2,4-Εξαδιενικό, (E,E)-	1,7 ^b ± 1,3	1,6 ^b ± 0,3	1,08 ^{ab} ± 0,15	nd
14,0005	Δικυκλο[3.1.0]εξ-2-ένιο, 2-μεθυλ-5-(1-μεθυλαιθυλ)-	nd	0,5 ^a ± 0,5	nd	0,8 ^a ± 0,8
14,0005	Εξανοϊκό οξύ, μεθυλεστέρας	1,1 ^a ± 0,5	0,9 ^a ± 0,3	0,54 ^a ± 0,1	0,98 ^a ± 0,04
14,2672	α-πινένιο	24,4 ^b ± 1,1	9,5 ^a ± 0,7	25,7 ^b ± 1,1	42 ^c ± 2
14,4005	Διμεθυλοσουλφόνη	1,8 ^b ± 1,1	nd	nd	nd
14,9339	1,6-οκταδιένιο, 3,7-διμεθυλ-, (S)-	nd	2,6 ^b ± 1,9	nd	2,6 ^b ± 1
15,6006	Βουτανοϊκό οξύ, 2-μεθυλοπροπυλεστέρας	nd	nd	nd	0,4 ^b ± 0,3
15,6006	2-Επτενάλ, (E)-	nd	nd	0,4 ^c ± 0,2	0,08 ^b ± 0,01
15,6006	2-Επτενάλ, (Z)-	2 ^b ± 1,8	0,8 ^{ab} ± 0,7	nd	0,27 ^{ab} ± 0,04
15,7339	Οξικό αμμώνιο	nd	0,13 ^{ab} ± 0,12	0,3 ^b ± 0,2	nd
15,7339	Ενδεκάνιο, 2,2-διμεθυλ-	2 ^b ± 0,9	0,5 ^a ± 0,5	nd	0,7 ^a ± 0,7
15,8673	Βενζαλδεϋδη	8 ^a ± 4	8,1 ^a ± 1,8	3,9 ^a ± 1,3	6,4 ^a ± 1,6
16,2673	2-οκτένιο, 3,7-διμεθυλ-, (Z)-	1,2 ^a ± 0,2	1 ^a ± 0,5	0,61 ^a ± 0,18	0,8 ^a ± 0,3
16,5340	Δικυκλο[3.1.1]επτάνιο, 6,6-διμεθυλ-2-μεθυλενο-, (1S)-	nd	0,5 ^a ± 0,5	nd	nd
16,6673	1-Επτανόλη	nd	0,6 ^b ± 0,4	0,3 ^{ab} ± 0,2	0,3 ^{ab} ± 0,3
16,8006	1-οκτέν-3-όλη	2,1 ^c ± 0,3	1,1 ^b ± 0,4	nd	nd
17,0673	βινυλεστέρας ν-καπροϊκού οξέος	15,6 ^b ± 1,1	14 ^b ± 5	5,8 ^a ± 1,6	4,3 ^a ± 0,7
17,2006	5-επτεν-2-όνη, 6-μεθυλ-	0,88 ^b ± 0,09	nd	nd	1,3 ^c ± 0,2
17,3340	Φαινόλη	4 ^a ± 3	6 ^a ± 5	1,58 ^a ± 0,17	2,3 ^a ± 0,6
17,3340	β-Μυρκήνιο	0,45 ^c ± 0,1	0,29 ^{bc} ± 0,02	nd	0,2 ^b ± 0,16
17,4673	2-Οκτανόνη	nd	nd	nd	0,6 ^b ± 0,4
17,4673	Εξανοϊκό οξύ	98,8 ^a ± 1,4	197 ^b ± 8	218,5 ^c ± 1,1	363 ^d ± 6
17,4673	1-Επένιο, 1,3-διφαινυλ-1-(τριμεθυλσιλυλοξυ)-	2,4 ^b ± 1,6	nd	nd	nd
17,6007	2,5-Εξανοδιόνη	2,3 ^b ± 1,7	nd	nd	nd
17,8673	Decane	0,2 ^a ± 0,2	11 ^b ± 6	nd	0,4 ^a ± 0,4
17,8673	Εξανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	2 ^b ± 0,5	6 ^c ± 3	4,9 ^c ± 0,3	nd
18,0007	Οκτανάλη	5 ^a ± 4	4,6 ^a ± 1,5	2,2 ^a ± 0,7	1,9 ^a ± 0,6
18,1340	Φουράνιο, 2-πεντυλ-	nd	0,04 ^b ± 0,04	nd	nd
18,2674	3-καρένιο	nd	1 ^a ± 0,9	nd	0,3 ^a ± 0,3
18,4007	2,4-Επταδιενικό, (E,E)-	5 ^c ± 2	3 ^{bc} ± 1	1,8 ^{ab} ± 0,5	nd
18,8007	Βενζονιτρίλιο	2,1 ^a ± 1,2	6 ^b ± 3	0,6 ^a ± 0,3	0,9 ^a ± 0,9
19,0674	1-Decyne	nd	nd	nd	0,26 ^b ± 0,12
19,0674	Βενζόλιο, 1-μεθυλ-3-(1-μεθυλαιθυλ)-	0,5 ^b ± 0,5	nd	nd	nd
19,0674	ο-Κυμένιο	nd	45 ^b ± 7	nd	nd
19,0674	p- Κυμένιο	nd	2 ^{bc} ± 2	0,6 ^{ab} ± 0,6	2,7 ^c ± 0,6
19,0674	Δωδεκάνη, 2,2,11,11-τετραμεθυλ-	20,1 ^c ± 0,5	nd	8,13 ^b ± 0,15	nd

19,3341	D-λεμονένιο	1,8 ^a ± 0,8	1,6 ^a ± 0,4	1,11 ^a ± 0,17	0,9 ^a ± 0,8
19,7341	1-εξανόλη, 2-αιθυλ-	1,8 ^a ± 1,6	6 ^b ± 3	5 ^{ab} ± 2	7,8 ^b ± 0,6
20,4008	3-φαινυλ-1-προπανόλη, οξική	nd	nd	nd	0,11 ^a ± 0,11
20,8008	2-Octenal, (E)-	nd	nd	nd	1,3 ^b ± 0,3
20,8008	γ-Τερπινένιο	0,6 ^a ± 0,6	0,6 ^a ± 0,5	nd	0,52 ^a ± 0,06
20,8008	Βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλβουτυλεστέρας	0,9 ^a ± 0,8	0,48 ^a ± 0,16	0,19 ^a ± 0,06	0,09 ^a ± 0,03
21,2008	Δωδεκάνη, 2,7,10-τριμεθυλ-	nd	4 ^c ± 3	3 ^{bc} ± 1,1	1,29 ^{ab} ± 0,15
21,3341	Ακετοφαινόνη	0,68 ^a ± 0,08	1,1 ^a ± 1	1,2 ^a ± 0,8	0,53 ^a ± 0,1
21,4675	3,5-Octadien-2-one, (E,E)-	1,1 ^b ± 1	nd	nd	nd
21,7341	2-προπανόνη, 1-μεθοξυ-	0,11 ^b ± 0,07	nd	nd	nd
21,7341	1-Οκτανόλη	0,72 ^c ± 0,09	0,28 ^b ± 0,11	nd	nd
21,8675	Εξαδεκάνιο	1,8 ^a ± 0,9	3,1 ^{ab} ± 1,4	2,3 ^a ± 1,3	5,1 ^b ± 1,5
21,8675	Δωδεκάνη, 2,6,11-τριμεθυλ-	3 ^b ± 3	4,2 ^b ± 1,1	nd	2,4 ^{ab} ± 0,3
22,0008	1-πεντανόνη, 1-φαινυλ-	nd	nd	nd	0,12 ^a ± 0,13
22,0008	π-πρενόλη	0,5 ^a ± 0,2	0,65 ^a ± 0,09	0,5 ^a ± 0,08	0,7 ^a ± 0,2
22,0008	Επτανοϊκό οξύ	0,9 ^a ± 0,9	2,82 ^b ± 0,14	2,7 ^b ± 0,3	4,6 ^c ± 0,6
22,4008	Τετραδεκάνιο	6 ^b ± 2	37,4 ^c ± 0,4	2,3 ^a ± 1,9	2,8 ^a ± 0,8
22,5342	2-εννεανόνη	17,4 ^a ± 0,2	36 ^c ± 2	23,3 ^b ± 1	41 ^d ± 3
22,5342	ρ-(1-προπενυλ)-τολουόλιο	nd	3 ^b ± 2	nd	nd
22,6675	5-Undecene, (E)-	0,5 ^b ± 0,4	nd	nd	nd
22,8009	2Η-πυραν-2-όνη, τετραϋδρο-6-μεθυλ-	nd	0,7 ^b ± 0,6	nd	0,3 ^{ab} ± 0,3
23,2009	Εννεανάλη	5 ^a ± 3	4,7 ^a ± 1,2	2,6 ^a ± 0,4	3 ^a ± 0,5
23,8676	Τριδεκανάλη	11 ^{ab} ± 5	80 ^c ± 8	3,51 ^a ± 0,18	17 ^b ± 0,7
24,0009	1-πεντανόνη, 1-(4-μεθυλφαινυλ)-	nd	0,11 ^a ± 0,11	nd	0,08 ^a ± 0,09
24,2676	Οκτανοϊκό οξύ, μεθυλεστέρας	1 ^{ab} ± 0,2	0,88 ^{ab} ± 0,08	0,74 ^a ± 0,13	1,14 ^b ± 0,15
24,2676	2,6-Διμεθυλδεκάνιο	6 ^b ± 2	nd	nd	nd
24,2676	Φαινυλαιθυλική αλκοόλη	nd	2,5 ^b ± 0,2	3,1 ^b ± 1,3	4,5 ^c ± 1,2
24,2676	2,4-Διυδροξυ-3-μεθυλβενζαλδεϋδη, 2TMS	nd	1 ^b ± 0,6	nd	nd
24,4009	2,6-Διμεθυλδεκάνιο	nd	15 ^b ± 2	nd	nd
24,9343	Εξανοϊκό οξύ, 3,5,5-τριμεθυλ-	0,18 ^b ± 0,16	nd	nd	nd
25,2009	ενδεκανιο	3,3 ^{ab} ± 1,8	8 ^b ± 5	3,3 ^{ab} ± 1,9	1,4 ^a ± 1,3
25,4676	Οξεικό οξύ, 2-αιθυλεξυλεστέρας	nd	0,19 ^b ± 0,02	nd	0,11 ^b ± 0,1
25,6010	2,6-Nonadienal, (E,Z)-	nd	0,3 ^b ± 0,3	nd	nd
25,6010	Τριδεκάνιο, 6-μεθυλ-	2,4 ^b ± 1,4	7 ^c ± 5	1,4 ^b ± 0,7	nd
25,8676	2-Nonenal, (E)-	2 ^b ± 1,4	1 ^{ab} ± 0,5	0,4 ^a ± 0,2	0,21 ^a ± 0,13
26,2677	Ενδεκάνιο, 3-μεθυλ-	nd	nd	0,3 ^a ± 0,3	2,1 ^b ± 0,2

26,2677	Βενζοϊκό οξύ, άλας αργύρου (1+).	13,6 ^a ± 1,2	10 ^a ± 5	13,3 ^a ± 0,6	25 ^b ± 3
26,2677	L-γαλακτικό οξύ	2,3 ^a ± 1,3	5 ^b ± 2	2,4 ^a ± 1,4	nd
26,4010	2,4-Νονανεδιόνη	nd	0,09 ^b ± 0,08	0,13 ^b ± 0,04	nd
26,6677	Οκτανοϊκό οξύ	33,2 ^a ± 1	50,2 ^b ± 1,3	49,5 ^b ± 0,8	98 ^c ± 3
26,9343	Ναφθαλίνη	4 ^a ± 0,5	5,9 ^b ± 0,7	2,9 ^a ± 0,7	3,2 ^a ± 1
27,3344	1-Δωδεκήνη	nd	nd	0,3 ^b ± 0,3	nd
27,3344	2-Δεκανόνη	nd	0,3 ^b ± 0,08	0,24 ^b ± 0,02	0,25 ^b ± 0,08
27,4677	Οκτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	1,39 ^a ± 0,18	4 ^b ± 1,4	2,4 ^{ab} ± 1,5	3,8 ^b ± 1,3
27,6010	Δωδεκάνησα	6,5 ^b ± 1,8	7 ^b ± 0,8	3 ^a ± 1,2	13,7 ^c ± 0,6
27,7344	Δεκανάλι	0,39 ^a ± 0,09	0,54 ^a ± 0,12	0,4 ^a ± 0,16	0,6 ^a ± 0,2
28,6677	Βενζοθειαζόλη	0,63 ^b ± 0,06	2,4 ^c ± 0,3	nd	0,11 ^a ± 0,1
28,8011	1-Ναφθαλενόλη	nd	0,16 ^a ± 0,16	nd	0,11 ^a ± 0,12
29,4678	Εξανοϊκός ισοπεντυλεστέρας	nd	nd	nd	0,14 ^b ± 0,12
29,4678	1Η-ινδένιο, 1,3-διμεθυλ-	nd	0,1 ^b ± 0,09	nd	0,11 ^b
29,7344	2(3Η)-φουρανόνη, 5-βουτυλδιϋδρο-	4,2 ^b ± 1,7	nd	nd	nd
29,7344	Οξεϊκό οξύ, 2-φαινυλαιθυλεστέρας	nd	0,57 ^b ± 0,13	nd	0,61 ^b ± 0,04
29,7344	Οξίμη-, μεθοξυ-φαινυλ-	1,14 ^b ± 0,17	3 ^d ± 0,5	nd	1,8 ^c ± 0,5
29,8678	2-δεκανάλι, (E)-	0,13 ^b ± 0,12	nd	nd	nd
29,8678	2-δεκανάλι, (Z)-	nd	0,11 ^b ± 0,04	nd	nd
30,0011	Δωδεκάνη, 2-μεθυλ-	nd	0,9 ^a ± 0,8	0,7 ^a ± 0,6	nd
30,0011	Επταδεκάνιο, 2,6,10,14-τετραμεθυλ-	nd	5 ^b ± 2	nd	nd
30,1345	Ανυδρίτης (+)-διβενζοϋλ-L-τρυγικού οξέος	nd	0,07 ^a ± 0,04	0,06 ^a ± 0,05	0,9 ^b ± 0,4
30,1345	Νονανοϊκό οξύ	0,6 ^a ± 0,3	0,86 ^a ± 0,14	0,59 ^a ± 0,11	0,93 ^a ± 0,18
30,2678	n-βενζοϊκό προπύλιο	nd	0,19 ^b ± 0,02	nd	nd
30,5345	Επταδεκάνιο, 2,6,10,15-τετραμεθυλ-	nd	0,8 ^b ± 0,7	nd	nd
30,8012	2-Tridecene, (Z)-	1,2 ^a ± 0,5	1,5 ^a ± 0,3	0,89 ^a ± 0,15	0,8 ^a ± 0,7
30,8012	2Η-πυραν-2-όνη, τετραϋδρο-6-προπυλ-	0,42 ^a ± 0,09	0,88 ^b ± 0,08	1,35 ^c ± 0,18	0,56 ^a ± 0,04
30,8012	Εξανοϊκό οξύ, πεντυλεστέρας	nd	0,14 ^c ± 0,02	0,1 ^b ± 0,03	nd
30,9345	2-Undecanone	1 ^a ± 0,5	1,3 ^a ± 0,2	1,2 ^a ± 0,3	1,6 ^a ± 0,2
31,3345	Undecanal	0,11 ^a ± 0,01	0,15 ^a ± 0,02	0,12 ^a ± 0,02	0,12 ^a ± 0,02
31,4678	ρ-Ισοπροπενυλφαινόλη	nd	0,38 ^b ± 0,01	nd	nd
31,6012	2-δεκατριδεκένιο, (E)-	0,28 ^b ± 0,07	nd	nd	0,22 ^b ± 0,16

31,8679	Φθαλικός ανυδρίτης	nd	2,27 ^a ± 0,09	nd	nd
31,8679	Δεκανοϊκό οξύ, μεθυλεστέρας	0,31 ^a ± 0,08	0,33 ^{ab} ± 0,03	0,28 ^a ± 0,05	0,42 ^b ± 0,05
32,0012	Νοναδεκάνιο	0,5 ^a ± 0,3	0,6 ^a ± 0,7	nd	nd
32,5346	Ενδεκάνιο, 4,7-διμεθυλ-	nd	nd	0,2 ^b ± 0,2	nd
33,0679	2(3H)-φουρανόνη, διυδρο-5-πεντυλ-	nd	nd	0,37 ^b ± 0,07	0,44 ^b ± 0,07
33,0679	Τριδεκάνιο, 2-μεθυλ-	0,2 ^a ± 0,2	0,2 ^a ± 0,17	0,21 ^a ± 0,03	0,14 ^a ± 0,12
33,2012	ν-δεκανοϊκό οξύ	7,2 ^a ± 0,4	12,5 ^b ± 1,3	11,7 ^b ± 0,4	20 ^c ± 2
33,3346	1-Μεθυλ-2-ν-εξυλβενζόλιο	nd	nd	nd	0,5 ^b ± 0,02
33,3346	Τριδεκάνιο, 3-μεθυλ-	0,6 ^a ± 0,5	1,2 ^a ± 0,5	0,7 ^a ± 0,11	0,9 ^a ± 0,2
33,6013	Διφαινύλιο	4,5 ^a ± 0,5	6 ^b ± 0,6	4,3 ^a ± 0,7	4,58 ^a ± 0,16
34,0013	Δεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	0,34 ^a ± 0,04	1 ^{ab} ± 0,4	0,6 ^{ab} ± 0,4	1,1 ^b ± 0,4
34,0013	Βενζοϊκό 2-χλωροαιθυλεστέρας	0,24 ^b ± 0,12	nd	0,14 ^b ± 0,06	nd
34,2680	1,1'-Διφαινυλ, 2-μεθυλ-	0,91 ^a ± 0,1	1,13 ^b ± 0,08	0,9 ^a ± 0,14	1,01 ^{ab} ± 0,05
34,2680	1,5,9-Δεκατριένιο, 2,3,5,8-τετραμεθυλ-	nd	0,6 ^b ± 0,15	nd	nd
34,4013	Δωδεκάνησα	0,1 ^a ± 0,01	0,17 ^b ± 0,03	0,11 ^a ± 0,02	0,1 ^a ± 0,01
34,5346	1-Τετραδεκένιο	0,4 ^a ± 0,2	0,49 ^a ± 0,03	0,4 ^a ± 0,06	0,46 ^a ± 0,04
34,6680	5,16:8,13-Διαιθenoδιβενζο[a,g]κυκλοδωδεκάνιο, 6,7,14,15-τετραϋδρο	0,01 ^b ± 0,01	nd	nd	nd
34,8013	Δικυκλο[7.2.0]ενδεκ-4-ένιο, 4,11,11-τριμεθυλ-8-μεθυλενο-, [1R-(1R*,4Z,9S*)]-	nd	nd	nd	0,2 ^b ± 0,2
35,4680	1-οκτανόλη, 2-βουτυλ-	nd	nd	nd	0,13 ^b ± 0,08
35,6013	Ακετοφαινόνη, 4'-υδροξυ-	0,04 ^b ± 0,04	nd	nd	nd
36,0014	Τετραδεκάνιο, 3-μεθυλ-	0,11 ^a ± 0,09	0,26 ^a ± 0,11	0,12 ^a ± 0,02	0,15 ^a ± 0,01
36,0014	2(3H)-φουρανόνη, 5-εξυλδιυδρο-	nd	0,53 ^b ± 0,08	0,49 ^b ± 0,08	0,68 ^c ± 0,08
36,5347	1,1'-Διφαινυλ, 3-μεθυλ-	0,15 ^a ± 0,01	0,19 ^a ± 0,08	0,15 ^a ± 0,03	0,15 ^a ± 0,01
36,5347	1,1'-Διφαινυλ, 4-μεθυλ-	nd	0,2 ^c ± 0,06	0,1 ^b ± 0,06	0,11 ^b ± 0,04
36,5347	1-Δωδεκανόλη	nd	0,21 ^c ± 0,02	0,07 ^b	0,05 ^b ± 0,04
36,6680	2-Τριδεκανόνη	0,08 ^{ab} ± 0,07	0,15 ^b ± 0,02	0,14 ^b ± 0,03	nd
36,6680	Δωδεκάνη, 4,6-διμεθυλ-	1,2 ^b ± 1	nd	nd	nd
36,6680	Επτακοζάνη	nd	0,21 ^b ± 0,16	nd	nd
36,8014	2H-πυραν-2-όνη, τετραϋδρο-6-πεντυλ-	0,84 ^b ± 0,12	1,7 ^c ± 0,19	nd	1,79 ^c ± 0,18
36,9347	1-Πενταδάκαινο	1,5 ^{ab} ± 1	2,73 ^b ± 0,09	2,2 ^{ab} ± 0,5	0,9 ^a ± 1

37,0681	Τριδεκανάλι	0,06 ^b ± 0,01	0,09 ^c ± 0,01	0,06 ^b ± 0,01	nd
37,4681	Δωδεκανοϊκό οξύ, μεθυλεστέρας	nd	0,03 ^a ± 0,03	nd	nd
37,4681	Βιοβενζύλιο	nd	0,25 ^b ± 0,01	nd	nd
38,2681	9-μεθυλ-1-εντεκενιο	0,1 ^a ± 0,08	0,08 ^a ± 0,08	nd	nd
38,4014	Δωδεκανοϊκό οξύ	0,8 ^b ± 0,2	1,43 ^c ± 0,11	1 ^b ± 0,2	nd
38,5348	Πενταδεκάνιο, 3-μεθυλ-	0,15 ^b ± 0,01	0,16 ^b ± 0,03	nd	0,09 ^b ± 0,08
38,9348	7-Εξαδεκένιο, (Z)-	0,06 ^b ± 0,05	nd	nd	nd
39,0681	Δωδεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	nd	0,03 ^a ± 0,03	0,05 ^{ab} ± 0,03	0,09 ^b ± 0,03
39,2015	Φθαλικός διαιθυλεστέρας	nd	nd	nd	0,4 ^b ± 0,4
39,2015	Δισοβουτυρική 2,2,4-τριμεθυλ-1,3-πεντανοδιόλη	0,17 ^b ± 0,02	nd	nd	nd
39,3348	Οξεϊκό οξύ, δεκυλεστέρας	nd	0,03 ^b ± 0,02	nd	nd
39,4681	Τετραδεκανάλι	1,7 ^a ± 0,3	3,9 ^b ± 1,4	2,1 ^{ab} ± 1,5	0,94 ^a ± 0,17
39,8682	Βενζοφαινόνη	0,08 ^b ± 0,01	0,11 ^c ± 0,02	nd	0,09 ^b ± 0,01
40,0015	Φαινόλη, 2,6-δισ(1,1-διμεθυλαιθυλ)-4-(1-μεθυλπροπυλ)-	0,14 ^b ± 0,03	nd	nd	0,16 ^b ± 0,01
40,8015	5-Octadecene, (E)-	nd	0,3 ^a ± 0,3	0,16 ^a ± 0,17	0,02 ^a ± 0,02
40,8015	1-Επταδεκένιο	0,23 ^b ± 0,02	nd	nd	nd
40,9349	2-Πενταδεκανόνη	0,04 ^{ab} ± 0,03	nd	0,06 ^{ab} ± 0,05	0,06 ^b ± 0,01
41,2015	Δεκαπεντανάλι	nd	nd	nd	0,06 ^b ± 0,01
41,2015	δ-Δωδεκαλακτόνη	0,12 ^a ± 0,02	0,25 ^b ± 0,04	0,22 ^b ± 0,03	0,31 ^c ± 0,03
41,2015	Στιλβένιο	0,17 ^a ± 0,01	0,21 ^b ± 0,02	0,17 ^a ± 0,03	0,17 ^a ± 0,01
41,2015	Δεκαεξαδικό	0,09 ^a ± 0,02	0,32 ^b ± 0,15	nd	nd
41,3349	1,1'-Διφαινυλ, 4-πεντυλ-	nd	0,19 ^c ± 0,01	0,15 ^b ± 0,03	0,15 ^b ± 0,01
41,7349	9H-φθορέν-9-όνη	0,02 ^a ± 0,02	nd	nd	nd
42,2683	Πενταδεκάνιο	nd	0,17 ^a ± 0,02	nd	1,7 ^b ± 0,8
42,6683	Εικοσιδυανοϊκό οξύ	nd	0,6 ^b ± 0,6	nd	nd
42,9349	Πενταδεκανοϊκό οξύ	0,95 ^a ± 0,14	2,6 ^b ± 1,3	nd	0,2 ^a ± 0,2
43,2016	1H-ινδένιο, 1-(φαινυλομεθυλένιο)-	nd	nd	nd	0,02 ^a
43,2016	1,2-βενζολοδικαρβοξυλικό οξύ, δισ(2-μεθυλοπροπυλ)εστέρας	2,3 ^a ± 0,6	2,7 ^a ± 1,6	2,8 ^a ± 0,5	2,8 ^a ± 0,9
43,8683	cis-7-Εξαδεκενοϊκό οξύ	1,8 ^b ± 1	nd	nd	0,2 ^a ± 0,2
44,0017	n-Εξαδεκανοϊκό οξύ	5,4 ^a ± 0,9	6 ^a ± 3	3,6 ^a ± 1,8	2,55 ^a ± 0,16
44,2683	Οκταδεκανοϊκό οξύ	0,7 ^b ± 0,6	nd	nd	nd
45,3350	Δισ(2-αιθυλεξυλ) φθαλικός εστέρας	nd	0,31 ^{ab} ± 0,03	0,7 ^b ± 0,4	nd

45,6017	trans-13-Οκταδεκενοϊκό οξύ	nd	nd	0,5 ^b ± 0,4	nd
46,2684	Φαινόλη, 4,4'-(1-μεθυλαιθυλιδενο)δισ-	4,2 ^a ± 1,2	4,2 ^a ± 0,7	4 ^a ± 2	4,3 ^a ± 0,3
47,2018	2,6,10,14,18-πενταμεθυλ-2,6,10,14,18-εικοσαπενταένιο	nd	nd	16,9 ^b ± 1	nd

* Μέσος όρος ± Τυπική απόκλιση σε μg/Kg (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

nd: Δεν ανιχνεύτηκε

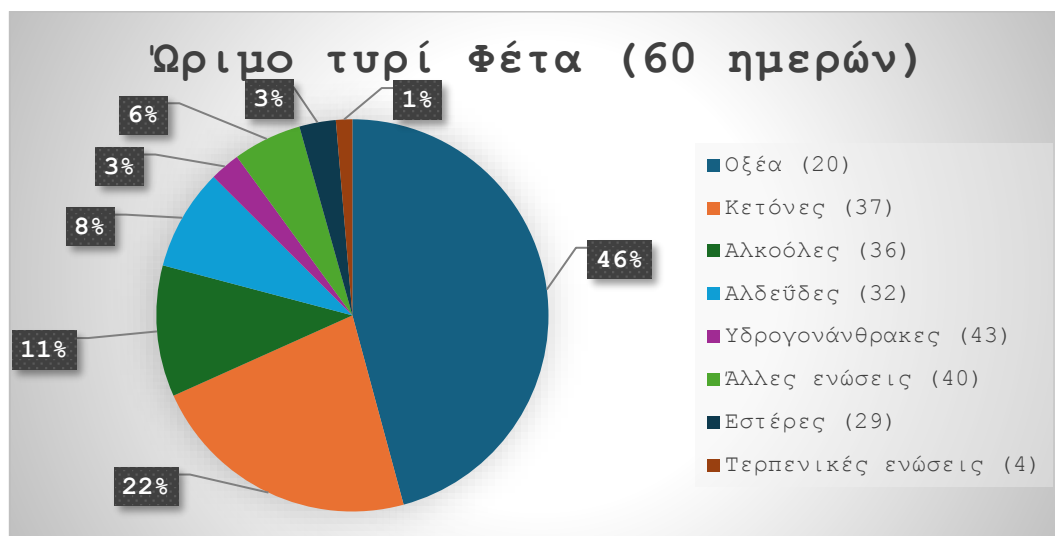
Μέσοι όροι που δεν παρουσιάζουν κοινό εκθέτη, έχουν στατιστική διαφορά

Πίνακας 2. Ομάδες πτητικών ενώσεων σε τυρί Φέτα 3, 17, 60 και 120 ημερών.

Οικογένειες ενώσεων \ Φέτα με τον χρόνο	3 ημέρες	17 ημέρες	60 ημέρες	120 ημέρες
Οξέα (20)**	568 * ± 16	965 ± 30	914 ± 14	1253 ± 29
Κετόνες (37)	610 ± 41	650 ± 41	449 ± 20	637 ± 32
Αλκοόλες (36)	154 ± 37	428 ± 64	216 ± 35	283 ± 27
Αλδεΐδες (32)	100 ± 32	205 ± 37	167 ± 17	122 ± 15
Υδρογονάνθρακες (43)	64 ± 34	238 ± 71	50 ± 20	67 ± 23
Άλλες ενώσεις (40)	67 ± 18	100 ± 55	113 ± 10	123 ± 15
Εστέρες (29)	28 ± 7	63 ± 21	60 ± 6	110 ± 9
Τερπενικές ενώσεις (4)	27 ± 3	12 ± 2	27 ± 1	44 ± 3

* Μέσος όρος ± Τυπική απόκλιση σε μg/Kg (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

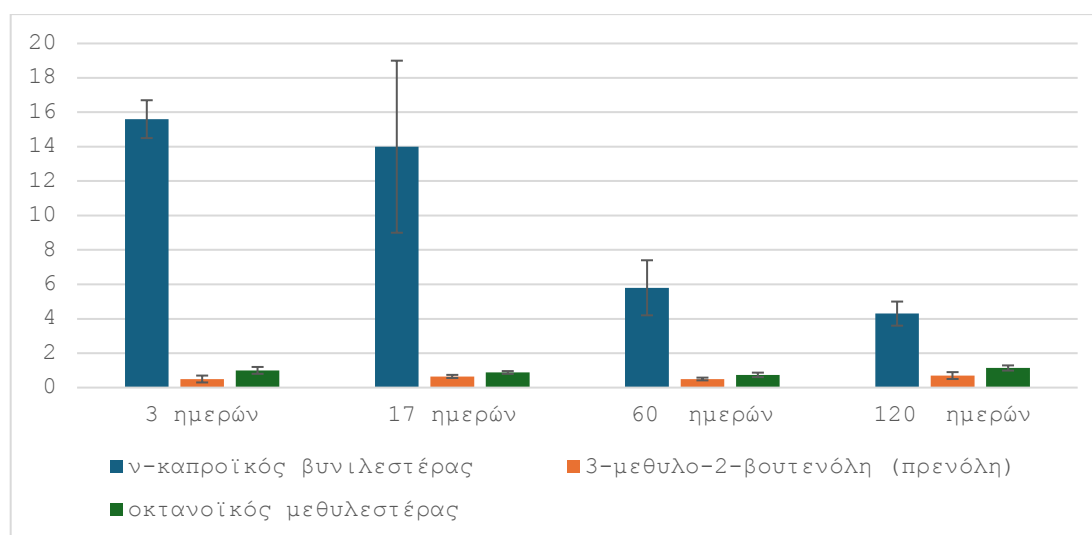
** Ομάδα ενώσεων (Συνολικός αριθμός ενώσεων της ομάδας που προσδιορίστηκαν)



Εικόνα 9. Ομάδες πτητικών ενώσεων (συνολικός αριθμός ενώσεων της ομάδας που προσδιορίστηκαν), σε ώριμο τυρί Φέτα, 60 ημερών.

Τα σημαντικότερα πτητικά οξέα που συναντώνται σε ώριμα τυριά Φέτα, αποτελούν το οξικό οξύ, το βουτανοϊκό οξύ, το εξανοϊκό οξύ, το οκτανοϊκό οξύ και το δεκανοϊκό οξύ. Με την υψηλότερη συγκέντρωση να σημειώνει το βουτανοϊκό με 446 μg/Kg. Ακολουθούν το εξανοϊκό και το οξικό οξύ με 218 και 172 μg/Kg, αντίστοιχα. Σε χαμηλότερα επίπεδα εμφανίζονται το οκτανοϊκό και το δεκανοϊκό οξύ με

συγκεντρώσεις, 49 και 11 $\mu\text{g}/\text{Kg}$, αντίστοιχα. Επίσης, αναφέρονται και το προπανοϊκό και το δωδεκανοϊκό οξύ (Roussis et al., 1988). Η οσμή των πτητικών οξέων συχνά χαρακτηρίζεται ως ταγγή και τυρώδεις. Ακόμα, οι αιθυλεστέρες των παραπάνω οξέων, αποτελούν σημαντικές ενώσεις στο πτητικό προφίλ των τυριών Φέτα (Bozoudi et al., 2018; Gatzias et al., 2020; Kondyli et al., 2012). Συνεχίζοντας, οι σημαντικότερες αλκοόλες, είναι η 1-πεντανόλη, 1-προπανόλη και η φαινυλαιθυλική αλκοόλη. Τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σημείωσαν οι 1-πεντανόλη και 1-προπανόλη, με 24 και 14 $\mu\text{g}/\text{Kg}$, ωστόσο η φαινυλαιθυλική αλκοόλη με 3,1 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ προσφέρει μια ευχάριστη "λουλουδένια" οσμή. (Bozoudi et al., 2018; Gatzias et al., 2020; Kondyli et al., 2012). Επίσης, χαρακτηρίστηκες ενώσεις αρώματος αποτελούν η ακετοΐνη, η ακετόνη, η 2-βουτανόνη, η 2-πεναντόνη κ.α. Τέλος, τεπρενικές ενώσεις και λακτόνες όπως το απινένιο και η δ -δωδεκαλακτόνη έχουν αναφερθεί και από άλλους ερευνητές ότι συνεισφέρουν στο άρωμα των τυριών Φέτα. (Bozoudi et al., 2018; Gatzias et al., 2020; Kondyli et al., 2012).



Εικόνα 10. Πτητικές ενώσεις ώριμου τυριού Φέτα που προσδιορίστηκαν με GC x GC ToF MS και δεν έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία.

Μερικές από τις ενώσεις όπως, ο ν-καπροϊκός βυτυλεστέρας, η 3-μεθυλο-2-βουτενόλη (πρενόλη) και ο οκτανοϊκός μεθυλεστέρας, δεν έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι εντοπιστηκαν σε τυρί Φέτα. Ο ν-καπροϊκός βυτυλεστέρας έχει οσμή φρουτώδης, γλυκό άρωμα που θυμίζει πράσινο μήλο, ανανά ή αχλάδι. Η 3-μεθυλο-2-βουτενόλη, έχει μια ήπια, φρουτώδη και λουλουδάτη οσμή. ο οκτανοϊκός μεθυλεστέρας, έχει ένα χαρακτηριστικό γλυκό, φρουτώδες και ελαφρώς λιπαρό άρωμα που μπορεί να θυμίζει καρύδα ή εσπεριδοειδή.

Πίνακας 3. Πηητικές ενώσεις που αυξάνονται και μειώνονται αντίστοιχα, κατά το στάδιο παραμονής των τυριών Φέτα στο ωριμαντήριο από 3 μέχρι 17 ημέρες.

RT (min)	Ενώσεις που αυξάνονται	3 ημέρες	17 ημέρες	RT (min)	Ενώσεις που μειώνονται	3 ημέρες	17 ημέρες
2,00008	Μυρμηκικό οξύ, αιθενυλεστεράς	nd	23 * ± 3	2,93344	2,3-βουτανοδιόνη	29,1 ^b ± 0,6	0,23 ^a ± 0,01
2,40009	Ισοπροπυλική αλκοόλη	nd	4,1 ± 1,8	3,73347	2-βουτενάλη, (E)-	6 ^b ± 3	0,5 ^a ± 0,3
2,40009	Ακετονιτρίλιο	nd	3 ± 3	4,40017	2-προπανόλη, 1-μεθοξυ-	1,3 ± 0,3	nd
2,66677	1-προπανόλη	4 ^a ± 4	33 ^b ± 2	4,5335	2-προπανόνη, 1-υδροξυ-	93 ^b ± 7	29 ^a ± 5
2,93344	2-βουτανόνη	46 ^a ± 3	75 ^b ± 5	5,46687	Προπανοϊκό οξύ	1,2 ± 1	nd
3,33346	1-προπανόλη, 2-μεθυλο-	5,7 ^a ± 0,3	18 ^b ± 3	6,80026	1-πεντανόλη	49 ^b ± 3	30 ^a ± 5
4,40017	2-πεντανόνη	59 ^a ± 4	103 ^b ± 2	6,80026	Τολουόλιο	23,6 ^b ± 0,8	10 ^a ± 5
4,5335	Πεντανάλη	13,9 ^a ± 1,1	36 ^b ± 5	7,46695	2-Βουτενάλη, 3-μεθυλ-	0,8 ± 0,3	nd
4,66684	Φουράνιο, 2-αιθυλ-	nd	4 ± 4	7,73362	2-εξανόλη	3,9 ± 1,8	nd
4,80018	2-προπανόνη, 1-υδροξυ-	3,1 ^a ± 1,3	15 ^b ± 3	8,13364	1,2-βουτανοδιόλη	0,9 ± 0,4	nd
5,33353	Προπανοϊκό οξύ	nd	4,9 ± 1,4	8,26698	3-πεντανόλη	29 ± 5	nd
5,46687	Ακετοΐνη	205 ^a ± 4	226 ^b ± 7	10,4004	2-εξενάλη	0,7 ± 0,6	nd
5,60021	3-βουτεν-1-όλη, 3-μεθυλ-	nd	19 ± 5	11,2004	ο-ξυλένιο	1,7 ± 1,5	nd
5,73355	1-βουτανόλη, 3-μεθυλ-	nd	125,7 ± 1,4	12,0005	4-tert-οκτυλοφαινόλη, παράγωγο TMS	2,5 ± 1,4	nd
6,2669	Φουράνιο, 3-μεθυλο-	nd	0,4 ± 0,3	12,8005	Επτανάλη	9,5 ^b ± 0,6	4 ^a ± 4
7,20027	Πρενόλη	nd	2,8 ± 1,3	14,2672	α-πινένιο	24,4 ^b ± 1,1	9,5 ^a ± 0,7
8,0003	Εξανάλη	27,5 ^a ± 1,1	107 ^b ± 4	14,4005	Διμεθλοσουλφόνη	1,8 ± 1,1	nd
8,13364	2-οκτένιο, (E)-	nd	1,4 ± 0,6	15,7339	Undecane, 2,2-διμεθυλο-	2 ^b ± 0,9	0,5 ^a ± 0,5
8,26698	3-πεντανόλη, 2-μεθυλ-	nd	76 ± 9	16,8006	1-οκτεν-3-όλη	2,1 ^b ± 0,3	1,1 ^a ± 0,4
8,66699	2-υδροξυ-3-πεντανόνη	41,5 ^a ± 0,5	52 ^b ± 5	17,2006	5-Επταν-2-όνη, 6-μεθυλ-	0,88 ± 0,09	nd
9,60036	Φουρφουράλη	nd	1,1 ± 0,6	17,4673	1-επτένιο, 1,3-διφαινυλο-1-(τριμεθυλοσίλυλοξυ)-	2,4 ± 1,6	nd

10,6671	Αιθυλοβενζόλιο	nd	2,6 ± 1,1	17,6007	2,5-Εξανεδιόνη	2,3 ± 1,7	nd
11,3338	Οξικός 1-μεθοξυ-2- προπυλεστέρας	nd	3 ± 3	19,0674	Δωδεκάνιο, 2,2,11,11-τετραμεθυλο-	20,1 ± 0,5	nd
12,1338	Στυρένιο	nd	23 ± 7	19,0674	Βενζόλιο, 1-μεθυλο-3-(1- μεθυλαιθυλο)-	0,5 ± 0,5	nd
12,2671	2-επτανόνη	23 ^a ± 0,9	35 ^b ± 2	21,4675	3,5-οκταδιεν-2-όνη, (E,E)-	1,1 ± 1	nd
12,2671	Πεντανικό οξύ	nd	2,73 ± 0,06	21,7341	1-οκτανόλη	0,72 ^b ± 0,09	0,28 ^a ± 0,11
12,8005	Επτανάλ	nd	15 ± 5	21,7341	2-προπανόνη, 1-μεθοξυ-	0,11 ± 0,07	nd
12,9338	Σουλφίδιο διακετυλίου	nd	1,5 ± 0,9	22,6675	5-υνδεκένιο, (E)-	0,5 ± 0,4	nd
14,9339	1,6-οκταδιένιο, 3,7- διμεθυλο-, (S)-	nd	2,6 ± 1,9	24,2676	2,6-διμεθυλοδεκάνιο	6 ± 2	nd
16,6673	1-επτανόλη	nd	0,6 ± 0,4	24,9343	Εξανοϊκό οξύ, 3,5,5-τριμεθυλο-	0,18 ± 0,16	nd
17,4673	Εξανοϊκό οξύ	98,8 ^a ± 1,4	197 ^b ± 8	29,7344	2(3H)-Φουρανόνη, 5- βουτυλοδιυδρο-	4,2 ± 1,7	nd
17,8673	Δεκάνιο	0,2 ^a ± 0,2	11 ^b ± 6	29,8678	2-Δεκενάλη, (E)-	0,13 ± 0,12	nd
17,8673	Εξανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	2 ^a ± 0,5	6 ^b ± 3	31,6012	2-Τριδεκένιο, (E)-	0,28 ± 0,07	nd
18,134	Φουράνιο, 2-πεντυλο-	nd	0,04 ± 0,04	34,0013	2-χλωροαιθυλοβενζοϊκός εστέρας	0,24 ± 0,12	nd
18,8007	Βενζονιτρίλιο	2,1 ^a ± 1,2	6 ^b ± 3	34,668	5,16:8,13- Διθenoδιβενζο[α,γ]κυκλοδεκάνιο, 6,7,14,15-τετραϋδρο	0,01 ± 0,01	nd
19,0674	ο-κυμενιο	nd	45 ± 7	35,6013	Ακετοφαινόνη, 4'-υδροξυ-	0,04 ± 0,04	nd
19,0674	π-κυμένιο	nd	2 ± 2	36,668	Δωδεκάνιο, 4,6-διμεθυλο-	1,2 ± 1	nd
19,7341	1-εξανόλη, 2-αιθυλ-	1,8 ^a ± 1,6	6 ^b ± 3	38,9348	7-Εξαδεκένιο, (Z)-	0,06 ± 0,05	nd
21,2008	Δωδεκάνιο, 2,7,10- τριμεθυλο-	nd	4 ± 3	39,2015	2,2,4-τριμεθυλο-1,3-πεντανδιόλη δισοβουτυρική	0,17 ± 0,02	nd
22,0008	Επτανοϊκό οξύ	0,9 ^a ± 0,9	2,82 ^b ± 0,14	40,0015	Φαινόλη, 2,6-δισ(1,1-διμεθυλαιθυλ)- 4-(1-μεθυλοπροπυλ)-	0,14 ± 0,03	nd
22,4008	Τετραδεκάνιο	6 ^a ± 2	37,4 ^b ± 0,4	40,8015	1-επταδεκένιο	0,23 ± 0,02	nd
22,5342	2-Νονανόνη	17,4 ^a ± 0,2	36 ^b ± 2	43,8683	cis-7-Εξαδεκενικό οξύ	1,8 ± 1	nd
22,5342	p-(1-προπενυλο)-τολουόλιο	nd	3 ± 2	44,2683	Οκταδεκανοϊκό οξύ	0,7 ± 0,6	nd
22,8009	2H-Πυραν-2-όνη, τετραϋδρο-6-μεθυλ-	nd	0,7 ± 0,6				
23,8676	Τριδεκάνιο	11 ^a ± 5	80 ^b ± 8				

24,2676	Φαινυλαιθυλική αλκοόλη	nd	2,5 ± 0,2
24,2676	2,4-διυδροξυ-3-μεθυλοβενζαλδεΐδη, 2TMS	nd	1 ± 0,6
24,4009	2,6-διμεθυλοδεκάνιο	nd	15 ± 2
25,4676	Οξικό οξύ, 2-αιθυλεξυλεστέρας	nd	0,19 ± 0,02
25,601	Τριδεκάνιο, 6-μεθυλο-	2,4 ^a ± 1,4	7 ^b ± 5
25,601	2,6-Νοναδιενάλη, (E,Z)-	nd	0,3 ± 0,3
26,2677	L-γαλακτικό οξύ	2,3 ^a ± 1,3	5 ^b ± 2
26,401	2,4-Νονανδιόνη	nd	0,09 ± 0,08
26,6677	Οκτανοϊκό οξύ	33,2 ^a ± 1	53,2 ^b ± 1,3
26,9343	Ναφθαλένιο	4 ^a ± 0,5	5,9 ^b ± 0,7
27,3344	2-Δεκανόνη	nd	0,3 ± 0,08
27,4677	Οκτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	1,39 ^a ± 0,18	4 ^b ± 1,4
28,6677	Βενζοθειαζόλη	0,63 ^a ± 0,06	2,4 ^b ± 0,3
29,4678	1H-ινδένιο, 1,3-διμεθυλο-	nd	0,1 ± 0,09
29,7344	Οξίμ-, μεθοξυ-φαινυλ-	1,14 ^a ± 0,17	3 ^b ± 0,5
29,7344	Οξικό οξύ, 2-φαινυλαιθυλεστέρας	nd	0,57 ± 0,13
29,8678	2-Δεκενάλη, (Z)-	nd	0,11 ± 0,04
30,0011	Επταδεκάνιο, 2,6,10,14-τετραμεθυλο-	nd	5 ± 2
30,2678	n-προπυλοβενζοϊκό	nd	0,19 ± 0,02
30,5345	Επταδεκάνιο, 2,6,10,15-τετραμεθυλο-	nd	0,8 ± 0,7
30,8012	2H-πυραν-2-όνη, τετραϋδρο-6-προπυλο-	0,42 ^a ± 0,09	0,88 ^b ± 0,08
30,8012	Εξανοϊκό οξύ, πεντυλεστέρας	nd	0,14 ± 0,02
31,4678	p-ισοπροπενυλοφαινόλη	nd	0,38 ± 0,01
33,2012	n-δεκανοϊκό οξύ	7,2 ^a ± 0,4	12,5 ^b ± 1,3
33,6013	Διφαινύλιο	4,5 ^a ± 0,5	6 ^b ± 0,6

34,268	1,1'-Διφαινύλιο, 2-μεθυλ-	0,91 ^a ± 0,1	1,13 ^b ± 0,08
34,268	1,5,9-Δεκατριένιο, 2,3,5,8- τετραμεθυλο-	nd	0,6 ± 0,15
34,4013	Δωδεκανάλη	0,1 ^a ± 0,01	0,17 ^b ± 0,03
36,0014	2(3H)-Φουρανόνη, 5- εξυλδυδρο-	nd	0,53 ± 0,08
36,5347	1-Δοδεκανόλη	nd	0,21 ± 0,02
36,5347	1,1'-Διφαινύλιο, 4-μεθυλ-	nd	0,2 ± 0,06
36,668	Επτακοζάνη	nd	0,21 ± 0,16
36,8014	2H-πυραν-2-όνη, τετραϋδρο-6-πεντυλο-	0,84 ^a ± 0,12	1,7 ^b ± 0,19
37,0681	Tridecanal	0,06 ^a ± 0,01	0,09 ^b ± 0,01
37,4681	Bibenzyl	nd	0,25 ± 0,01
38,4014	Δωδεκανοϊκό οξύ	0,8 ^a ± 0,2	1,43 ^b ± 0,11
39,3348	Οξικό οξύ, δεκυλεστέρας	nd	0,03 ± 0,02
39,4681	Tetradecanal	1,7 ^a ± 0,3	3,9 ^b ± 1,4
39,8682	Βενζοφαινόνη	0,08 ^a ± 0,01	0,11 ^b ± 0,02
41,2015	Hexadecanal	0,09 ^a ± 0,02	0,32 ^b ± 0,15
41,2015	δ-δωδεκαλακτόνη	0,12 ^a ± 0,02	0,25 ^b ± 0,04
41,2015	Στιλβένιο	0,17 ^a ± 0,01	0,21 ^b ± 0,02
41,3349	1,1'-Διφαινύλιο, 4-πεντυλο-	nd	0,19 ± 0,01
42,6683	Δοκοσανοϊκό οξύ	nd	0,6 ± 0,6
42,9349	Πενταδεκανικό οξύ	0,95 ^a ± 0,14	2,6 ^b ± 1,3

* Μέσος όρος ± Τυπική απόκλιση σε μg/Kg (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

nd: Δεν ανιχνεύτηκε

Μέσοι όροι που δεν παρουσιάζουν κοινό εκθέτη, έχουν στατιστική διαφορά



Εικόνα 12. Σημαντικές πτητικές ενώσεις αρώματος που προσδιορίστηκαν σε τυρί Φέτα από 3 μέχρι 17 ημέρες.

Πίνακας 4. Πηητικές ενώσεις που αυξάνονται και μειώνονται αντίστοιχα, κατά το στάδιο ωρίμανσης των τυριών Φέτα στο ψυγείο από 17 μέχρι 60 ημέρες.

RT (min)	Ενώσεις που αυξάνονται	17 ημέρες	60 ημέρες	RT (min)	Ενώσεις που μειώνονται	17 ημέρες	60 ημέρες
2,26675	2-γλωροαιθανόλη	nd	34 * ± 4	2,13341	Αιθανόλη	60 ^b ± 4	19,5 ^a ± 1,5
2,93344	2-βουτανόνη	75 ^a ± 5	113,3 ^b ± 1,9	2,40009	Ισοπροπυλική αλκοόλη	4,1 ^b ± 1,8	0,7 ^a ± 0,7
3,06678	2-Βουτανόλη, (R)-	nd	9,9 ± 0,2	2,40009	Ακετονιτρίλιο	3 ^b ± 3	0,05 ^a ± 0,05
3,73347	2-Βουτενάλη, (E)-	0,5 ^a ± 0,3	7 ^b ± 3	2,66677	1-προπανόλη	33 ^b ± 2	14 ^a ± 4
6,80026	Τολουόλιο	10 ^a ± 5	48,7 ^b ± 1,4	3,33346	1-προπανόλη, 2-μεθυλο-	18 ^b ± 3	9 ^a ± 4
7,86696	3-οκτένιο, (Z)-	nd	10,7 ± 0,6	3,73347	Οξικό οξύ	222 ^b ± 6	172 ^a ± 3
8,13364	Βουτανικό οξύ, αιθυλεστέρας	4 ^a ± 4	41,4 ^b ± 0,9	4,40017	2-πεντανόνη	103 ^b ± 2	63,5 ^a ± 1,7
11,2004	ο-ξυλένιο	nd	5,2 ± 1,6	4,5335	Πεντάναλ	36 ^b ± 5	14,2 ^a ± 1,3
12,8005	Επτανάλ	4 ^a ± 4	46 ^b ± 2	4,5335	2-προπανόνη, 1-υδροξυ-	29 ^b ± 5	5,8 ^a ± 0,5
14,2672	α-πινένιο	9,5 ^a ± 0,7	25,7 ^b ± 1,1	5,46687	Ακετόνη	226 ^b ± 7	122 ^a ± 5
15,6006	2-επτενάλη, (E)-	nd	0,4 ± 0,2	5,73355	1-Βουτανόλη, 3-μεθυλο-	125,7 ^b ± 1,4	51 ^a ± 3
17,4673	Εξανοϊκό οξύ	197 ^a ± 8	218,5 ^b ± 1,1	8,0003	Εξανάλη	107 ^b ± 4	72,6 ^a ± 1,2
19,0674	Δωδεκάνιο, 2,2,11,11,11-τετραμεθυλο-	nd	8,13 ± 0,15	8,66699	2-υδροξυ-3-πεντανόνη	52 ^b ± 5	17,8 ^a ± 1,7
26,401	2,4-Νονανδιόνη	nd	0,13 ± 0,04	12,8005	Heptanal	15 ^b ± 5	7 ^a ± 3
27,3344	1-Δωδεκάνιο	nd	0,3 ± 0,3	17,0673	Βιτυλεστέρας n-καπροϊκού οξέος	14 ^b ± 5	5,8 ^a ± 1,6
30,8012	2H-Πυραν-2-όνη, τετραϋδρο-6-προπυλο-	0,88 ^a ± 0,08	1,35 ^b ± 0,18	18,8007	Βενζονιτρίλιο	6 ^b ± 3	0,6 ^a ± 0,3
32,5346	Ουνδεκάνιο, 4,7-διμεθυλο-	nd	0,2 ± 0,2	22,4008	Τετραδεκάνιο	37,4 ^b ± 0,4	2,3 ^a ± 1,9
33,0679	2(3H)-Φουρανόνη, διυδρο-5-πεντυλο-	nd	0,37 ± 0,07	22,5342	2-Νονανόνη	36 ^b ± 2	23,3 ^a ± 1
34,0013	Βενζοϊκό 2-γλωροαιθυλεστέρα	nd	0,14 ± 0,06	23,8676	Τριδεκάνιο	80 ^b ± 8	3,51 ^a ± 0,18
45,6017	trans-13-οκταδεκνοϊκό οξύ	nd	0,5 ± 0,4	25,601	Τριδεκάνιο, 6-μεθυλο-	7 ^b ± 5	1,4 ^a ± 0,7
47,2018	2,6,10,14,18-Pentamethyl-2,6,10,14,18-eicosapentaene	nd	16,9 ± 1	26,2677	L-γαλακτικό οξύ	5 ^b ± 2	2,4 ^a ± 1,4

				26,9343	Ναφθαλένιο	5,9 ^b ± 0,7	2,9 ^a ± 0,7
				27,601	Δωδεκάνιο	7 ^b ± 0,8	3 ^a ± 1,2
				30,8012	Εξανοϊκό οξύ, πεντυλεστέρας	0,14 ^b ± 0,02	0,1 ^a ± 0,03
				33,6013	Διφαινύλιο	6 ^b ± 0,6	4,3 ^a ± 0,7
				34,268	1,1'-Διφαινύλιο, 2- μεθυλ-	1,13 ^b ± 0,08	0,9 ^a ± 0,14
				34,4013	Δωδεκανάλη	0,17 ^b ± 0,03	0,11 ^a ± 0,02
				36,5347	1,1'-Διφαινύλιο, 4- μεθυλ-	0,2 ^b ± 0,06	0,1 ^a ± 0,06
				36,5347	1-Δοδεκανόλη	0,21 ^b ± 0,02	0,07 ^a
				37,0681	Τριδεκανάλη	0,09 ^b ± 0,01	0,06 ^a ± 0,01
				38,4014	Δωδεκανικό οξύ	1,43 ^b ± 0,11	1 ^a ± 0,2
				41,2015	Στιλβένιο	0,21 ^b ± 0,02	0,17 ^a ± 0,03
				41,3349	1,1'-Διφαινύλιο, 4- πεντυλο-	0,19 ^b ± 0,01	0,15 ^a ± 0,03
				2,00008	Μυρμηκικό οξύ, αιθενυλεστέρας	23 ± 3	nd
				4,26683	1-πεντεν-3-όλη	24 ± 7	nd
				4,40017	1-πεντεν-3-όνη	3 ± 2	nd
				4,66684	Φουράνιο, 2-αιθυλο-	4 ± 4	nd
				4,80018	2-προπανόνη, 1- υδροξυ-	15 ± 3	nd
				5,60021	3-βουτεν-1-όλη, 3- μεθυλο-	19 ± 5	nd
				6,2669	Φουράνιο, 3-μεθυλο-	0,4 ± 0,3	nd
				8,13364	2-οκτένιο, (E)-	1,4 ± 0,6	nd
				8,13364	Βουτανοϊκό οξύ, 2- υδροξυ-, μεθυλεστέρας	1,1 ± 1,2	nd
				8,26698	3-πεντανόλη, 2- μεθυλ-	76 ± 9	nd
				9,60036	Φουρφουράλη	1,1 ± 0,6	nd
				11,3338	Οξικός 1-μεθοξυ-2- προπυλο-οξικός εστέρας	3 ± 3	nd
				12,9338	Σουλφίδιο του διακετυλίου	1,5 ± 0,9	nd
				14,9339	1,6-οκταδιένιο, 3,7- διμεθυλο-, (S)-	2,6 ± 1,9	nd
				16,8006	1-οκτεν-3-όλη	1,1 ± 0,4	nd

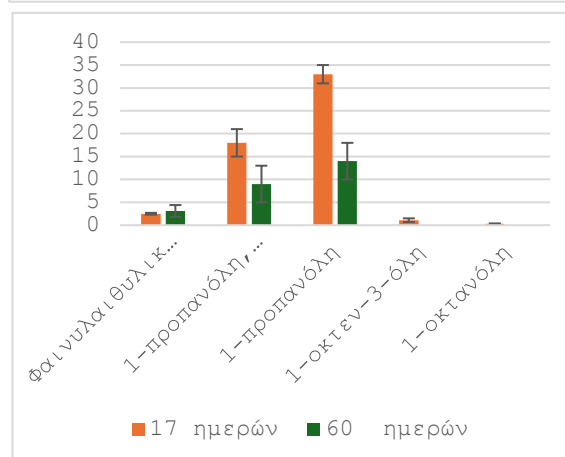
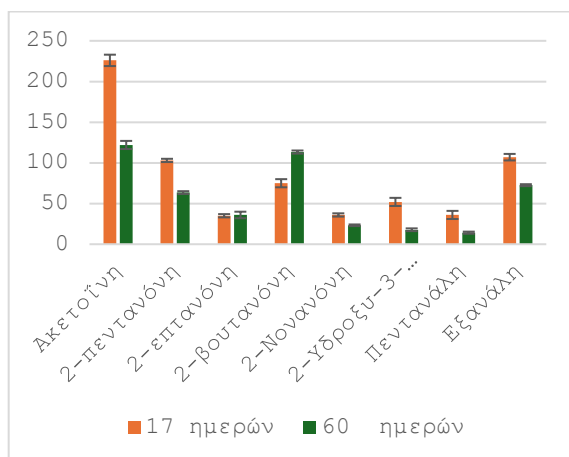
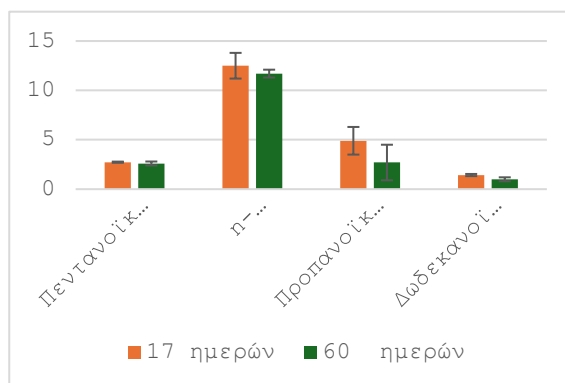
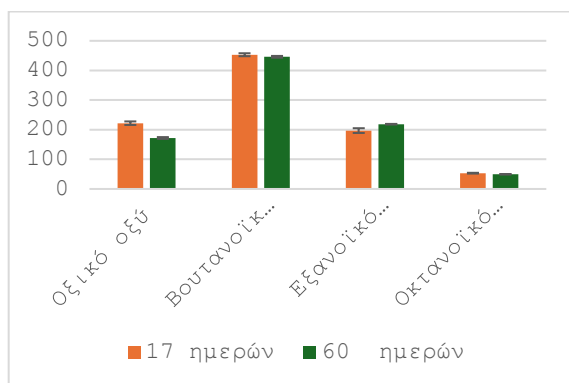
				17,334	β-μυρκένιο	0,29 ± 0,02	nd
				17,8673	Δεκάνιο	11 ± 6	nd
				18,134	Φουράνιο, 2-πεντυλο-	0,04 ± 0,04	nd
				19,0674	ο-κυμένιο	45 ± 7	nd
				21,7341	1-οκτανόλη	0,28 ± 0,11	nd
				21,8675	Δωδεκάνιο, 2,6,11- τριμεθυλο-	4,2 ± 1,1	nd
				22,5342	p-(1-προπενυλο)- τολουόλιο	3 ± 2	nd
				22,8009	2H-Πυραν-2-όνη, τετραϋδρο-6-μεθυλ-	0,7 ± 0,6	nd
				24,2676	2,4-διυδροξυ-3- μεθυλοβενζαλδεϋδη, 2TMS	1 ± 0,6	nd
				24,4009	2,6-διμεθυλοδεκάνιο	15 ± 2	nd
				25,4676	Οξικό οξύ, 2- αιθυλεξυλεστέρας	0,19 ± 0,02	nd
				25,601	2,6-νοναδιενάλη, (E,Z)-	0,3 ± 0,3	nd
				26,401	2,4-Νονανδιόνη	0,09 ± 0,08	nd
				28,6677	Βενζοθειαζόλη	2,4 ± 0,3	nd
				29,4678	1H-ινδένιο, 1,3- διμεθυλο-	0,1 ± 0,09	nd
				29,7344	Οξίμ-, μεθοξυ- φαινυλ-	3 ± 0,5	nd
				29,7344	Οξικό οξύ, 2- φαινυλαιθυλεστέρας	0,57 ± 0,13	nd
				29,8678	2-Δεκενάλη, (Z)-	0,11 ± 0,04	nd
				30,0011	Επταδεκάνιο, 2,6,10,14- τετραμεθυλο-	5 ± 2	nd
				30,2678	n-προπυλοβενζοϊκό οξύ	0,19 ± 0,02	nd
				30,5345	Επταδεκάνιο, 2,6,10,15- τετραμεθυλο-	0,8 ± 0,7	nd
				31,4678	p- ισοπροπενυλοφαινόλη	0,38 ± 0,01	nd
				34,268	1,5,9-Δεκατριένιο, 2,3,5,8-τετραμεθυλ-	0,6 ± 0,15	nd
				36,668	Επτακοσάνη	0,21 ± 0,16	nd
				36,8014	2H-πυραν-2-όνη, τετραϋδρο-6-πεντυλο-	1,7 ± 0,19	nd

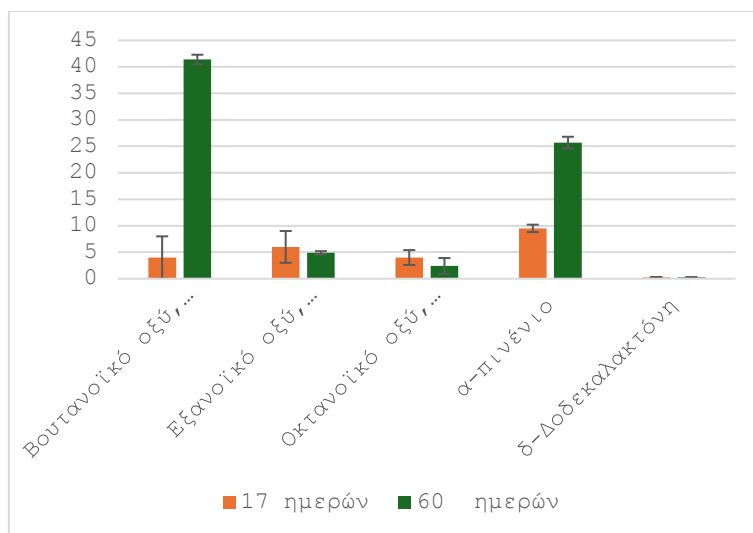
				37,4681	Bibenzyl	0,25 ± 0,01	nd
				38,5348	Πενταδεκάνιο, 3-μεθυλο-	0,16 ± 0,03	nd
				39,3348	Οξικό οξύ, δεκυλεστέρας	0,03 ± 0,02	nd
				39,4681	Τετραδεκανάλη	0,2 ± 0,09	nd
				39,8682	Βενζοφαινόνη	0,11 ± 0,02	nd
				41,2015	εξαδεκανάλη	0,32 ± 0,15	nd
				42,6683	Δοκοσανοϊκό οξύ	0,6 ± 0,6	nd
				42,9349	Πενταδεκανοϊκό οξύ	2,6 ± 1,3	nd

* Μέσος όρος ± Τυπική απόκλιση σε μg/Kg (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

nd: Δεν ανιχνεύτηκε

Μέσοι όροι που δεν παρουσιάζουν κοινό εκθέτη, έχουν στατιστική διαφορά





Εικόνα 13. Σημαντικές πτητικές ενώσεις αρώματος που προσδιορίστηκαν σε τυρί Φέτα από 17 μέχρι 60 ημέρες.

Πίνακας 5. Πτητικές ενώσεις που αυξάνονται και μειώνονται αντίστοιχα, κατά το στάδιο αποθήκευσης των τυριών Φέτα από 60 μέχρι 120 ημέρες.

RT (min)	Ενώσεις που αυξάνονται	60 ημέρες	120 ημέρες	RT (min)	Ενώσεις που μειώνονται	60 ημέρες	120 ημέρες
2,13341	Αιθανόλη	19,5 * a ± 1,5	84 b ± 3	2,26675	2-γλωροαιθανόλη	34 ± 4	nd
2,26675	Ακετόνη	62 a ± 3	161 b ± 7	2,93344	2-Butanone	113,3 b ± 1,9	80 a ± 2
2,66677	1-προπανόλη	14 a ± 4	27 b ± 2	3,06678	2-Βουτανόλη, (R)-	9,9 ± 0,2	nd
3,06678	2-βουτανόλη	nd	17,1 ± 0,2	3,73347	Οξικό οξύ	172 b ± 3	138 a ± 5
3,33346	1-προπανόλη, 2-μεθυλο-	9 a ± 4	51 b ± 3	3,73347	2-Βουτενάλη, (E)-	7 ± 3	nd
4,40017	2-πεντανόνη	63,5 a ± 1,7	90 b ± 4	5,73355	1-Βουτανόλη, 3-μεθυλο-	51 b ± 3	34 a ± 4
4,5335	Πεντάναλη	14,2 a ± 1,3	63 b ± 4	7,86696	3-οκτένιο, (Z)-	10,7 b ± 0,6	7 a ± 3
4,5335	2,3-πεντανδιόνη	nd	4,5 ± 0,2	8,0003	Εξανάλη	72,6 b ± 1,2	15,1 a ± 1,8
5,33353	Βουτανικό οξύ, μεθυλεστερας	nd	0,5 ± 0,2	11,2004	ο-ξυλένιο	5,2 ± 1,6	nd
5,46687	Ακετοΐνη	122 a ± 5	176 b ± 6	12,8005	επτανάλη	46 b ± 2	25 a ± 3
5,60021	3-βουτεν-1-όλη, 3-μεθυλο-	nd	3 ± 3	15,6006	2-επτενάλη, (E)-	0,4 b ± 0,2	0,08 a ± 0,01
6,80026	1-πεντανόλη	24,1 a ± 0,4	33 b ± 1,4	15,7339	Οξικό αμμώνιο	0,3 ± 0,2	nd
7,73362	2-εξανόλη	nd	3,4 ± 0,6	17,8673	Εξανοϊκό οξύ, αιθυλεστερας	4,9 ± 0,3	nd
8,0003	4-οκτένιο, (E)-	nd	4,1 ± 0,4	19,0674	Δωδεκάνιο, 2,2,11,11-τετραμεθυλο-	8,13 ± 0,15	nd

8,13364	Βουτανοϊκό οξύ	446 ^a ± 3	611 ^b ± 6	25,601	Τριδεκάνιο, 6-μεθυλο-	1,4 ± 0,7	nd
8,13364	Βουτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	41,4 ^a ± 0,9	85 ^b ± 2	26,401	2,4-Νονανδιόνη	0,13 ± 0,04	nd
8,13364	1,2-βουτανοδιόλη	nd	0,9 ± 0,4	27,3344	1-Δοδεκένιο	0,3 ± 0,3	nd
8,66699	2-Υδροξυ-3-πεντανόνη	17,8 ^a ± 1,7	31 ^b ± 3	30,8012	2Η-πυραν-2-όνη, τετραϋδρο-6-προπυλο-	1,35 ^b ± 0,18	0,56 ^a ± 0,04
11,3338	1-εξανόλη	nd	4,4 ± 0,5	30,8012	Εξανοϊκό οξύ, πεντυλεστέρας	0,1 ± 0,03	nd
12,2671	2-επτανόνη	36 ^a ± 4	45 ^b ± 5	32,5346	Ουνδεκάνιο, 4,7-διμεθυλο-	0,2 ± 0,2	nd
12,2671	Πεντανικό οξύ	2,6 ^a ± 0,2	7,1 ^b ± 1,6	34,0013	Βενζοϊκό 2-χλωροαιθυλεστέρας	0,14 ± 0,06	nd
12,9338	Σουλφίδιο του διακετυλίου	nd	2,7 ± 0,14	36,668	2-Τριδεκανόνη	0,14 ± 0,03	nd
14,2672	α-πινένιο	25,7 ^a ± 1,1	42 ^b ± 2	37,0681	Τριδεκανάλη	0,06 ± 0,01	nd
14,9339	1,6-οκταδιένιο, 3,7-διμεθυλο-, (S)-	nd	2,6 ± 1	38,4014	Δωδεκανικό οξύ	1 ± 0,2	nd
15,6006	Βουτανοϊκό οξύ, 2-μεθυλοπροπυλεστέρας	nd	0,4 ± 0,3	45,335	Φθαλικός δις(2-αιθυλεξυλ) εστέρας	0,7 ± 0,4	nd
17,2006	5-επτεν-2-όνη, 6-μεθυλο-	nd	1,3 ± 0,2	45,6017	trans-13-οκταδεκαενοϊκό οξύ	0,5 ± 0,4	nd
17,4673	Εξανοϊκό οξύ	218,5 ^a ± 1,1	363 ^b ± 6	47,2018	2,6,10,14,18-Pentamethyl-2,6,10,14,18-eicosapentaene	16,9 ± 1	nd
17,4673	2-οκτανόνη	nd	0,6 ± 0,4	47,2018	2,6,10,14,18-Pentamethyl-2,6,10,14,18-eicosapentaene	16,9 ± 1	nd
19,0674	p-Cymene	0,6 ^a ± 0,6	2,7 ^b ± 0,6				
19,0674	1-Δεκνή	nd	0,26 ± 0,12				
20,8008	2-οκτενάλη, (E)-	nd	1,3 ± 0,3				
21,8675	Εξάδεκάνιο	2,3 ^a ± 1,3	5,1 ^b ± 1,5				
22,0008	Επτανοϊκό οξύ	2,7 ^a ± 0,3	4,6 ^b ± 0,6				
22,5342	2-Νονανόνη	23,3 ^a ± 1	41 ^b ± 3				
23,8676	Τριδεκάνιο	3,51 ^a ± 0,18	17 ^b ± 0,7				
24,2676	Φαινυλαιθυλική αλκοόλη	3,1 ^a ± 1,3	4,5 ^b ± 1,2				

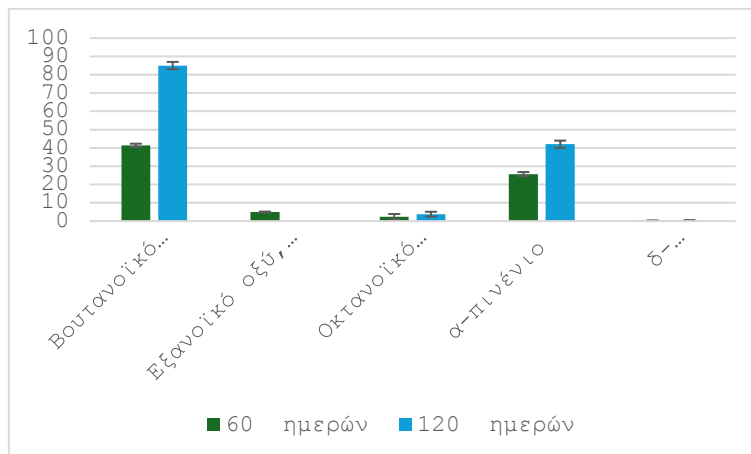
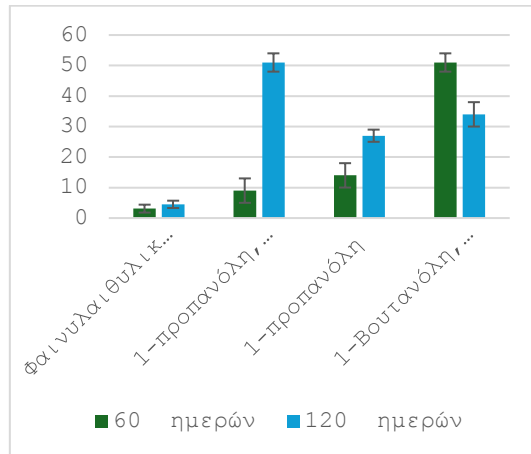
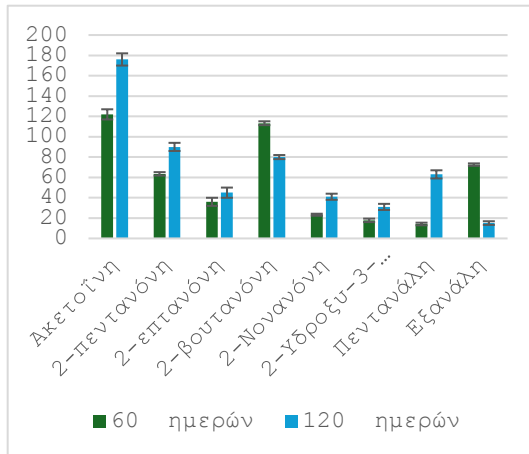
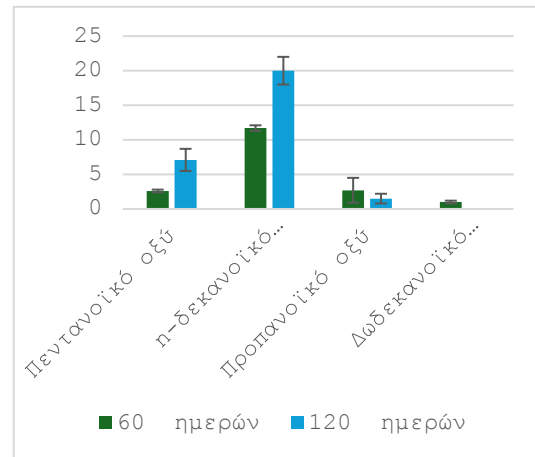
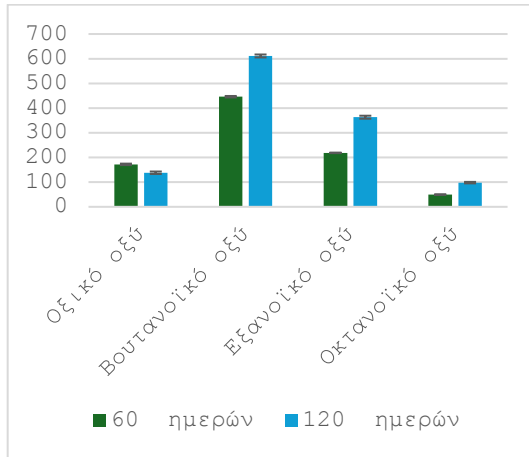
24,2676	Οκτανοϊκό οξύ, μεθυλεστέρας	0,74 ^a ± 0,13	1,14 ^b ± 0,15
25,4676	Οξικό οξύ, 2-αιθυλεξυλικός εστέρας	nd	0,11 ± 0,1
26,2677	Βενζοϊκό οξύ, άλας αργύρου(1+)	13,3 ^a ± 0,6	25 ^b ± 3
26,2677	Ουνδεκάνιο, 3-μεθυλο-	0,3 ^a ± 0,3	2,1 ^b ± 0,2
26,6677	Οκτανοϊκό οξύ	49,5 ^a ± 0,8	98 ^b ± 3
27,601	Δωδεκάνιο	3 ^a ± 1,2	13,7 ^b ± 0,6
29,4678	Εξανοϊκό ισοπεντύλιο	nd	0,14 ± 0,12
29,4678	1Η-ινδένιο, 1,3-διμεθυλο-	nd	0,11
29,7344	Οξίμ-, μεθοξυ-φαινυλ-	nd	1,8 ± 0,5
29,7344	Οξικό οξύ, 2- φαινυλαιθυλεστέρας	nd	0,61 ± 0,04
30,1345	(+)-Διβενζοϋλο-L- τρυγικός ανυδρίτης του τρυγικού οξέος	0,06 ^a ± 0,05	0,9 ^b ± 0,4
31,6012	2-Τριδεκάνιο, (E)-	nd	0,22 ± 0,16
31,8679	Δεκανοϊκό οξύ, μεθυλεστέρας	0,28 ^a ± 0,05	0,42 ^b ± 0,05
33,2012	n-δεκανοϊκό οξύ	11,7 ^a ± 0,4	20 ^b ± 2
33,3346	1-Μεθυλο-2-n-ηξυλοβενζόλιο	nd	0,5 ± 0,02
34,8013	Bicyclo[7.2.0]undec-4-ene, 4,11,11-trimethyl-8- methylene-[1R- (1R*,4Z,9S*)]-	nd	0,2 ± 0,2
35,468	1-οκτανόλη, 2-βουτυλο-	nd	0,13 ± 0,08
36,0014	2(3H)-Φουρανόνη, 5- εξυλδιϋδρο-	0,49 ^a ± 0,08	0,68 ^b ± 0,08
36,8014	2H-πυραν-2-όνη, τετραϋδρο- 6-πεντυλο-	nd	1,79 ± 0,18
38,5348	Πενταδεκάνιο, 3-μεθυλο-	nd	0,09 ± 0,08
39,2015	Φθαλικός διαιθυλεστέρας	nd	0,4 ± 0,4
39,8682	Βενζοφαινόνη	nd	0,09 ± 0,01
40,0015	Φαινόλη, 2,6-δις(1,1- διμεθυλαιθυλ)-4-(1- μεθυλοπροπυλ)-	nd	0,16 ± 0,01

41,2015	δ-δωδεκαλακτόνη	0,22 ^a ± 0,03	0,31 ^b ± 0,03
41,2015	Πενταδεκανάλη	nd	0,06 ± 0,01
42,2683	Πενταδεκάνιο	nd	1,7 ± 0,8

* Μέσος όρος ± Τυπική απόκλιση σε μg/Kg (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

nd: Δεν ανιχνεύτηκε

Μέσοι όροι που δεν παρουσιάζουν κοινό εκθέτη, έχουν στατιστική διαφορά



Εικόνα 14. Σημαντικές πτητικές ενώσεις αρώματος που προσδιορίστηκαν σε τυρί Φέτα από 60 μέχρι 120 ημέρες.

Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα είναι η πρώτη ομάδα που κυριαρχεί στο πτητικό κλάσμα, σε όλα τα στάδια ωρίμανσης και αποθήκευσης του τυριού φέτα. Πιο αναλυτικά, ελευθέρω λιπαρά οξέα με 4, 5, 6, 7, 8 και 10 άτομα άνθρακα παρατηρείται να αυξάνεται η συγκέντρωσή τους κατά το πέρασμα του χρόνου από 3 έως και 120 ημέρες. Το Βουτανοϊκό οξύ σημείωσε την υψηλότερη συγκέντρωση σε όλα στα στάδια ανάλυσης ξεκινώντας με 191,5 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ στις 3 ημέρες, ακολούθησε 453 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ στις 17 ημέρες, παραμένοντας σταθερό μέχρι της 60 ημέρες στα 446 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ και τέλος σημείωσε συγκέντρωση 611 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ στις 120 ημέρες (3<17=60<120). Ακολούθησε το Εξανοϊκό οξύ όπου σημείωσε συγκέντρωση 98,8 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ στις 3 ημέρες, ακολούθησε 197 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ στις 17 ημέρες, συνέχισε να αυξάνεται η συγκέντρωσή του μέχρι τις 60 ημέρες στα 218,5 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ και τέλος σημείωσε συγκέντρωση 363 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ στις 120 ημέρες (3<17<60<120). Στη συνέχεια το Οκτανοϊκό οξύ σημείωσε συγκέντρωση 33,2 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ στις 3 ημέρες, ακολούθησε 50,2 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ στις 17 ημέρες, παραμένοντας σταθερό μέχρι της 60 ημέρες στα 49,5 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ και τέλος σημείωσε συγκέντρωση 98 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ στις 120 ημέρες (3<17=60<120). Επίσης το Δεκανοϊκό οξύ σημείωσε συγκέντρωση 7,2 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ στις 3 ημέρες, ακολούθησε 12,5 $\mu\text{g}/\text{Kg}$, στις 17 ημέρες, παραμένοντας σταθερό μέχρι της 60 ημέρες στα 11,7 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ και τέλος σημείωσε συγκέντρωση 20 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ στις 120 ημέρες (3<17=60<120). Τέλος το πεντανοϊκό και το επτανοϊκό οξύ, αν και σημείωσαν χαμηλές συγκεντρώσεις σε σύγκριση με τα προηγούμενα, παρατηρήθηκε μια σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσής τους, ξεκινώντας με 0,9 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ και δεν ανιχνεύτηκε στις 3 ημέρες, για το επτανοϊκό και το πεντανοϊκό οξύ αντίστοιχα, ακολούθησε μια αύξηση στη συγκέντρωσή τους περίπου στα 2,7 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ και για τα δύο οξέα, στις 17 ημέρες παραμένοντας σταθερή μέχρι τις 60 ημέρες στα 2,7 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ και τέλος σημειώθηκε συγκέντρωση 7,1 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ για το πεντανοϊκό οξύ και 4,6 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ για το επτανοϊκό οξύ στις 120 ημέρες (3<17=60<120).

Η σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης των ελευθέρων λιπαρών οξέων με 4, 6, 8 και 10 άτομα άνθρακα, στο πέρασμα του χρόνου και στα διαφορετικά στάδια ωρίμανσης και αποθήκευσης, επιβεβαιώνεται και από άλλους ερευνητές. Πιο συγκεκριμένα κατά το πρώτο στάδιο ωρίμανσης, από τις 3 μέχρι τις 17 ημέρες, αυτή την αύξηση της συγκέντρωσης επιβεβαιώνουν και οι (Delgado et al., 2011a, 2011b; Georgala et al., 2005; Sahingil et al., 2014; Vagenas & Roussis, 2012), ενώ κατά το δεύτερο στάδιο,

από τις 17 μέχρι τις 60 ημέρες, η πλειοψηφία των ερευνητών συνεχίζουν να επιβεβαιώνουν αυτή την αύξηση. Επίσης, κατά το τελευταίο στάδιο αποθήκευσης του τυριού, από τις 60 μέχρι τις 120 ημέρες, η σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης παρατηρείται από τους (Delgado et al., 2011b; Georgala et al., 2005; Kondyli et al., 2012; Massouras et al., 2023; Sahingil et al., 2014). Τέλος, όσον αφορά τα ελεύθερα λιπαρά οξέα με 5 και 7 άτομα άνθρακα, τα οποία σημείωσαν σταδιακή αύξηση σε όλα τα στάδια, από τις 3 μέχρι τις 120 ημέρες, επιβεβαιώνονται από τους (Delgado et al., 2011a, 2011b).

Οι κετόνες και οι αλδεΐδες αποτελούν την δεύτερη ομάδα που σημείωσαν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στο πηκτικό κλάσμα σε όλα τα στάδια ωρίμανσης και αποθήκευσης του τυριού φέτα. Πιο αναλυτικά, οι ενώσεις ακετοΐνη, πεντανάλη, 2-επτανόνη, 2-εννεανόνη, 2-βουτανόνη, 2-πεντανόνη και 2-υδροξυ-3-πεντανόνη είναι αυτές που κυριαρχούν. Η 2-επτανόνη είναι η μοναδική που παρατηρείται αύξηση σε όλα τα στάδια από τις 3 μέχρι τις 120 ημέρες, ξεκινώντας με 23 μg/Kg στις 3 ημέρες, ακολουθώντας περαιτέρω αύξηση στα 35 μg/Kg στις 17 ημέρες, παραμένοντας σταθερή στα 36 μg/Kg μέχρι τις 60 ημέρες και τελικά αυξήθηκε στα 45 μg/Kg στις 120 ημέρες (3<17<60<120). Η 2-εννεανόνη σημείωσε αύξηση στο πρώτο στάδιο Ωρίμανσης από τις 3 μέχρι τις 17 ημέρες με 17,4 σε 36 μg/Kg, ενώ παρατηρήθηκε μείωση κατά το δεύτερο στάδιο από τις 17 μέχρι τις 60 ημέρες με 36 σε 23,3 μg/Kg και τελικά αύξηση στο τελικό στάδιο από 60 μέχρι 120 ημέρες με 23,3 σε 41 μg/Kg (3<17>60<120). Με παρόμοιο τρόπο συμπεριφέρθηκε και η συγκέντρωση της ακετοΐνη, 2-πεντανόνη, πεντανάλη και της 2-υδροξυ-3-πεντανόνη. Ενώ η 2-βουτανόνη παρουσίασε αύξηση συγκέντρωσης στα 2 πρώτα στάδια από 3 μέχρι 17 ημέρες και από 17 μέχρι 60 ημέρες και μείωση από τις 60 μέχρι τις 120 ημέρες (3<17<60>120).

Όπως γίνεται φανερό για τις κετόνες, κατά το πρώτο στάδιο ωρίμανσης του τυριού φέτας από τις 3 μέχρι τις 17 ημέρες, οι συγκέντρωσή τους αυξάνεται σε μικρό ή μεγάλο βαθμό, το οποίο παρατήρησαν οι (Delgado et al., 2011a, 2011b; Katsiari et al., 2000; Vagenas & Roussis, 2012), από εκεί και έπειτα, από τις 17 μέχρι τις 60 ημέρες, οι 2-βουτανόνη και η 2-επτανόνη παρουσίασαν αύξηση, την οποία επιβεβαιώνουν και οι (Delgado et al., 2011b; Sahingil et al., 2014; Vagenas & Roussis, 2012), ενώ σημείωσαν μείωση η 2-νονανόνη και η 2-πεντανόνη το οποίο βρίσκει σύμφωνους τους (Delgado et al., 2011b; Vagenas & Roussis, 2012) για την πρώτη και (Delgado et al., 2011a) για την δεύτερη. Τέλος, κατά την αποθήκευση, από τις 60 μέχρι τις 120 ημέρες, αυτές που αυξάνονται είναι η 2-επτανόνη (Massouras et al., 2023), η 2-νονανόνη (Kondyli et al.,

2012; Massouras et al., 2023) και η 2-πεναντόνη (Sahingil et al., 2014) , ενώ μείωση σημείωσε η 2-βουτανόνη με την πλειοψηφία των ερευνητών να το υποσιτίζουν (Delgado et al., 2011b; Kondyli et al., 2012; Massouras et al., 2023; Sahingil et al., 2014).

Οι αλκοόλες είναι η αμέσως επόμενη ομάδα ενώσεων που σημείωσαν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε όλα τα στάδια ωρίμανσης και αποθήκευσης του τυριού φέτα. Πιο αναλυτικά οι ενώσεις 1-προπανόλη, 2-μέθυλ-1-προπανόλη, 3-μεθυλ-3-βουτεν-1-όλη, φαινυλαιθυλική αλκοόλη. Αξίζει να σημειωθεί ότι η φαινυλαιθυλική αλκοόλη σημείωσε σταδιακή αύξηση στη συγκέντρωση της σε όλα τα στάδια από 3 μέχρι 120 ημέρες, ξεκινώντας από τις 17 ημέρες με 2,5 μg/Kg, στη συνέχεια παρέμεινε σταθερή στα 3,1 μg/Kg και τέλος αυξήθηκε στα 4,5 μg/Kg (3<17=60<120).

Ενώ οι 1-προπανόλη, 2-μέθυλ-1-προπανόλη, 3-μεθυλ-3-βουτεν-1-όλη ακολούθησαν το ίδιο μοτίβο, αύξησης από τις 3 μέχρι τις 17 ημέρες, ακολουθούμενη από μείωση από τις 17 μέχρι τις 60 ημέρες και τελικά αύξηση από τις 60 μέχρι τις 120 ημέρες (3<17>60<120).

Επίσης, για τις αλκοόλες, φαινυλαιθυλική αλκοόλη και 1-προπανόλη, η βιβλιογραφία ήταν περιορισμένη για τα πρώτα στάδια ωρίμανσης, ωστόσο κατά το στάδιο αποθήκευσης του τυριού φέτα έχει απασχολήσει περισσότερους ερευνητές. Πιο αναλυτικά, τόσο για την πρώτη όσο και για την δεύτερη αλκοόλη, η αύξηση της συγκέντρωσης τους σε αυτό το στάδιο έχει γίνει αντιληπτή από τους (Massouras et al., 2023). Ακόμα για την φαινυλαιθυλική αλκοόλη, κατά το στάδιο της αποθήκευσης η αύξηση παρατηρήθηκε και από τους (Kondyli et al., 2012).

Οι εστέρες παρουσίασαν αύξηση από τις 3 μέχρι τις 120 ημέρες, Πιο αναλυτικά οι εστέρες που μας απασχόλησαν ήταν ο βουτανοϊκός αιθυλεστέρας και 2-υδροξυ-βουτανοϊκός αιθυλεστέρας. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο βουτανοϊκός αιθυλεστέρας σημείωσε σταδιακή αύξηση στη συγκέντρωση της σε όλα τα στάδια από 3 μέχρι 120 ημέρες, ξεκινώντας από τις 17 ημέρες με 4 μg/Kg, στη συνέχεια έφτασε στα 41,4 μg/Kg στις 60 ημέρες και τέλος αυξήθηκε περαιτέρω στα 85 μg/Kg στις 120 ημέρες (3<17<60<120).

Ενώ για τον 2-υδροξυ-βουτανοϊκός αιθυλεστέρας παρατηρήθηκε αύξηση κατά τα πρώτα στάδια από 3 μέχρις 60 ημέρες και μείωση από τις 60 μέχρι τις 120 ημέρες. (3<17<60>120).

Από τους σημαντικότερους εστέρες, που παρουσιάζονται στο τυρί φέτα, είναι ο βουτανοϊκός αιθυλεστέρας, ο οποίος έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές.

Μεταξύ άλλων, αυτή τη σταδιακή αύξηση στη συγκέντρωση του, επιβεβαιώνουν οι (Delgado et al., 2011a; Kondyli et al., 2012; Sahingil et al., 2014), ενώ αντίθετη άποψη φαίνεται να σχηματίζει ο (Sahingil et al., 2014) κυρίως στο πρώτο και το τελευταίο στάδιο.

Τέλος, Τερπενικές ενώσεις και Λακτόνες έκαναν την εμφάνιση τους με αύξηση στα διάφορα στάδια ωρίμανσης και αποθήκευσης του τυριού φέτα, Πιο αναλυτικά, από τερπενικές ενώσεις, μας απασχόλησε το α-πινένιο, π-κυμένιο και από λακτόνες η δ-δωδεκαλακτόνη.

Αξιίζει να σημειωθεί ότι παρά την μείωση του α-πινένιο στο πρώτο στάδιο ωρίμανσης από 24,4 μg/Kg στις 3 ημέρες, σε 9,5 μg/Kg στις 17 ημέρες, παρατηρήθηκε αύξηση από τις 17 στις 60 ημέρες με 25,7 μg/Kg και τελικά 42 μg/Kg στις 120 ημέρες (3>17<60<120).

Ενώ, το p-π-κυμένιο παρουσίασε αύξηση κατά το πρώτο στάδιο από 3 μέχρι 17 ημέρες από μη ανιχνεύσιμο σε 2 μg/Kg, στη συνέχεια μειώθηκε σε 0,6 μg/Kg στις 60 ημέρες και τελικά αυξήθηκε σε 2,7 μg/Kg στις 120 ημέρες (3<17>60<120).

Επιπρόσθετα, σταδιακή αύξηση σε όλα τα στάδια παρατηρήθηκε για την δ-δωδεκαλακτόνη, ξεκινώντας με 0,12 μg/Kg στις 3 ημέρες, ακολούθησε αύξηση σε 0,25 μg/Kg στις 17 ημέρες και 0,22 μg/Kg στις 60 ημέρες παραμένοντας σταθερή η συγκέντρωση σε αυτό το διάστημα και τελικά αύξηση στα 0,31 μg/Kg στις 120 ημέρες (3<17=60<120).

Μια από τις πιο συχνά μελετημένες λακτόνες είναι η δ-δωδεκαλακτόνη, την παραπάνω αύξηση της συγκέντρωσης της, έρχονται να επιβεβαιώσουν και οι (Delgado et al., 2011a, 2011b; Kondyli et al., 2012; Vagenas & Roussis, 2012), με τους (Delgado et al., 2011b; Vagenas & Roussis, 2012) να επιβεβαιώνει την αύξηση κατά το πρώτο στάδιο κυρίως ωρίμανσης.

Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα που παρουσίασαν μείωση στη συγκέντρωση τους στα στάδια ωρίμανσης και αποθήκευσης είναι το οξικό οξύ, προπανοϊκό οξύ και δωδεκανοϊκό οξύ. Το κυρίαρχο ελεύθερο λιπαρό οξύ αποτελεί το οξικό οξύ το οποίο σημειώνει σταδιακή μείωση σε όλα τα στάδια ωρίμανσης και αποθήκευσης του τυριού φέτα. Πιο αναλυτικά, ξεκινώντας με συγκέντρωση 221 μg/Kg στις 3 ημέρες και παραμένοντας σταθερή με 222 μg/Kg μέχρι τις 17 ημέρες, από εκεί και πέρα παρατηρείται σταδιακή μείωση με 172 μg/Kg στις 60 ημέρες και τελικά 138 μg/Kg στις 120 ημέρες (3=17<60<120). Παρόμοια συμπεριφέρονται το προπανοϊκό οξύ και το δωδεκανοϊκό οξύ με τη μόνη διαφορά ότι στο πρώτο στάδιο από τις 3 μέχρι τις 17 ημέρες παρατηρείται αύξηση από

1,2 μg/Kg σε 4,9 μg/Kg και 0,8 μg/Kg σε 1,43 μg/Kg αντίστοιχα, ακολουθούμενη από μείωση στις 60 ημέρες σε 2,7 μg/Kg και 1 μg/Kg και τελικά 1,5 και μη ανίχνευση στις 120 ημέρες, αντίστοιχα (3<17>60>120).

Το οξικό οξύ αποτελεί ένα από τα ποιο άφθονα ελεύθερα λιπαρά οξέα μετά το βουτανοϊκό οξύ στο τυρί φέτα κατά το πρώτο στάδιο ωρίμανσης από τις 3 μέχρι τις 17 ημέρες, αν και στη παρούσα μελέτη, παρατηρήθηκε σταθερή συγκέντρωση του εν λόγω οξέος, η πλειοψηφία των ερευνητών υποστηρίζουν αύξηση της συγκέντρωσης (Delgado et al., 2011a, 2011b; Georgala et al., 2005; Vagenas & Roussis, 2012) ενώ μόνο ο (Sahingil et al., 2014) παρατηρεί μείωση αυτής. Στη συνέχεια της ωρίμανσης, από τις 17 μέχρι τις 60 ημέρες, η μείωση της συγκέντρωσης γίνεται αισθητή με υποστηρικτές τους (Delgado et al., 2011b; Sahingil et al., 2014; Vagenas & Roussis, 2012) και αυτούς που διαφωνούν τους (Delgado et al., 2011a; Georgala et al., 2005; Kondyli et al., 2012). Επιπροσθέτως, η μείωση της συγκέντρωσης του οξικού οξέος συνεχίζεται και στο τελευταίο στάδιο αποθήκευσης, από τις 60 μέχρι τις 120 ημέρες, όπου βρίσκει συμφωνία με τους (Delgado et al., 2011b; Sahingil et al., 2014) και όχι με τους (Georgala et al., 2005; Katsiari et al., 2000; Kondyli et al., 2012) οι οποίοι υποστηρίζουν αύξηση της συγκέντρωσης. Τέλος, την αρχικά αύξηση συγκέντρωσης, των προπανικού και δωδεκανοϊκού οξέος, επιβεβαιώνουν οι (Delgado et al., 2011a, 2011b) και (Georgala et al., 2005; Vagenas & Roussis, 2012) αντίστοιχα. Την περαιτέρω σταδιακή μείωση συγκέντρωσης των δυο παραπάνω οξέων υποστηρίζουν μόλις μόνο ο (Massouras et al., 2023) έχοντας αντίθετη άποψη για το προπανικό οξύ οι (Delgado et al., 2011a, 2011b; Vagenas & Roussis, 2012) και για δωδεκανοϊκό οξύ οι (Georgala et al., 2005; Katsiari et al., 2000; Kondyli et al., 2012; Massouras et al., 2023; Vagenas & Roussis, 2012).

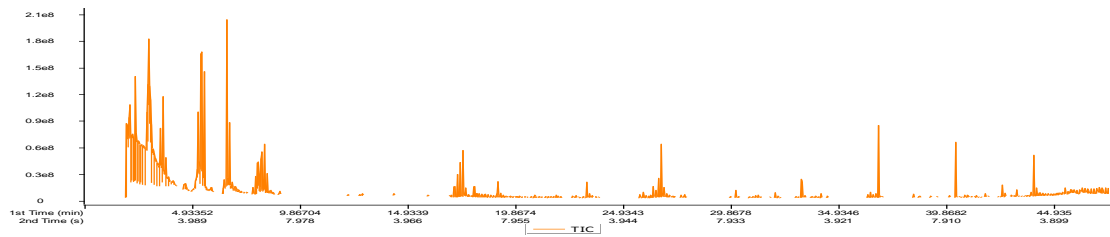
Οι κετόνες και οι αλδεΐδες που παρουσίασαν μείωση στη συγκέντρωσή τους στα στάδια ωρίμανσης και αποθήκευσης είναι η 1-υδροξυ-2-προπανόνη, η (E) 2-βουτενάλη, η εξανάλη και η επτανάλη. Η 1-υδροξυ-2-προπανόνη παρουσίασε σταδιακή μείωση από τις 3 μέχρι τις 120 ημέρες, ξεκινώντας από 93 μg/Kg στις 3 ημέρες, ακολούθησε μείωση σε 29 μg/Kg στις 17 ημέρες, συνεχίζοντας, σε 5,8 μg/Kg στις 60 ημέρες και τελικά σε μη ανίχνευση στις 120 ημέρες (3>17>60>120). Ωστόσο, οι αλδεΐδες εξανάλη και επτανάλη σημείωσαν αρχικά αύξηση από τις 3 ημέρες, 27,5 μg/Kg και μη ανιχνεύσιμη, αντίστοιχα, μέχρι τις 17 ημέρες με 107 μg/Kg και 15 μg/Kg, αντίστοιχα, ενώ στη συνέχεια σταδιακή μείωση από τις 17 μέχρι τις 120 ημέρες με 15,1 μg/Kg και 2,1 μg/Kg, αντίστοιχα (3<17>60>120).

Αν και βιβλιογραφία ήταν περιορισμένη για τον προσδιορισμό της εξανάλης και της επτανάλης κατά το πρώτο στάδιο ωρίμανσης του τυριού φέτας, η περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης τους, παρατήρησαν και οι (Massouras et al., 2006; Thodis et al., 2023) όπου, αυτή τη μείωση κατά την αποθήκευση για την εξανάλη επιβεβαιώνουν και ο (Kondyli et al., 2012), ενώ για την επτανάλη υποστηρίζουν αύξηση της συγκέντρωσης.

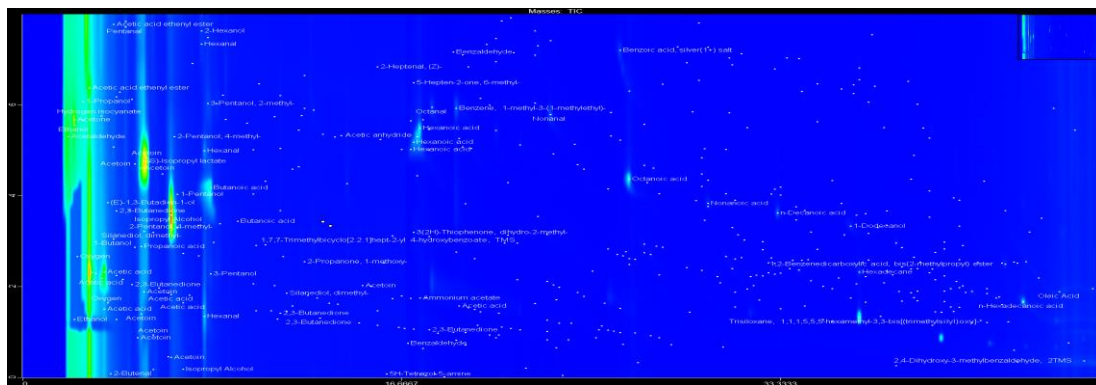
Οι αλκοόλες επίσης παρουσίασαν σταδιακή μείωση στα στάδια ωρίμανσης και αποθήκευσης του τυριού φέτα. Πιο αναλυτικά οι ενώσεις 3-μεθυλ-1-βουτανόλη, 1-οκτεν-3-ολη, 1-οκτανόλη. Αξίζει να σημειωθεί ότι αν και η 3-μεθυλ-1-βουτανόλη σημείωσε αύξηση κατά το πρώτο στάδιο ωρίμανσης από τις 3 ημέρες με μη ανιχνεύσιμη, μέχρι τις 17 ημέρες με 125,7 μg/Kg, στη συνέχεια παρατηρήθηκε σταδιακή μείωση με 51 μg/Kg στις 60 ημέρες και 34 μg/Kg στις 120 ημέρες (3<17>60<120). Ακόμα, οι 1-οκτεν-3-ολη, 1-οκτανόλη παρουσίασαν σταδιακή μείωση σε όλα τα στάδια ξεκινώντας από τις 3 ημέρες με 2,1 μg/Kg και 0,76 μg/Kg αντίστοιχα, ακολούθησε περαιτέρω μείωση στις 17 ημέρες με 1,1 μg/Kg και 0,28 μg/Kg αντίστοιχα και τέλος από τις 60 ημέρες και έπειτα δεν ανιχνεύτηκαν (3>17>60).

Αν και η βιβλιογραφία ήταν περιορισμένη για τον προσδιορισμό της 1-οκτεν-3-ολη για τα πρώτα στάδια ωρίμανσης, από εκεί και έπειτα, οι γνώμες είναι διφορούμενες με τους μεν (Massouras et al., 2023) να υποστηρίζουν αύξηση συγκέντρωσης κατά το στάδιο της αποθήκευσης και τους δε μείωση (Kondyli et al., 2012).

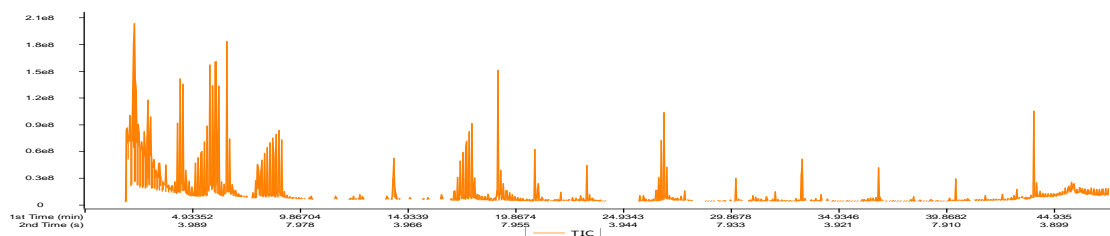
1.2 Στραγγιστό γιαούρτι



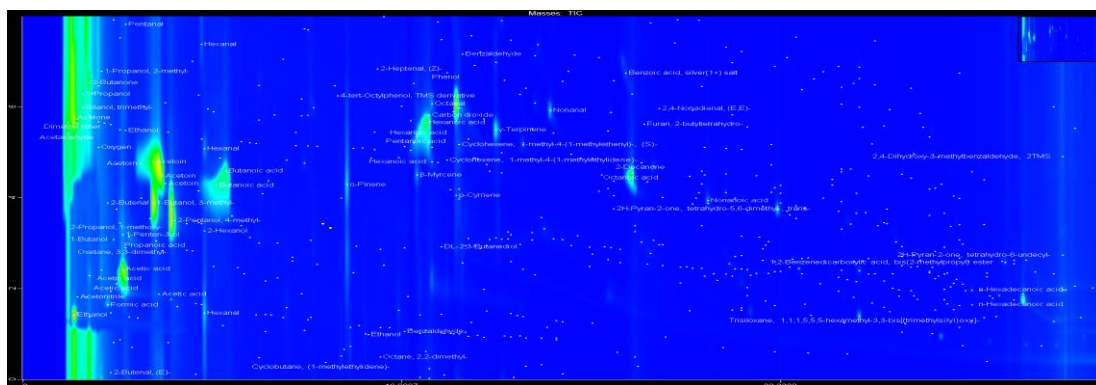
Εικόνα 15. Τυπικό χρωματογράφημα 1D, Στραγγιστό γιαούρτι Δωδώνης 2% λιπαρά. που αναλύθηκε με GC x GC ToF MS.



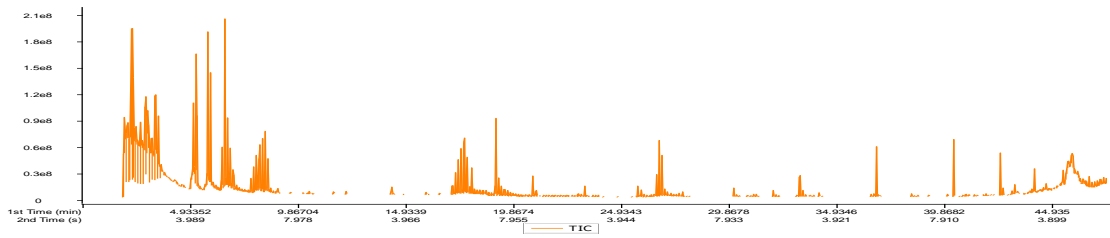
Εικόνα 16. Τυπικό χρωματογράφημα 2D, Στραγγιστό γιαούρτι Δωδώνης 2% λιπαρά. που αναλύθηκε με GC x GC ToF MS.



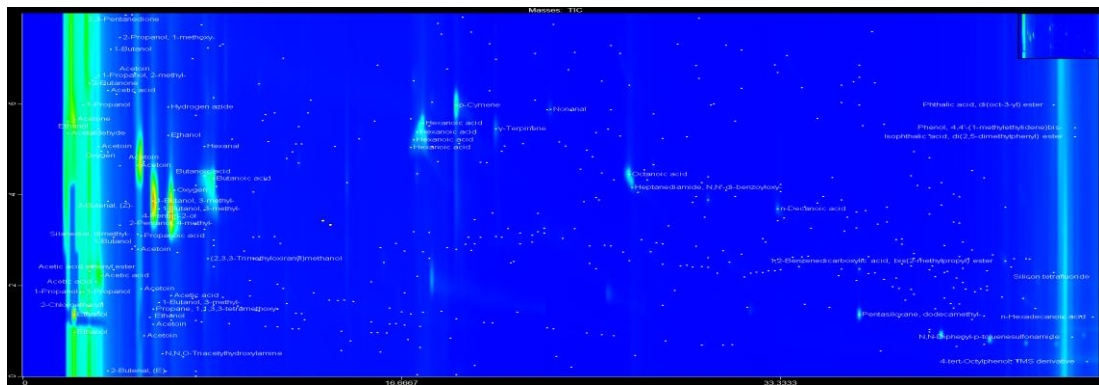
Εικόνα 17. Τυπικό χρωματογράφημα 1D, Στραγγιστό γιαούρτι Δωδώνης 6% λιπαρά. που αναλύθηκε με GC x GC ToF MS.



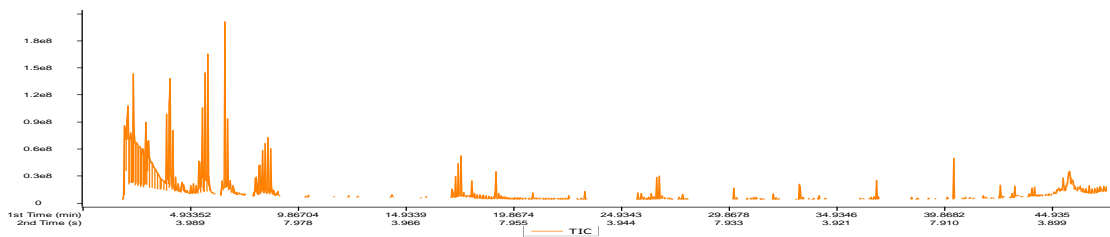
Εικόνα 18. Τυπικό χρωματογράφημα 2D, Στραγγιστό γιαούρτι Δωδώνης 6% λιπαρά. που αναλύθηκε με GC x GC ToF MS.



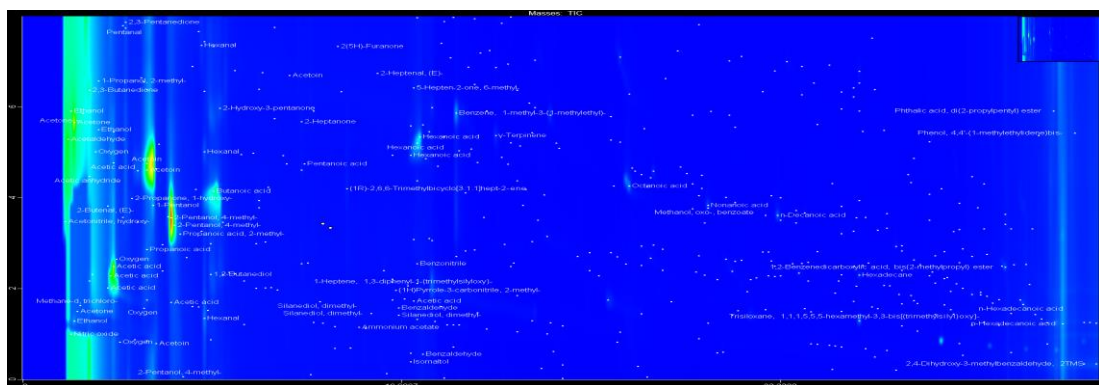
Εικόνα 19. Τυπικό χρωματογράφημα 1D, Στραγγιστό γιαούρτι KPI - KPI 2% λιπαρά. που αναλύθηκε με GC x GC ToF MS.



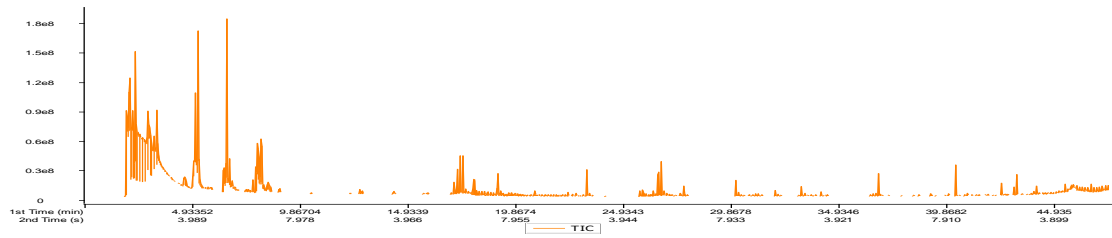
Εικόνα 20. Τυπικό χρωματογράφημα 2D, Στραγγιστό γιαούρτι KPI - KPI 2% λιπαρά. που αναλύθηκε με GC x GC ToF MS.



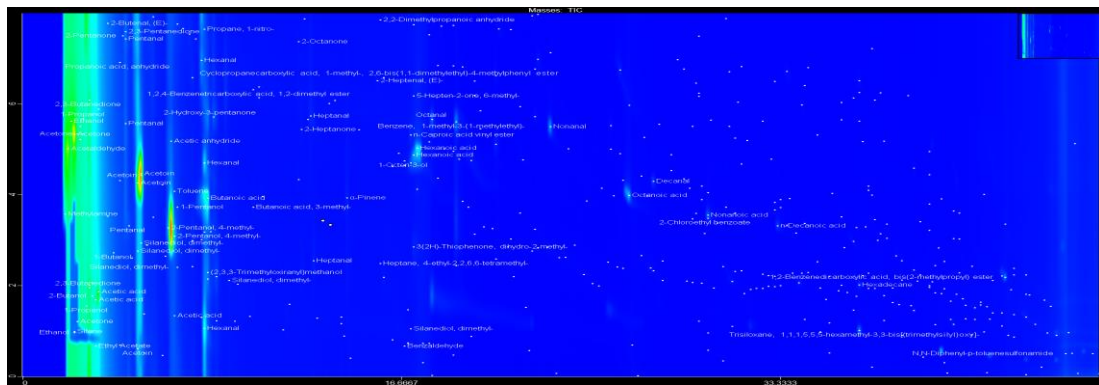
Εικόνα 21. Τυπικό χρωματογράφημα 1D, Στραγγιστό γιαούρτι KPI - KPI 8% λιπαρά. που αναλύθηκε με GC x GC ToF MS.



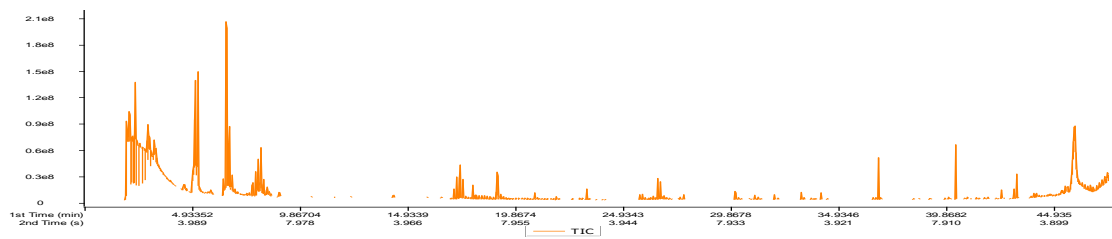
Εικόνα 22. Τυπικό χρωματογράφημα 2D, Στραγγιστό γιαούρτι KPI - KPI 8% λιπαρά. που αναλύθηκε με GC x GC ToF MS.



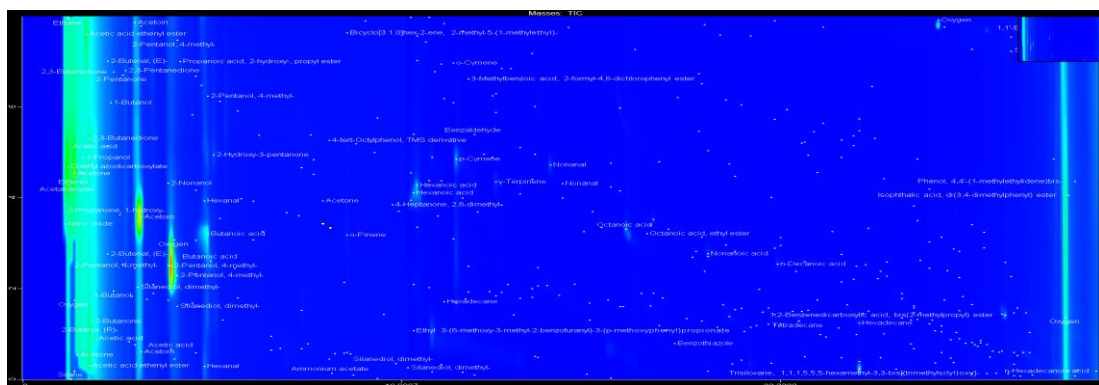
Εικόνα 23. Τυπικό χρωματογράφημα 1D, Στραγγιστό γιαούρτι Όλυμπος 2% λιπαρά. που αναλύθηκε με GC x GC ToF MS.



Εικόνα 24. Τυπικό χρωματογράφημα 2D, Στραγγιστό γιαούρτι Όλυμπος 2% λιπαρά. που αναλύθηκε με GC x GC ToF MS.



Εικόνα 25. Τυπικό χρωματογράφημα 1D, Στραγγιστό γιαούρτι Όλυμπος 5% λιπαρά. που αναλύθηκε με GC x GC ToF MS.



Εικόνα 26. Τυπικό χρωματογράφημα 2D, Στραγγιστό γιαούρτι Όλυμπος 5% λιπαρά. που αναλύθηκε με GC x GC ToF MS.

Πίνακας 6. Πτητικές ενώσεις σε δείγματα γιαουρτιών Δ 2-6%, ΚΚ 2-8% και Ο 2-5%.

RT (min)	Ενώσεις	Δ 2%	Δ 6%	ΚΚ 2%	ΚΚ 8%	Ο 2%	Ο 5%
2,00008	Ακεταλδεϋδη	0 * ^{aA}	20 ^b ± 5	4 ^{aB} ± 0,8	52 ^b ± 11	29 ^{aC} ± 5	89 ^b ± 9
2,00008	Μεθυλική αλκοόλη	0 ^{aA}	60 ^b ± 4	12 ^{bB} ± 2	0 ^a	38 ^{bC} ± 8	0,2 ^a ± 0,2
2,26675	Ακετόνη	88 ^a ± 9	209 ^b ± 11	85 ^a ± 5	192 ^b ± 21	74 ^a ± 14	89 ^a ± 10
2,26675	Αιθανόλη	64 ^{aA} ± 5	215 ^b ± 13	140 ^{bB} ± 17	57 ^a ± 9	198 ^{bC} ± 4	88 ^a ± 3
2,66677	1-προπανόλη	25 ^{aB} ± 5	118 ^b ± 21	8,2 ^{bA} ± 0,8	0 ^a	133 ^{bC} ± 4	69 ^a ± 5
2,93344	Αιθενυλεστέρας οξικού οξέος	14 ^{bA} ± 4	0 ^a	45 ^{bB} ± 8	0 ^a	47 ^{bB} ± 11	0 ^a
3,06678	2-Βουτανόνη	0	0	33 ^b ± 9	0	0	31 ± 9
3,20012	2,3-βουτανοδιόνη	313 ^{bC} ± 10	240 ^a ± 15	169 ^{aB} ± 6	246 ^b ± 14	14 ^{aA} ± 6	195 ^b ± 21
3,20012	Οξικός αιθυλεστέρας	25 ^{aC} ± 6	18 ^a ± 6	2,2 ^{aA} ± 1,8	149 ^b ± 58	13,5 ^{bB} ± 0,9	0 ^a
3,33346	1-προπανόλη, 2-μεθυλ-	3,6 ^{aA} ± 1,1	25 ^b ± 10	10 ^{aB} ± 2	42 ^b ± 6	21 ^{bC} ± 5	3 ^a ± 3
3,60014	Οξικό οξύ +	42 ^{aA} ± 5	327 ^b ± 18	406 ^{bC} ± 5	157 ^a ± 11	323 ^{bB} ± 14	274 ^a ± 18
3,73347	2-Βουτενάλη, (E)-	0 ^a	2 ^b ± 1	1,1 ^a ± 1,3	2,9 ^a ± 1,3	2,7 ^a ± 1,2	1,1 ^a ± 0,9
3,86681	2-βουτενάλη	2,3 ^a ± 1,9	2,4 ^a ± 1,2	0,8 ^a ± 1,3	0 ^a	1,2 ^a ± 0,6	2 ^a ± 2
4,00015	1-βουτανόλη	16 ^{bB} ± 2	6 ^a ± 5	3,3 ^{aA} ± 1,8	5 ^a ± 3	6 ^{aA} ± 4	14 ^a ± 8
4,13349	2-προπανόλη, 1-μεθοξυ-	4,4 ^a ± 1,9	120 ^b ± 5	3,3 ^b ± 1,2	0 ^a	32 ^b ± 7	0 ^a
4,13349	Οξικό αμμώνιο	3,2 ^a ± 1,6	1,2 ^a ± 1,3	0,8 ^a ± 0,6	1,6 ^a ± 0,6	2,8 ^a ± 1,9	1,1 ^a ± 1,3
4,5335	2,3-πεντανδιόνη	3,3 ^{bA} ± 1,3	0 ^a	20 ^{aB} ± 5	47 ^b ± 5	152 ^{bC} ± 16	14 ^a ± 4
5,2002	Προπανοϊκό οξύ	0,6 ^{aA} ± 0,5	5 ^b ± 3	7,7 ^{aB} ± 1,6	58 ^b ± 6	0,8 ^{aA} ± 0,4	6 ^b ± 3
5,33353	Ακετοΐνη	57 ^{aA} ± 5	217 ^b ± 23	196 ^{aB} ± 5	545 ^b ± 21	269 ^{aC} ± 5	307 ^b ± 21
5,73355	1-Βουτανόλη, 3-μεθυλο-	23 ^{aA} ± 3	313 ^b ± 15	66 ^{bB} ± 15	0 ^a	273 ^{bC} ± 36	154 ^a ± 33
5,73355	Σιλανδιόλη, διμεθυλο-	23 ^a ± 3	26 ^a ± 4	29 ^a ± 14	35 ^a ± 11	20 ^a ± 4	32 ^a ± 8
6,53358	Ισοπροπυλική αλκοόλη	34 ^b ± 6	14 ^a ± 6	22 ^b ± 8	1,5 ^a ± 0,3	30 ^b ± 6	16 ^a ± 5
6,66692	2-πεντανόλη, 4-μεθυλ- (IS)	200 ^a ± 0	200 ^a ± 0	200 ^a ± 0	200 ^a ± 0	200 ^a ± 0	200 ^a ± 0
6,80026	1-πεντανόλη	2,3 ^b ± 1	0 ^a	0,2 ^a ± 0,4	18 ^b ± 4	4 ^b ± 2	0 ^a
7,46695	2-Βουτενάλη, 3-μεθυλ-	1,1 ^a ± 0,9	0 ^a	0,3 ^a ± 0,5	1,4 ^b ± 0,5	2,4 ^a ± 0,7	3,3 ^a ± 0,8
7,86696	2-εξανόλη	5 ^{aB} ± 2	2 ^a ± 2	0,9 ^{aA} ± 1,1	7 ^b ± 3	0,8 ^{aA} ± 0,7	6 ^b ± 4
8,0003	Εξανάλη	16 ^{aB} ± 5	19 ^a ± 2	1,7 ^{aA} ± 0,4	32,1 ^b ± 0,5	7 ^{aA} ± 2	10 ^a ± 3
8,26698	Βουτανοϊκό οξύ +	524 ^{aC} ± 10	914 ^b ± 13	276 ^{aA} ± 4	645 ^b ± 21	436 ^{aB} ± 12	574 ^b ± 17

8,53365	2-υδροξυ-3-πεντανόνη	21 ^{bB} ± 3	0 ^a	9 ^{aA} ± 3	42 ^b ± 7	38 ^{aC} ± 7	34 ^a ± 9
10,1337	Βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλ-	1,3 ^{aA} ± 1,2	4 ^a ± 2	4,7 ^{aB} ± 0,7	8 ^a ± 3	2,3 ^{aA} ± 0,3	4 ^a ± 2
10,4004	2-Εξανάλη	1,6 ^a ± 1,3	1,6 ^a ± 1,4	0,8 ^a ± 1,5	0,9 ^a ± 0,7	1,8 ^a ± 1	0,9 ^a ± 0,9
10,6671	Βουτανοϊκό οξύ, 2-μεθυλ-	1,1 ^a ± 1,1	1,5 ^a ± 0,8	3,7 ^a ± 1,4	3,8 ^a ± 0,6	1,41 ^a ± 0,09	1,6 ^a ± 0,8
11,3338	1-Εξανόλη	0,5 ^a ± 0,4	0,4 ^a ± 0,4	0 ^a	0,5 ^a ± 0,7	0,7 ^a ± 0,7	0 ^a
11,6004	1-Βουτανόλη, 3-μεθυλο-, οξικό άλας	2,4 ^a ± 1,1	9 ^b ± 4	3,5 ^a ± 1,1	1,5 ^a ± 1,9	2,8 ^a ± 1,5	1,8 ^a ± 1,1
11,8671	4-tert-οκτυλοφαινόλη, παράγωγο TMS	2,3 ^a ± 1,2	2,5 ^a ± 0,2	2 ^a ± 1,7	7,6 ^b ± 1,6	2,4 ^a ± 0,7	3,3 ^a ± 1,4
12,1338	Πεντανικό οξύ	4,1 ^a ± 1,2	5,3 ^a ± 1,3	7 ^a ± 2	7 ^a ± 3	4,1 ^a ± 0,8	4,3 ^a ± 1,1
12,2671	2-επτανόνη	1 ^a ± 1	0,9 ^a ± 0,9	1,1 ^a ± 1	6 ^b ± 2	1,4 ^a ± 1,3	3,5 ^a ± 1,2
12,6671	1,1-αιθανοδιόλη, διακετική	1,1 ^a ± 1	0 ^a	1 ^a ± 1,1	0 ^a	1,2 ^a ± 1,1	0 ^a
12,8005	Επτανάλ	2,3 ^a ± 1,6	3,6 ^a ± 1,3	0,6 ^a ± 0,3	1,7 ^a ± 1,2	4 ^a ± 3	0,9 ^a ± 1,2
14,0005	Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-	3,1 ^a ± 1,5	11 ^b ± 3	1,5 ^a ± 1,9	0 ^a	1,3 ^a ± 1,4	0,3 ^a ± 0,6
14,2672	α-πινένιο +	25 ^{aB} ± 5	34 ^b ± 3	8 ^{bA} ± 3	0,7 ^a ± 1,3	14 ^{aA} ± 6	7 ^a ± 4
14,8006	2-προπανόλη, 1-βουτοξυ-	0 ^a	0,7 ^a ± 0,7	1,1 ^a ± 0,8	8 ^a ± 5	1,4 ^a ± 0,6	0,4 ^a ± 0,4
15,8673	Βενζαλδεϋδη	9 ^a ± 1,6	11 ^a ± 4	7 ^a ± 3	9 ^a ± 5	9,5 ^b ± 0,6	7,6 ^a ± 1
17,2006	3(2H)-Τιοφαινόνη, διυδρο-2-μεθυλο-	3,9 ^b ± 1,6	0 ^a	2,3 ^a ± 0,2	4 ^a ± 3	2 ^a ± 0,6	5 ^a ± 3
17,2006	5-Επταν-2-όνη, 6-μεθυλο-	5 ^b ± 2	0 ^a	3,4 ^a ± 1,6	3 ^a ± 3	6 ^a ± 2	2,2 ^a ± 0,9
17,334	β-μυρκένιο	6,9 ^a ± 1,8	21 ^b ± 5	2,9 ^a ± 1,7	2 ^a ± 2	7 ^a ± 4	3 ^a ± 2
17,4673	Εξανοϊκό οξύ	131 ^{aA} ± 8	217 ^b ± 19	214 ^{bB} ± 6	168 ^a ± 13	121 ^{aA} ± 15	148 ^a ± 14
17,734	Φαινόλη	1,7 ^a ± 0,2	5,9 ^b ± 1,7	8 ^a ± 3	6,6 ^a ± 1,2	10 ^a ± 5	8 ^a ± 6
17,8673	Δεκάνιο	1,8 ^a ± 1,4	0,8 ^a ± 0,7	1,9 ^a ± 1,4	1,2 ^a ± 0,9	2,8 ^a ± 1,3	0,5 ^a ± 0,5
17,8673	Εξανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	3,6 ^a ± 1,1	2,8 ^a ± 1,5	1,9 ^a ± 1,3	3,7 ^a ± 1,7	8 ^a ± 3	4 ^a ± 3
18,0007	Οκτανάλη	4,8 ^a ± 1,3	9 ^a ± 4	1,4 ^a ± 1,9	0 ^a	7 ^a ± 3	3,4 ^a ± 1,6
18,0007	α-Φελλανδρένιο	0,3 ^a ± 0,3	1 ^a ± 0,4	0,08 ^a ± 0,14	0 ^a	0 ^a	0,3 ^a ± 0,3

19,0674	Βενζόλιο, 1-μεθυλ-3-(1-μεθυλαιθυλ)-	75 ^{bB} ± 7	0 ^a	26 ^{aA} ± 4	134 ^b ± 30	109 ^{aC} ± 2	209 ^b ± 21
19,0674	Βενζονιτρίλιο	4 ^a ± 3	4 ^a ± 3	6 ^a ± 3	11 ^a ± 6	5 ^a ± 2	7 ^a ± 4
19,0674	π-κυμένιο +	0 ^a	536 ^b ± 18	94 ^b ± 62	1,4 ^a ± 1,4	0 ^a	44 ^b ± 6
19,2007	D-λιμονένιο	2,5 ± 0,25 ^{aA}	7 ^b ± 4	2,8 ^{bA} ± 1,3	0,2 ^a ± 0,2	3 ^{aA} ± 3	10 ^b ± 4
19,4674	1-πεντανόνη, 1-(4-μεθυλοφαινυλ)-	1,5 ^a ± 1,1	0,5 ^a ± 0,7	0,07 ^a ± 0,06	0,5 ^a ± 0,6	1,5 ^a ± 1,3	0,3 ^a ± 0,4
19,7341	1-Εξανόλη, 2-αιθυλο-	26,5 ^{aB} ± 1,6	33 ^b ± 2	17 ^{aA} ± 7	38 ^b ± 6	31,6 ^{aB} ± 1,3	26 ^a ± 11
20,1341	ο-κυμένιο	12 ^{bB} ± 3	4 ^a ± 3	2,1 ^{aA} ± 1,6	32 ^b ± 4	5 ^{aA} ± 2	4 ^a ± 3
20,8008	γ-τερπινένιο	4,6 ^a ± 1,2	6,5 ^a ± 1,4	1,6 ^a ± 1,4	6 ^a ± 3	8 ^a ± 4	6 ^a ± 3
21,0675	Βινυλεστέρας ν-καπροϊκού οξέος	2,7 ^a ± 1	6 ^a ± 4	0 ^a	5 ^a ± 4	4 ^a ± 3	4 ^a ± 3
21,4675	3,5-οκταδιεν-2-όνη, (E,E)-	0,45 ^a ± 0,13	0,7 ^a ± 0,8	0 ^a	0,4 ^a ± 0,4	0,3 ^a ± 0,4	0 ^a
21,7341	Ακετοφαινόνη	1,36 ^a ± 0,02	0,6 ^a ± 0,6	0 ^a	1,4 ^a ± 1,3	0,8 ^a ± 1	0,5 ^a ± 0,05
21,8675	1,5-Εξαδιένιο, 3,3,4,4-τετραφθορο-	0,03 ^a ± 0,02	0,5 ^a ± 0,4	0,07 ^a ± 0,08	0,5 ^a ± 0,6	0 ^a	0,13 ^a ± 0,15
21,8675	Επτανοϊκό οξύ	3,3 ^a ± 0,9	6 ^a ± 2	1,9 ^a ± 0,3	1,8 ^a ± 0,5	2 ^a ± 2	2 ^a ± 1
22,2675	p-Κρεσόλη	0	0	0	0	227 ± 93	0
22,5342	2-Νονανόνη	2,5 ^a ± 0,6	5 ^a ± 2	1,4 ^a ± 0,4	2,3 ^a ± 0,8	2,5 ^a ± 1,1	2 ^a ± 1,5
22,5342	p-(1-προπενυλο)-τολουόλιο	53 ^{aC} ± 7	45 ^a ± 8	0 ^A	0	20,8 ^{aB} ± 1,3	25 ^a ± 6
23,0675	Undecane	18 ^{aB} ± 2	14 ^a ± 6	6 ^{aA} ± 3	14 ^b ± 2	5 ^{aA} ± 1,3	16 ^b ± 7
23,2009	Nonanal	3,9 ^a ± 0,8	3,7 ^a ± 0,9	2,5 ^a ± 1,6	1,2 ^a ± 1	9 ^a ± 4	6 ^a ± 3
24,2676	Βενζοφουράνιο, 2-μεθυλ-	0,3 ^a ± 0,4	0 ^a	0,7 ^a ± 0,6	1,1 ^a ± 0,9	0 ^a	1 ^a ± 1
25,0676	Ουνδεκάνιο, 4,7-διμεθυλο-	0,6 ^a ± 0,9	2,7 ^a ± 1,4	0 ^a	2,1 ^a ± 1,5	1,7 ^a ± 1,5	0 ^a
25,4676	Οξικός 3-μεθυλεπτιλικός μεθυλεστέρας	0 ^a	0,9 ^a ± 0,7	0,5 ^a ± 0,4	0,6 ^a ± 0,7	0,7 ^a ± 0,5	0 ^a
25,8676	2-Νονενάλη, (E)-	0,3 ^a ± 0,3	0,6 ^a ± 0,7	0,03 ^a ± 0,05	0,19 ^a ± 0,12	0,5 ^a ± 0,5	0,12 ^a ± 0,07
25,8676	Βενζόλιο, πεντυλικό	1,3 ^a ± 0,3	1,2 ^a ± 0,3	0,8 ^a ± 0,2	1 ^a ± 0,7	1,1 ^a ± 0,3	1,2 ^a ± 0,4
26,2677	Βενζοϊκό οξύ, άλας αργύρου(1+)	30 ^{aB} ± 6	24 ^a ± 2	6 ^{aA} ± 2	25 ^b ± 5	10 ^{aA} ± 5	13 ^a ± 5
26,6677	Οκτανοϊκό οξύ	55 ^{bB} ± 7	33 ^a ± 3	51 ^{bB} ± 4	32,9 ^a ± 1,2	26 ^{aA} ± 3	31 ^a ± 11
26,6677	Undecane, 3-μεθυλο-	0,2 ^a ± 0,2	1,3 ^a ± 1,2	0,5 ^a ± 0,4	4 ^a ± 3	2,8 ^a ± 1,6	0,7 ^a ± 0,6

27,0677	Ναφθαλένιο	4,9 ^a ± 0,5	6,2 ^a ± 1,1	4,1 ^a ± 0,8	5,1 ^a ± 1,9	6,1 ^b ± 0,5	0 ^a
27,3344	1-Δωδεκένιο	0,8 ^a ± 0,4	0 ^a	0,2 ^a ± 0,3	0,6 ^a ± 0,6	0 ^a	0,7 ^b ± 0,3
27,4677	Οκτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	0 ^a	0,9 ^b ± 0,2	0,4 ^a ± 0,8	0,8 ^a ± 0,5	1,4 ^a ± 1,1	0,8 ^a ± 0,3
27,601	Δωδεκάνιο	9 ^a ± 3	10 ^a ± 4	8 ^a ± 4	10 ^a ± 6	8 ^a ± 3	8 ^a ± 3
27,7344	Δεκανάλη	0,6 ^a ± 0,3	1,5 ^a ± 1,5	0,5 ^a ± 0,5	0,9 ^a ± 1,2	1,6 ^a ± 1,9	1 ^a ± 1
29,4678	Εξανοϊκό ισοπεντύλιο	0 ^a	0,1 ^a ± 0,09	0,06 ^a ± 0,08	0 ^a	0,12 ^a ± 0,01	0,11 ^a ± 0,11
29,7344	2(3H)-Φουρανόνη, 5-βουτυλοδιυδρο-	1,2 ^b ± 0,4	0 ^a	0,4 ^a ± 0,4	0 ^a	0,7 ^a ± 0,2	0,4 ^a ± 0,4
29,8678	4-Methyl-6-hepten-4-olide	0,07 ^{bA} ± 0,01	0 ^a	11 ^{bC} ± 3	0 ^a	5 ^{bB} ± 2	0 ^a
29,8678	Βενζόλιο, εξαύλο-	1 ^a ± 0,2	0,98 ^a ± 0,09	0,6 ^a ± 0,5	1,2 ^a ± 0,5	0,8 ^a ± 0,8	1 ^a ± 0,4
30,1345	Βενζόλιο, (1,3-διμεθυλοβουτύλιο)-	0,84 ^a ± 0,13	0,87 ^a ± 0,15	1,9 ^b ± 1,1	0 ^a	0,86 ^a ± 0,15	0,5 ^a ± 0,5
30,1345	Βενζοϊκό οξύ	5 ^b ± 2	0,2 ^a ± 0,3	2 ^a ± 2	0 ^a	0 ^a	8 ^b ± 4
30,1345	Μηνανοϊκό οξύ	5 ^a ± 2	6 ^a ± 3	3,1 ^a ± 1,6	6 ^a ± 4	5 ^a ± 3	4 ^a ± 4
30,8012	2H-πυραν-2-όνη, τετραϋδρο-6-προπυλο-	0,4 ^a ± 0,3	1,1 ^b ± 0,2	1,1 ^a ± 1,5	1,2 ^a ± 0,5	0,5 ^a ± 0,3	10 ^b ± 5
30,9345	2-υνδεκανόνη	0,7 ^a ± 0,4	2 ^a ± 1,7	0,37 ^a ± 0,07	0,5 ^a ± 0,4	0,8 ^a ± 0,7	0,5 ^a ± 0,4
31,2012	Κυκλοβουτανιο-1,1-δικαρβοξαμίδιο, N,N'-διβενζοϋλοξυ-	0,47 ^a ± 0,12	0,4 ^a ± 0,2	0,3 ^a ± 0,2	0,6 ^a ± 0,5	0 ^a	0,06 ^a ± 0,09
31,2012	Τριδεκάνιο +	1,8 ^{aA} ± 1,3	2,6 ^a ± 0,9	12 ^{bB} ± 4	3,1 ^a ± 1,3	3 ^{aA} ± 2	3 ^a ± 2
31,3345	2-Τριδεκάνη, (Z)-	0,05 ^a ± 0,04	0 ^a	0,3 ^a ± 0,5	0 ^a	0,4 ^a ± 0,6	0 ^a
31,3345	Undecanal	0,12 ^a ± 0,1	0,12 ^a ± 0,15	2,6 ^b ± 1,1	0 ^a	0,3 ^a ± 0,3	0 ^a
31,4678	p-ισοπροπενυλοφαινόλη	0,4 ^a ± 0,3	0,4 ^a ± 0,3	0 ^a	0,4 ^a ± 0,3	0,41 ^b ± 0,04	0 ^a
31,6012	Ναφθαλένιο, 2-μεθυλο-	0,48 ^a ± 0,07	0,52 ^a ± 0,09	0,35 ^a ± 0,11	0,4 ^a ± 0,3	0,5 ^a ± 0,3	0,41 ^a ± 0,13
31,8679	Φθαλικός ανυδρίτης	1,2 ^a ± 1	1,1 ^a ± 1	1,2 ^a ± 0,5	2,2 ^a ± 0,8	1,8 ^a ± 0,7	0,9 ^a ± 0,8
32,0012	Δωδεκάνιο, 2,6,11-τριμεθυλο-	0,5 ^a ± 0,4	0,7 ^a ± 0,7	2,6 ^a ± 1,9	0,09 ^a ± 0,11	1,5 ^a ± 1,3	0 ^a
32,8012	Πενταδεκάνιο	0 ^a	0,7 ^a ± 0,9	0,7 ^a ± 0,8	0 ^a	0,5 ^a ± 0,5	1,4 ^a ± 1,4

32,9346	(+)- Διβενζοϋλο- L- τρυγικός ανυδρίτης του τρυγικού οξέος	0 ^a	0,09 ^b ± 0,04	0,2 ^a ± 0,2	0,21 ^a ± 0,11	0,14 ^b ± 0,02	0 ^a
32,9346	Βενζοϊκός 2- χλωροαιθυλεσ τέρας	0,3 ^a ± 0,2	0,6 ^a ± 0,4	0,5 ^a ± 0,4	0,6 ^a ± 0,4	0,9 ^a ± 0,9	0,2 ^a ± 0,2
33,0679	2(3H)- Φουρανόνη, διυδρο-5- πεντυλο-	0,5 ^a ± 0,4	0,5 ^a ± 0,5	0,08 ^a ± 0,13	0,3 ^a ± 0,3	0,4 ^a ± 0,5	0,3 ^a ± 0,3
33,0679	Τριδεκάνιο, 2- μεθυλο-	0,08 ^a ± 0,14	0,24 ^a ± 0,02	0,11 ^a ± 0,1	0,21 ^a ± 0,08	0,2 ^a ± 0,2	0,22 ^a ± 0,14
33,2012	n-δεκανοϊκό οξύ	5 ^a ± 2	8 ^a ± 2	3,5 ^a ± 0,8	6 ^a ± 2	4 ^a ± 2	4 ^a ± 2
33,3346	Τριδεκάνιο, 3- μεθυλο-	0,74 ^a ± 0,09	0,7 ^a ± 0,6	0,53 ^a ± 0,04	0,77 ^a ± 0,14	0,7 ^a ± 0,3	0,5 ^a ± 0,5
33,6013	Διφαινύλιο	7 ^a ± 3	9 ^a ± 5	8 ^a ± 4	11 ^a ± 5	9 ^a ± 2	9 ^a ± 3
34,268	1,1'- Διφαινύλιο, 2- μεθυλ-	0,8 ^a ± 0,4	0,8 ^a ± 0,3	0,6 ^a ± 0,4	0,9 ^a ± 0,6	0,8 ^a ± 0,7	0,8 ^a ± 0,6
34,268	Διφαινυλαιθέ ρας	0,12 ^a ± 0,11	0 ^a	0 ^a	1,6 ^b ± 0,9	0,1 ^a ± 0,09	0,3 ^a ± 0,3
34,4013	Δωδεκανάλη	0,2 ^a ± 0,2	0,2 ^a ± 0,2	0,08 ^a ± 0,05	0 ^a	0,2 ^a ± 0,2	0,16 ^a ± 0,16
34,4013	Σιλάνιο, τετραμεθυλο-	2,41 ^b ± 0,16	0 ^a	3 ^a ± 2	1,5 ^a ± 1,3	0,33 ^a ± 0,09	0,8 ^a ± 0,8
34,668	Πεντανικό οξύ, 2- αιθυλεξυλικός εστέρας	0 ^a	0,04 ^a ± 0,04	0,03 ^a ± 0,03	0,04 ^a ± 0,04	0 ^a	0,03 ^a ± 0,03
34,9346	2,2'- Διμεθυλοδιφα ινύλιο	0,07 ^a ± 0,06	0 ^a	0,05 ^a ± 0,09	0 ^a	0,08 ^a ± 0,08	0,12 ^a ± 0,03
36,0014	Βενζόλιο, οκτυλο-	0,2 ^a ± 0,3	0,2 ^a ± 0,2	0,2 ^a ± 0,3	0 ^a	0 ^a	0,2 ^a ± 0,3
36,4014	1- Δωδεκανόλη	1,7 ^a ± 1,5	1,4 ^a ± 1,3	0,49 ^a ± 0,18	0,5 ^a ± 0,5	1 ^a ± 1,2	0,3 ^a ± 0,5
36,5347	1,1'- Διφαινύλιο, 3- μεθυλο-	0,19 ^a ± 0,04	0,17 ^a ± 0,01	0,1 ^a ± 0,09	0,24 ^a ± 0,03	0,2 ^a ± 0,03	0,17 ^a ± 0,09
36,668	Επτακοσάνιο	0,15 ^a ± 0,13	0,3 ^a ± 0,2	0,2 ^a ± 0,3	0,2 ^a ± 0,4	0 ^a	0,6 ^a ± 1
36,8014	1,1- διφαινυλο-2- προπανόλη	0,05 ^a ± 0,04	0,04 ^a ± 0,04	0,05 ^a ± 0,04	0,07 ^a ± 0,04	0,09 ^a ± 0,08	0,06 ^a ± 0,05
36,8014	2H-πυραν-2- όνη, τετραϋδρο-6- πεντυλο-	1 ^a ± 0,5	1,5 ^a ± 0,9	0,7 ^a ± 0,4	1,8 ^a ± 1,5	1,1 ^a ± 1	1,5 ^a ± 1,1
36,8014	Εξαδεκάνιο	4,1 ^a ± 1,4	5 ^a ± 5	5 ^a ± 2	7 ^a ± 3	4 ^a ± 3	8 ^a ± 5
36,9347	1- πενταδεκένιο	0,1 ^a ± 0,2	0 ^a	1,4 ^a ± 1,2	0 ^a	0,2 ^a ± 0,2	0 ^a
37,4681	Βιοβενζυλ	0 ^a	0,18 ^b ± 0,05	0,16 ^b ± 0,05	0 ^a	0,17 ^a ± 0,07	0,18 ^a ± 0,06

37,7348	Βενζόλιο, (1-βουτυλεξυλ)-	0 ^a	0,13 ^b ± 0,04	0 ^a	0,18 ^a ± 0,16	0,14 ^a ± 0,12	0,32 ^a ± 0,08
38,4014	Δωδεκανοϊκό οξύ	0,6 ^a ± 0,4	0,9 ^a ± 0,8	0,8 ^a ± 0,4	1,4 ^a ± 0,8	0,49 ^b ± 0,13	0 ^a
39,2015	2,2,4-τριμεθυλο-1,3-πεντανδιόλη δισοβουτυρικό οξύ	0 ^a	0,9 ^a ± 1	0,2 ^a ± 0,3	2,2 ^a ± 1,2	0 ^a	1,1 ^a ± 1,2
39,2015	Φθαλικός διαιθυλεστέρας	0,5 ^a ± 0,3	0,8 ^a ± 0,4	0,64 ^a ± 0,16	0,6 ^a ± 0,2	1 ^a ± 1,1	0,37 ^a ± 0,12
39,2015	Nonadecane	0,3 ^a ± 0,2	0,3 ^a ± 0,3	0,5 ^a ± 0,5	0 ^a	0,6 ^a ± 0,9	0,3 ^a ± 0,4
39,8682	Βενζόλιο, (1-βουτυλοεπτύλιο)-	0,22 ^a ± 0,04	0,16 ^a ± 0,05	0,05 ^a ± 0,07	0,2 ^a ± 0,2	0,4 ^a ± 0,6	0 ^a
39,8682	Βενζοφαινόνη	0,06 ^a ± 0,05	0,08 ^a ± 0,02	0,05 ^a ± 0,04	0,1 ^a ± 0,04	0,09 ^a ± 0,06	0,08 ^a ± 0,04
40,0015	Φαινόλη, 2,6-δισ(1,1-διμεθυλαιθυλ)-4-(1-μεθυλοπροπυλ)-	0,17 ^a ± 0,01	0,19 ^a ± 0,09	0,11 ^b ± 0,03	0 ^a	0 ^a	0,07 ^a ± 0,06
40,1348	Βενζόλιο, (1-προπυλοκτύλιο)- Βενζόλιο, (1-προπυλοκτύλιο)-	0,12 ^a ± 0,04	0 ^a	0,02 ^a ± 0,04	0,15 ^a ± 0,1	0 ^a	0,4 ^a ± 0,4
40,5349	Amberonpe (ισομερές 2)	0 ^a	0,05 ^a ± 0,05	0 ^a	0,16 ^a ± 0,15	0,14 ^a ± 0,13	0,09 ^a ± 0,11
41,0682	Βενζόλιο, (1-μεθυλοδεκυλο)-	0,2 ^a ± 0,2	0 ^a	0,1 ^a ± 0,2	0,3 ^a ± 0,3	0 ^a	0,16 ^a ± 0,13
41,2015	δ-δωδεκαλακτόνη	0,2 ^a ± 0,2	0,2 ^a ± 0,3	0,11 ^a ± 0,14	0,2 ^a ± 0,4	0,2 ^a ± 0,2	0,3 ^a ± 0,3
41,3349	Αιθανόλη, 2-(δωδεκυλοξυ)-	0 ^a	0,8 ^b ± 0,4	0,6 ^a ± 0,2	0 ^a	0,55 ^b ± 0,12	0 ^a
41,4682	Βενζόλιο, (1-βουτυλοκτύλιο)-	0,3 ^a ± 0,3	0,1 ^a ± 0,06	0,3 ^a ± 0,3	0 ^a	0,4 ^a ± 0,6	0 ^a
41,7349	Heneicosane	0,5 ^a ± 0,6	0 ^a	0,2 ^a ± 0,2	0,15 ^a ± 0,13	0,6 ^a ± 0,8	0 ^a
41,7349	Πυρόλιο, 2-μεθυλο-5-φαινυλο-	0 ^a	0,03 ^b ± 0,01	0 ^a	0,18 ^b ± 0,04	0,02 ^a ± 0,02	0,06 ^a ± 0,05
41,7349	Τετραδεκανοϊκό οξύ	1 ^a ± 0,3	1,3 ^a ± 0,2	1 ^a ± 0,7	1,6 ^a ± 0,7	1,1 ^a ± 0,6	3 ^a ± 2
42,6683	5,16:8,13-Διθenoδιβενζο [α,γ]κυκλοδωδεκάνιο, 6,7,14,15-τετραῦδρο	0 ^a	4,6 ^a ± 1,5	0 ^a	0,03 ^a ± 0,03	0 ^a	0,03 ^b ± 0,01

42,9349	Πενταδεκανοϊκό οξύ	0,5 ^a ± 0,2	0,8 ^a ± 0,2	0,5 ^a ± 0,6	0,9 ^a ± 0,8	0,7 ^a ± 0,6	2 ^a ± 2
43,2016	1,2-Βενζενιδικοκ αρβοξυλικό οξύ, δις(2-μεθυλοπροπυλ)εστέρας	5,8 ^a ± 1,5	9 ^a ± 5	7 ^a ± 3	14 ^a ± 6	4,5 ^a ± 1,2	19 ^b ± 5
44,0017	n-Εξαδεκανοϊκό οξύ	4,4 ^a ± 0,5	5,3 ^a ± 0,7	4 ^a ± 2	6 ^a ± 4	6 ^a ± 2	7 ^a ± 2
46,0017	Εσκουλετίνη, παράγωγο 2TMS	0,3 ^a ± 0,3	0,18 ^a ± 0,18	0,05 ^a ± 0,08	0 ^a	0,15 ^a ± 0,14	0 ^a
46,2684	Φαινόλη, 4,4'-(1-μεθυλαιθυλιδένιο)δις-	3,3 ^a ± 1,2	3,4 ^a ± 0,9	2,2 ^a ± 1	4 ^a ± 1,4	2,8 ^a ± 0,9	4 ^a ± 1,6
46,6684	2,4-διυδροξυ-3-μεθυλοβενζαλδεΰδη, 2TMS	0,7 ^a ± 0,7	0 ^a	0 ^a	1,4 ^a ± 1	0 ^a	0,14 ^b ± 0,01

* Μέσος όρος ± Τυπική απόκλιση σε µg/Kg (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

nd: Δεν ανιχνεύτηκε

Μέσοι όροι που δεν παρουσιάζουν κοινό εκθέτη, έχουν στατιστική διαφορά

Πίνακας 7. Ομάδες πτητικών ενώσεων σε δείγματα γιαουρτιών Δ 2-6%, ΚΚ 2-8% και Ο 2-5%.

Δείγματα Ομάδες ενώσεων	Δ 2%	ΚΚ 2%	Ο 2%	Δ 6%	ΚΚ 8%	Ο 5%
Οξέα (27)**	787 ± 44	994 ± 36	1023 ± 69	1559 ± 80	1128 ± 76	1078 ± 86
Κετόνες (38)	504 ± 40	523 ± 41	564 ± 59	681 ± 60	1095 ± 83	707 ± 97
Αλκοόλες (44)	191 ± 36	302 ± 65	1053 ± 203	890 ± 87	154 ± 40	358 ± 66
Υδρογονάνθρακες (83)	164 ± 32	143 ± 90	158 ± 24	638 ± 57	180 ± 45	305 ± 53
Εστέρες (35)	56 ± 18	60 ± 23	84 ± 26	40 ± 18	369 ± 147	97 ± 20
Αλδεΰδες (30)	46 ± 19	28 ± 19	80 ± 27	81 ± 28	106 ± 25	127 ± 26
Τερπενικές ενώσεις (4)	39 ± 8	16 ± 7	33 ± 16	69 ± 13	9 ± 7	26 ± 13
Άλλες ενώσεις (36)	32 ± 9	8 ± 4	15 ± 9	36 ± 7	28 ± 8	24 ± 15

* Μέσος όρος ± Τυπική απόκλιση σε µg/Kg (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

** Ομάδα ενώσεων (Συνολικός αριθμός ενώσεων, της ομάδας που προσδιορίστηκαν)

Πίνακας 8. Πτητικές ενώσεις που εμφανίζουν υψηλότερη συγκέντρωσή σε γιαούρτια με υψηλότερα λιπαρά, Δ 2-6%, ΚΚ 2-8%, Ο 2-5%.

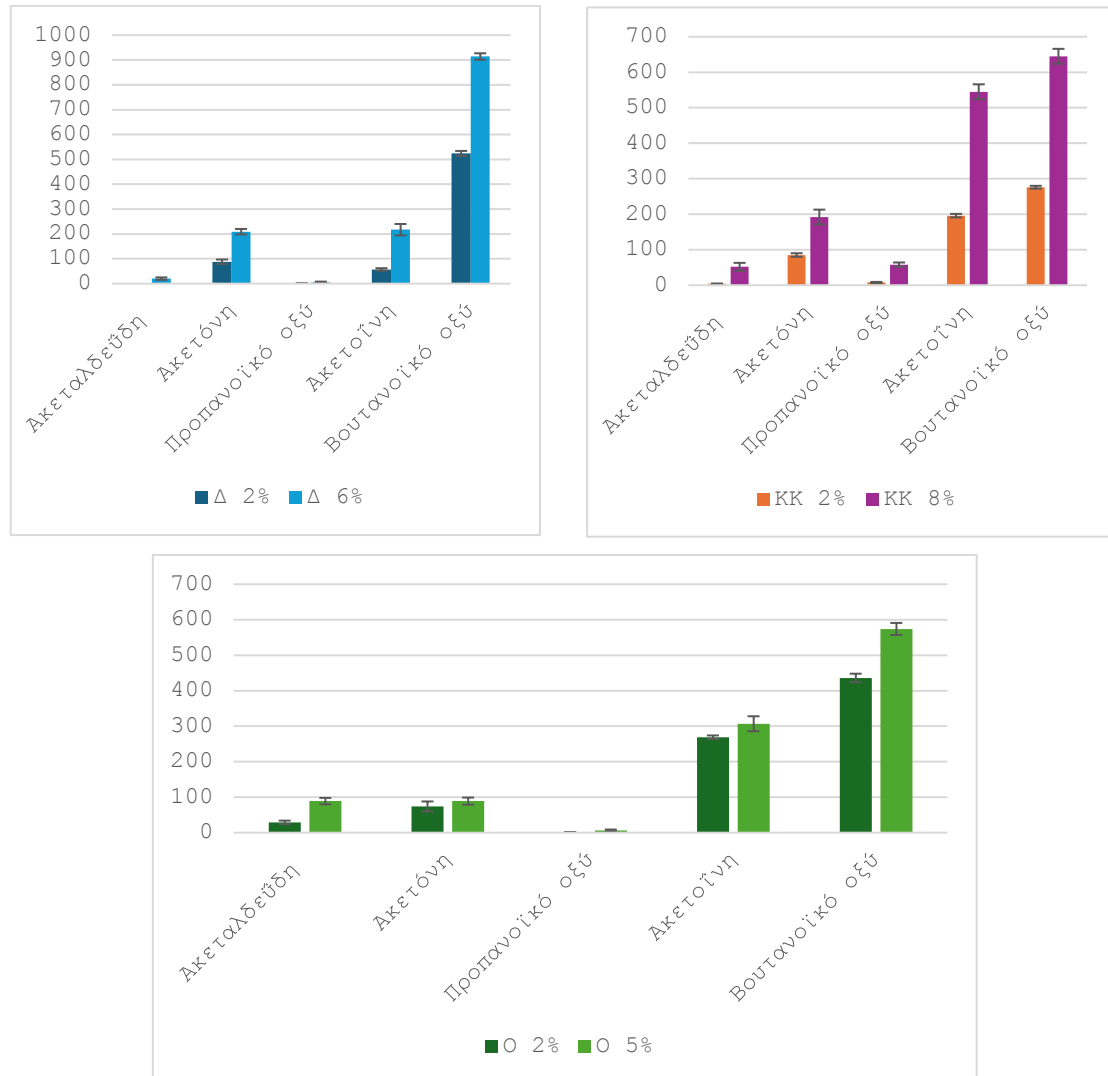
RT (min)	Ενώσεις	Δ 2%	Δ 6%	ΚΚ 2%	ΚΚ 8%	Ο 2%	Ο 5%
2,00008	Ακεταλδεΰδη	nd	20 [*] ± 5	4 ^a ± 0,8	52 ^b ± 11	29 ^a ± 5	89 ^b ± 9
2,26675	Ακετόνη	88 ^a ± 9	209 ^b ± 11	85 ^a ± 5	192 ^b ± 21	74 ^a ± 14	89 ^a ± 10
5,2002	Προπανοϊκό οξύ	0,6 ^a ± 0,5	5 ^b ± 3	7,7 ^a ± 1,6	58 ^b ± 6	0,8 ^a ± 0,4	6 ^b ± 3
5,33353	Ακετοΐνη	57 ^a ± 5	217 ^b ± 23	196 ^a ± 5	545 ^b ± 21	269 ^a ± 5	307 ^b ± 21

8,26698	Βουτανοϊκό οξύ	524 ^a ± 10	914 ^b ± 13	276 ^a ± 4	645 ^b ± 21	436 ^a ± 12	574 ^b ± 17
---------	----------------	-----------------------	-----------------------	----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------

* Μέσος όρος ± Τυπική απόκλιση σε µg/Kg (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

nd: Δεν ανιχνεύτηκε

Μέσοι όροι που δεν παρουσιάζουν κοινό εκθέτη, έχουν στατιστική διαφορά



Εικόνα 27. Πητικές ενώσεις που εμφανίζουν υψηλότερη συγκέντρωσή σε γιαούρτια με υψηλότερα λιπαρά, Δ 2-6%, ΚΚ 2-8%, Ο 2-5%.

Συστατικά όπως το λίπος, οι πρωτεΐνες και οι υδατάνθρακες στο γιαούρτι θα μπορούσαν να παίξουν σημαντικό παράγοντα στην απελευθέρωση πητικών ενώσεων (Cheng, 2010; Kaminarides et al., 2007)

Γίνεται φανερό από τον πίνακα 8, ότι η συγκέντρωση των παρακάτω ενώσεων αυξάνεται, όσο αυξάνετε η περιεκτικότητα λίπους στο στραγγιστό γιαούρτι, με τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, τις αλδεΐδες και τις κετόνες να υπερισχύουν.

Η ακεταλδεΐδη, στα δείγματα Δ, δεν ανιχνεύεται στα 2%, ενώ σημείωσε συγκέντρωση 20 μg/Kg σε αυτά των 6%. Ακόμα, στα δείγματα ΚΚ 2% ανιχνεύτηκε στα 4 μg/Kg και σημείωσε συγκέντρωση 52 μg/Kg σε αυτά των 8%. Τέλος, στα δείγματα Ο 2% η συγκέντρωση ήταν 29 μg/Kg, ενώ 89 μg/Kg σε αυτά των Ο 5%. Η οσμή της παρομοιάζεται με αιθέρια, φρέσκια, πράσινη, πικάντικη (Cheng, 2010).

Η ακετόνη, στα δείγματα Δ, ανιχνεύτηκε σε 88 μg/Kg στα 2%, ενώ σημείωσε συγκέντρωση 209 μg/Kg σε αυτά των 6%. Ακόμα, στα δείγματα ΚΚ 2% ανιχνεύτηκε στα 85 μg/Kg και σημείωσε συγκέντρωση 192 μg/Kg σε αυτά των 8%. Τέλος, στα δείγματα Ο 2% η συγκέντρωση ήταν 74 μg/Kg, ενώ 89 μg/Kg σε αυτά των Ο 5%. Η οσμή της παρομοιάζεται με γλυκιά, φρουτώδης (Cheng, 2010).

Το προπανοϊκό ξύ, στα δείγματα Δ, ανιχνεύτηκε σε 0,6 μg/Kg στα 2%, ενώ σημείωσε συγκέντρωση 5 μg/Kg σε αυτά των 6%. Ακόμα, στα δείγματα ΚΚ 2% ανιχνεύτηκε στα 7,7 μg/Kg και σημείωσε συγκέντρωση 58 μg/Kg σε αυτά των 8%. Τέλος, στα δείγματα Ο 2% η συγκέντρωση ήταν 0,8 μg/Kg, ενώ 6 μg/Kg σε αυτά των Ο 5%. Η οσμή της παρομοιάζεται με ξύδι, πικάντικο, ξινόγαλο (Cheng, 2010).

Η ακετοΐνη, στα δείγματα Δ, ανιχνεύτηκε σε 57 μg/Kg στα 2%, ενώ σημείωσε συγκέντρωση 217 μg/Kg σε αυτά των 6%. Ακόμα, στα δείγματα ΚΚ 2% ανιχνεύτηκε στα 196 μg/Kg και σημείωσε συγκέντρωση 545 μg/Kg σε αυτά των 8%. Τέλος, στα δείγματα Ο 2% η συγκέντρωση ήταν 269 μg/Kg, ενώ 307 μg/Kg σε αυτά των Ο 5%. Η οσμή της παρομοιάζεται με βούτυρο (Cheng, 2010).

Το βουτανοϊκό οξύ, στα δείγματα Δ, ανιχνεύτηκε σε 524 μg/Kg στα 2%, ενώ σημείωσε συγκέντρωση 914 μg/Kg σε αυτά των 6%. Ακόμα, στα δείγματα ΚΚ 2% ανιχνεύτηκε στα 276 μg/Kg και σημείωσε συγκέντρωση 645 μg/Kg σε αυτά των 8%. Τέλος, στα δείγματα Ο 2% η συγκέντρωση ήταν 436 μg/Kg, ενώ 574 μg/Kg σε αυτά των Ο 5%. Η οσμή της παρομοιάζεται με τυρώδες, ευδιάκριτο, ιδρωμένο, ταγγό, ξινό (Cheng, 2010).

Τα πιο σημαντικά αρωματικά συστατικά είναι η ακεταλδεΐδη, η ακετόνη, η ακετοΐνη και το διακετύλιο εκτός από το οξικό, μυρμηκικό, βουτανοϊκό και προπανοϊκό οξύ (Cheng, 2010).

Αυτό που παρατηρήσαμε στη πλειοψηφία των παραπάνω ενώσεων είναι ότι αυξάνετε η συγκέντρωση τους καθώς αυξάνετε η περιεκτικότητα σε λίπος στο στραγγιστό γιαούρτη. Πιο αναλυτικά, για το Βουτανοϊκό οξύ που αποτελεί το ποιο άφθονο ελεύθερο λιπαρό οξύ στο στραγγιστό γιαούρτι, αυτή την αύξηση υποστηρίζουν και οι

(Vagenas & Roussis, 2012; Zhao et al., 2018) Ακόμα, παρόμοια παρατήρηση με τη παρόν εργασία, διαπίστωσαν και για την ακετόνη οι (Zhao et al., 2018).

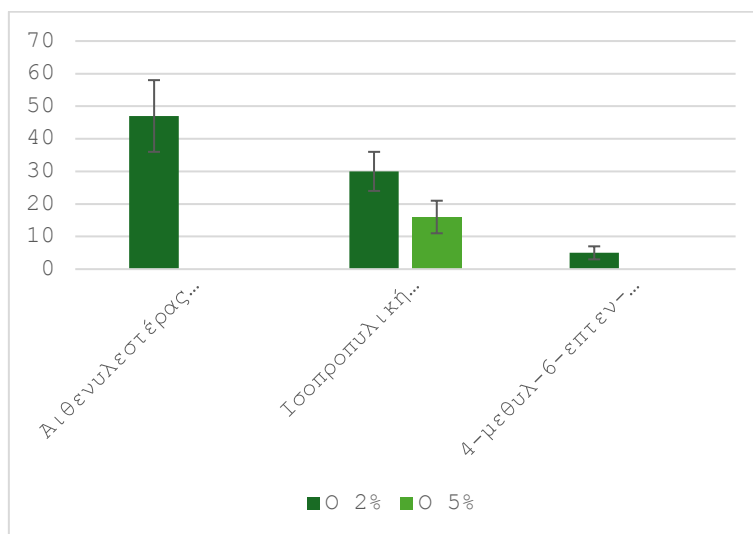
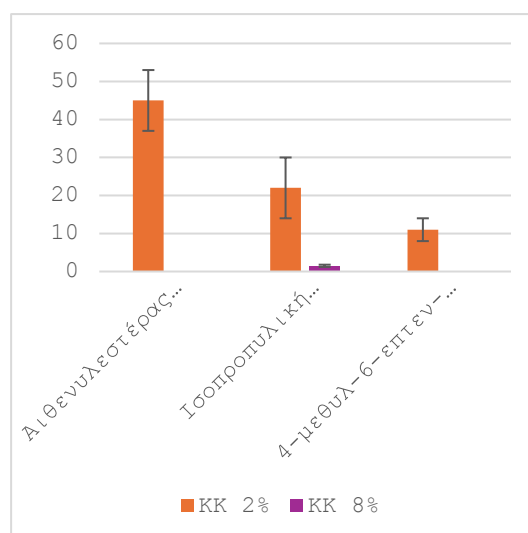
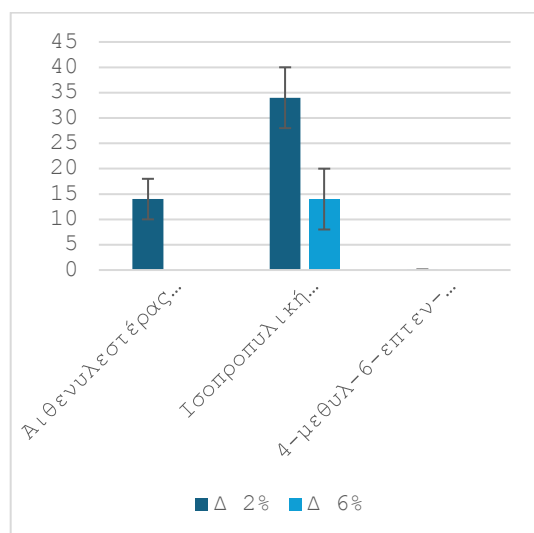
Πίνακας 9. Πτητικές ενώσεις που εμφανίζουν υψηλότερη συγκέντρωσή σε γιαούρτια με χαμηλά λιπαρά, Δ 2-6%, ΚΚ 2-8%, Ο 2-5%.

RT (min)	Ενώσεις	Δ 2%	Δ 6%	ΚΚ 2%	ΚΚ 8%	Ο 2%	Ο 5%
2,93344	Αιθενυλεστέρας οξικού οξέος	14 * ± 4	nd	45 ± 8	nd	47 ± 11	nd
6,53358	Ισοπροπυλική αλκοόλη	34 b ± 6	14 a ± 6	22 b ± 8	1,5 a ± 0,3	30 b ± 6	16 a ± 5
29,8678	4-μεθυλ-6-επτεν-4-ολειδιο	0,07 ± 0,01	nd	11 ± 3	nd	5 ± 2	nd

* Μέσος όρος ± Τυπική απόκλιση σε μg/Kg (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

nd: Δεν ανιχνεύτηκε

Μέσοι όροι που δεν παρουσιάζουν κοινό εκθέτη, έχουν στατιστική διαφορά



Εικόνα 28. Πτητικές ενώσεις που εμφανίζουν υψηλότερη συγκέντρωσή σε γιαούρτια με χαμηλά λιπαρά, Δ 2-6%, ΚΚ 2-8%, Ο 2-5%.

Ο Αιθενυλεστέρας οξικού οξέος, στα δείγματα Δ, ανιχνεύτηκε σε 14 μg/Kg στα 2%, ενώ δεν ανιχνεύτηκε σε αυτά των 6%. Ακόμα, στα δείγματα ΚΚ 2% ανιχνεύτηκε στα 45 μg/Kg και δεν ανιχνεύτηκε σε αυτά των 8%. Τέλος, στα δείγματα Ο 2% η συγκέντρωση ήταν 47 μg/Kg, ενώ δεν ανιχνεύτηκε σε αυτά των Ο 5%.

Η Ισοπροπυλική αλκοόλη (2-προπανόλη), στα δείγματα Δ, ανιχνεύτηκε σε 34 μg/Kg στα 2%, ενώ σημείωσε συγκέντρωση 14 μg/Kg σε αυτά των 6%. Ακόμα, στα δείγματα ΚΚ 2% ανιχνεύτηκε στα 22 μg/Kg και σημείωσε συγκέντρωση 1,5 μg/Kg σε αυτά των 8%. Τέλος, στα δείγματα Ο 2% η συγκέντρωση ήταν 30 μg/Kg, ενώ 16 μg/Kg σε αυτά των Ο 5%.

Η 4-μεθυλ-6-επτεν-4-ολεϊδιο, στα δείγματα Δ, ανιχνεύτηκε σε 0,6 μg/Kg στα 2%, ενώ σημείωσε συγκέντρωση 5 μg/Kg σε αυτά των 6%. Ακόμα, στα δείγματα ΚΚ 2% ανιχνεύτηκε στα 7,7 μg/Kg και σημείωσε συγκέντρωση 58 μg/Kg σε αυτά των 8%. Τέλος, στα δείγματα Ο 2% η συγκέντρωση ήταν 0,8 μg/Kg, ενώ 6 μg/Kg σε αυτά των Ο 5%.

Πίνακας 10. Πτητικές ενώσεις που παρουσιάζουν διαφορές ανάλογα με την περιοχή προέλευσης, Δ, ΚΚ και Ο 2%.

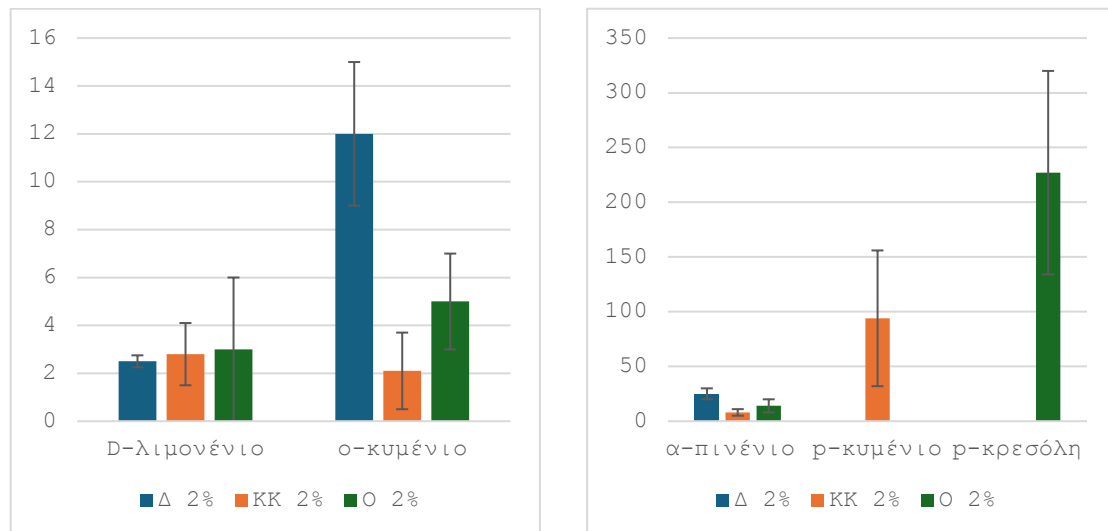
RT (min)	Ενώσεις	Δ 2%	ΚΚ 2%	Ο 2%
2,00008	Μεθυλική αλκοόλη	nd	12 * ^B ± 2	38 ^C ± 8
2,00008	Ακεταλδεΐδη	nd	4 ^B ± 0,8	29 ^C ± 5
2,26675	Αιθανόλη	64 ^A ± 5	140 ^B ± 17	198 ^C ± 4
2,66677	1-προπανόλη	25 ^B ± 5	8,2 ^A ± 0,8	133 ^C ± 4
2,93344	Αιθενυλεστέρας οξικού οξέος	14 ^A ± 4	45 ^B ± 8	47 ^B ± 11
3,06678	2-Βουτανόλη	nd	33 ± 9	nd
3,20012	2,3-βουτανοδιόνη	313 ^C ± 10	169 ^B ± 6	14 ^A ± 6
3,20012	Οξικός αιθυλεστέρας	25 ^C ± 6	2,2 ^A ± 1,8	13,5 ^B ± 0,9
3,33346	1-προπανόλη, 2-μεθυλ-	3,6 ^A ± 1,1	10 ^B ± 2	21 ^C ± 5
3,60014	Οξικό οξύ	42 ^A ± 5	406 ^C ± 5	323 ^B ± 14
4,00015	1-βουτανόλη	16 ^B ± 2	3,3 ^A ± 1,8	6 ^A ± 4
4,5335	2,3-πεντανδιόνη	3,3 ^A ± 1,3	20 ^B ± 5	152 ^C ± 16
5,2002	Προπανοϊκό οξύ	0,6 ^A ± 0,5	7,7 ^B ± 1,6	0,8 ^A ± 0,4
5,33353	Ακετοΐνη	57 ^A ± 5	196 ^B ± 5	269 ^C ± 5
5,73355	1-βουτανόλη, 3-μεθυλ-	23 ^A ± 3	66 ^B ± 15	273 ^C ± 36
7,86696	2-εξανόλη	5 ^B ± 2	0,9 ^A ± 1,1	0,8 ^A ± 0,7
8,0003	Εξανάλη	16 ^B ± 5	1,7 ^A ± 0,4	7 ^A ± 2
8,26698	Βουτανοϊκό οξύ	524 ^C ± 10	276 ^A ± 4	436 ^B ± 12
8,53365	2-Υδροξυ-3-πεντανόνη	21 ^B ± 3	9 ^A ± 3	38 ^C ± 7
10,1337	Βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλ-	1,3 ^A ± 1,2	4,7 ^B ± 0,7	2,3 ^A ± 0,3
14,2672	α-πινένιο	25 ^B ± 5	8 ^A ± 3	14 ^A ± 6

17,4673	Εξανοϊκό οξύ	131 ^A ± 8	214 ^B ± 6	121 ^A ± 15
19,0674	Βενζόλιο, 1-μεθυλ-3-(1-μεθυλαιθυλ)-	75 ^B ± 7	26 ^A ± 4	109 ^C ± 2
19,0674	ρ-κυμένιο	nd	94 ± 62	nd
19,7341	1-εξανόλη, 2-αιθυλ-	26,5 ^B ± 1,6	17 ^A ± 7	31,6 ^B ± 1,3
19,2007	D-λιμονένιο	2,5 ^A ± 0,25	2,8 ^A ± 1,3	3 ^A ± 3
20,1341	ο-κυμένιο	12 ^B ± 3	2,1 ^A ± 1,6	5 ^A ± 2
22,2675	ρ-κρεσόλη	nd	nd	227 ± 93
22,5342	ρ-(1-προπενυλο)-τολουόλιο	53 ^C ± 7	nd	20,8 ^B ± 1,3
23,0675	Undecane	18 ^B ± 2	6 ^A ± 3	5 ^A ± 1,3
26,2677	Βενζοϊκό οξύ, άλας αργύρου(1+)	30 ^B ± 6	6 ^A ± 2	10 ^A ± 5
26,6677	Οκτανοϊκό οξύ	55 ^B ± 7	51 ^B ± 4	26 ^A ± 3
29,8678	4-μεθυλ-6-επτεν-4-ολειδιο	0,07 ^A ± 0,01	11 ^C ± 3	5 ^B ± 2
31,2012	Τριδεκάνιο	1,8 ^A ± 1,3	12 ^B ± 4	3 ^A ± 2

* Μέσος όρος ± Τυπική απόκλιση σε µg/Kg (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

nd: Δεν ανιχνεύτηκε

Μέσοι όροι που δεν παρουσιάζουν κοινό εκθέτη, έχουν στατιστική διαφορά



Εικόνα 29. Τερπενικές ενώσεις που προσδιορίστηκαν σε γιαούρτια διαφορετικής γεωγραφικής προέλευσης Δ, ΚΚ και Ο 2%.

Δεν είναι όλα τα πτητικά συστατικά που βρίσκονται στα τρόφιμα σημαντικά για τις οργανοληπτικές ιδιότητες των τροφίμων. Για παράδειγμα, στις περισσότερες μελέτες, παρά τον μακρύ κατάλογο των πτητικών ενώσεων που βρέθηκαν στο γιαούρτι, μόνο λίγες είχαν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις. Η ακεταλδεΐδη, η αιθανόλη, η ακετόνη, η ακετοΐνη, το διακετύλιο και η 2,3-πεντανεδιόνη ασκούν ισχυρή επίδραση στο επιθυμητό άρωμα και υπάρχουν επίσης σε ποσότητες ανιχνεύσιμες με κοινές εργαστηριακές τεχνικές. (Cheng, 2010; Kaminarides et al., 2007)

Το στραγγιστό γιαούρτι Ο 2% σημείωσε τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε ακεταλδεΐδη, αιθανόλη, 2,3-πεντανεδιόνη και ακετοΐνη. Ποιο αναλυτικά, το δείγματα

Ο 2% σημείωσε συγκεντρώσεις ακεταλδεϋδης 29 μg/Kg, έναντι 4 μg/Kg και μη ανιχνεύσιμο σε δείγματα ΚΚ 2% και Δ 2% αντίστοιχα. Η ακεταλδεϋδης θυμίζει οσμή αιθέρια, φρέσκια, πράσινη, πικάντικη (Cheng, 2010). Ακόμα, αιθανόλη παρατηρήθηκε σε δείγματα Ο 2% 198 μg/Kg, έναντι 140 μg/Kg και 64 μg/Kg στα δείγματα ΚΚ 2% και Δ 2% αντίστοιχα. Η οσμή της αιθανόλη θυμίζει ήπια, αιθέρεα (Cheng, 2010). Επίσης, το δείγμα Ο 2% σημείωσε συγκέντρωση 2,3-πεντανεδιόνης 152 μg/Kg, έναντι 20 μg/Kg και 3,3 μg/Kg στα δείγματα ΚΚ 2% και Δ 2% αντίστοιχα. Η οσμή της 2,3-πεντανεδιόνη θυμίζει βούτυρο, βανίλια, ήπια (Cheng, 2010). Επιπρόσθετα, το δείγμα Ο 2% σημείωσε συγκέντρωση ακετοΐνης 269 μg/Kg, έναντι 196 μg/Kg και 57 μg/Kg στα δείγματα ΚΚ 2% και Δ 2% αντίστοιχα. Η οσμή της ακετοΐνης θυμίζει βούτυρο (Cheng, 2010). Τέλος, το δείγμα Δ 2% ξεχώρισε για την ένωση 2,3 Βουτανεδιόνη, κοινώς διακετύλιο, με συγκέντρωση 313 μg/Kg, έναντι 169 μg/Kg και 14 μg/Kg για τα δείγματα ΚΚ 2% και Ο 2%. Το διακετύλιο έχει οσμή που θυμίζει βούτυρο, κρεμώδης, βανίλια (Cheng, 2010).

Τα ελευθέρα λιπαρά οξέα σημείωσαν υψηλές συγκεντρώσεις όπως το οξικό οξύ, το προπιονικό οξύ, το βουτυρικό οξύ, το ισοβουτυρικό οξύ, το εξανοϊκό οξύ και το οκτανοϊκό οξύ. Το δείγμα ΚΚ 2% σημείωσε τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε οξικό οξύ, προπιονικό οξύ, ισοβουτυρικό οξύ και εξανοϊκό οξύ, ενώ σε οκτανοϊκό οξύ οι συγκεντρώσεις ήταν παρόμοιες με το δείγμα Δ 2%, ενώ το τελευταίο ξεχώρισε με την υψηλότερη συγκέντρωση σε βουτυρικό οξύ. Πιο αναλυτικά, το δείγμα ΚΚ 2% σημείωσε συγκέντρωση οξικού οξέος 406 μg/Kg, έναντι 323 μg/Kg και 42 μg/Kg για τα δείγματα Ο 2% και Δ 2% αντίστοιχα, με το οξικό οξύ να θυμίζει οσμή ξυσιού και πικάντικη (Cheng, 2010). Ακόμα, τα δείγματα ΚΚ 2% σημείωσε συγκέντρωση προπιονικού οξέος 7,7 μg/Kg, έναντι 0,8 μg/Kg και 0,6 μg/Kg για τα δείγματα Ο 2% και Δ 2% αντίστοιχα, με οσμή που θυμίζει ξύδι, ξινόγαλο και πικάντικο (Cheng, 2010). Επίσης, το ΚΚ 2% ξεχώρισε για το ισοβουτυρικό οξύ με συγκέντρωση 4,7 μg/Kg, έναντι 2,3 μg/Kg και 1,3 μg/Kg για τα δείγματα Ο 2% και Δ 2%, αντίστοιχα με οσμή που θυμίζει γλυκό, ήπιο, σάπιο μήλο (Cheng, 2010). Επίσης, το δείγματα ΚΚ 2% σημείωσε συγκέντρωση σε εξανοϊκό οξύ 214 μg/Kg, έναντι 121 μg/Kg και 131 μg/Kg για τα δείγματα Ο 2% και Δ 2% αντίστοιχα με οσμή που θυμίζει καυστικό, ταγγισμένο, λουλουδάτο (Cheng, 2010). Επιπρόσθετα, τα δείγματα ΚΚ 2% και Δ 2% σημείωσαν συγκέντρωση οκτανοϊκού οξέος σε παρόμοια επίπεδα με 51 μg/Kg και 55 μg/Kg αντίστοιχα, έναντι 26 μg/Kg για το δείγμα Ο 2%, με οσμή που θυμίζει κερι, σαπούνη, κατσίκια, μουχλιασμένο, ταγγισμένο, φρουτώδες (Cheng, 2010). Τέλος, το δείγμα Δ 2%

ξεχώρισε για το βουτυρικό οξύ που σημείωσε συγκέντρωση 524 $\mu\text{g}/\text{Kg}$, με αμέσως επόμενο το δείγμα O 2% με 436 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ και χαμηλότερα το ΚΚ 2 % με 276 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ με οσμή που θυμίζει τυρώδες, ταγγισμένο, ιδρωμένο, ξινό, σάπιο (Cheng, 2010).

Οι τερπενικές ενώσεις, δεν προέρχονται ούτε από τη διαδικασία παραγωγής του στραγγιστού γιαουρτιού, ούτε από τον τρόπο αποθήκευσης ή συντήρησης, αλλά ούτε από τη διαδικασία ζύμωσης. Η κύρια πηγή τερπενικών ενώσεων στα δείγματα στραγγιστού γιαουρτιού προέρχονται καθαρά και μόνο από τη διατροφή των ζώων από τα οποία προέρχεται το γάλα για την παρασκευή του γαλακτοκομικού αυτού προϊόντος. Ενώσεις όπως το α -πινένιο, π -κυμένιο, σ -κυμένιο και D-λεμονένιο είναι μερικές από τις ενώσεις που εντάσσονται στη οικογένεια των τερπενικών ενώσεων.

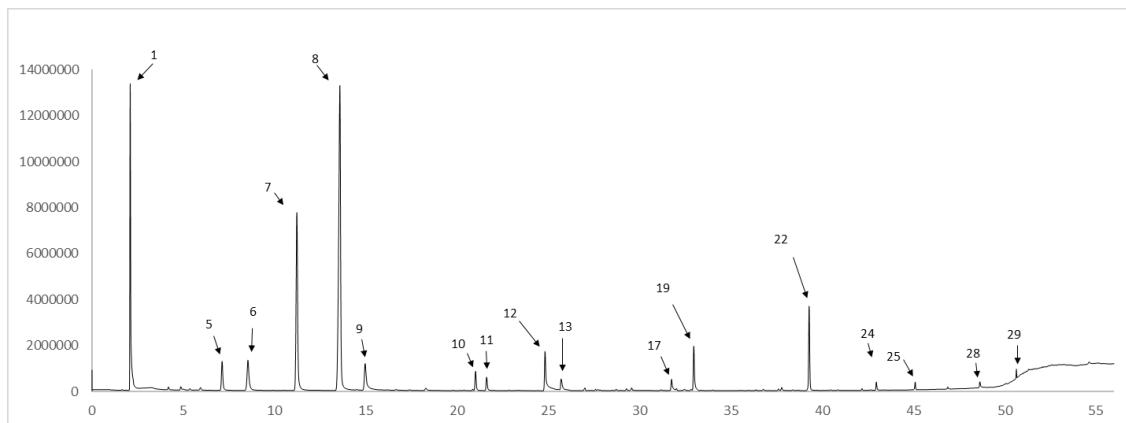
Το στραγγιστό γιαούρτι Δωδώνης 2% λιπαρά φαίνεται να παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση σε α -πινένιο και σ -κυμένιο με 25 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ και 12 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ αντίστοιχα σε σύγκριση με τα στραγγιστά γιαούρτια των άλλων περιοχών, το ΚΡΙ-ΚΡΙ 2% και O 2%, τα οποία σημείωσαν τιμές για το α -Pinene 8 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ και 14 $\mu\text{g}/\text{Kg}$, ενώ για το σ -κυμένιο 2,1 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ και 5 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι μόνο στο δείγμα Δ 2%, σημειώθηκε συγκέντρωση p -Cymene στα 94 $\mu\text{g}/\text{Kg}$. Τέλος, το D-λεμονένιο κυμάνθηκε στα ίδια επίπεδα και στα τρία δείγματα στραγγιστού γιαουρτιού με 2,5 – 3 $\mu\text{g}/\text{Kg}$.

2. Πτητικές ενώσεις σε οίνο

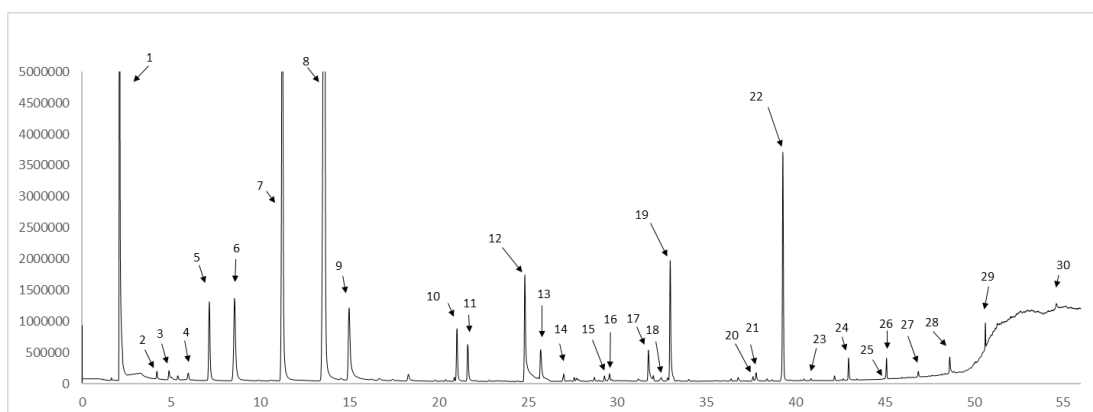
2.1 Ανάλυση με HS-SPME GC/MS.

2.1.1 Ποικιλία: Cabernet Sauvignon

Μελετήθηκαν κρασιά ποικιλίας Cabernet Sauvignon από δύο διαφορετικά οινοποιεία και δύο εσοδείες. Παρακάτω παρατίθενται τυπικά χρωματογραφήματα και πίνακας 2 με τα αποτελέσματα των πτητικών συστατικών.



Εικόνα 30. Τυπικό χρωματογράφημα ποικιλίας Cabernet Sauvignon, αναλύθηκε με SPME-GC/MS. 1. Οξικός αιθυλεστέρας, 5. 1-προπανόλη, 2-μεθυλο-, 6. 1-βουτανόλη, 3-μεθυλο-, οξικός, 7. 2-πεντανόλη, 4-μεθυλο-, 8. 1-βουτανόλη, 3-μεθυλο-, 9. Εξανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 10. Προπανοϊκό οξύ, 2-υδροξύ-, αιθυλεστέρας, 11. 1-εξανόλη, 12. Οκτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 13. Οξικό οξύ, 17. Δεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 19. Βουτανοδιοϊκό οξύ, διαιθυλεστέρας, 22. Φαινυλαιθυλική αλκοόλη, 24. Οκτανοϊκό οξύ, 25. Μηνανοϊκό οξύ, 28. Οξινοηλεκτρικός αιθυλεστέρας, 29. 1,2-βενζενεδικοκαρβοξυλικό οξύ, δις(2-μεθυλοπροπυλ)εστέρας.



Εικόνα 31. Τυπικό χρωματογράφημα ποικιλίας Cabernet Sauvignon (σε μεγέθυνση), αναλύθηκε με SPME-GC/MS. 1. Οξικός αιθυλεστέρας, 2. Οξικός ισοβουτυλεστέρας, 3. Βουτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 4. Βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλο-, αιθυλεστέρας, 5. 1-προπανόλη, 2-μεθυλο-, 6. 1-βουτανόλη, 3-μεθυλο-, οξικός εστέρας, 7. 2-πεντανόλη, 4-μεθυλο-, 8. 1-βουτανόλη, 3-μεθυλο-, 9.

Εξανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 10. Προπανοϊκό οξύ, 2-υδροξυ-, αιθυλεστέρας, 11. 1-εξανόλη, 12. Οκτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 13. Οξικό οξύ, 14. (S)-3-αιθυλο-4-μεθυλοπεντανόλη, 15. 1-οκτανόλη, 16. Γαλακτικό ισοαμύλιο, 17. Δεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 18. Βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλο-, 19. Βουτανιοϊκό οξύ, διαιθυλεστέρας, 20. Δωδεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 21. Εξανοϊκό οξύ, 22. Φαινυλαιθυλική αλκοόλη, 23. Φαινόλη, 4-αιθυλο-2-μεθοξυ-, 24. Οκτανοϊκό οξύ, 25. Μηνανοϊκό οξύ, 26. Phenol, 4-ethyl-, 27. ν-δεκανοϊκό οξύ, 28. Οξινοηλεκτρικός αιθυλεστέρας, 29. 1,2-βενζενεδικοκαρβοξυλικό οξύ, δις(2-μεθυλοπροπυλ)εστέρας, 30. n-Εξαδεκανοϊκό οξύ.

Πίνακας 11. Πτητικών ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε κρασιά ποικιλίας Cabernet Sauvignon από τα οινοποιεία, Κατώγι Αβέρωφ, εσοδείας 2017 - 2018 και Κτήμα Χατζημιχάλη, εσοδείας 2017 – 2018, ανάλυση με HS-SPME GC/MS.

RT (min)	Ενώσεις	CS A	CS B
1.148	Οξικό οξύ, μεθυλεστέρας	nd	0,20 ± 0,28
1.644	Ακεταλδεϋδη	nd	nd
2.097	Οξικός αιθυλεστέρας	117 * ± 4	41 ± 50
4.200	Οξικός ισοβουτυλεστέρας	1,03 ± 0,18	nd
4.879	Βουτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	1,45 ± 0,08	nd
5.374	Βουτανοϊκό οξύ, 2-μεθυλο-, αιθυλεστέρας	0,4 ± 0,6	nd
5.955	Βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλο-, αιθυλεστέρας	1,52 ± 0,28	nd
7.154	1-προπανόλη, 2-μεθυλο-	18,7 ± 0,5	8,8 ± 0,4
8.572	1-Βουτανόλη, 3-μεθυλικός, οξικός	25,5 ± 0,4	10,4 ± 12,4
13.612	1-Βουτανόλη, 3-μεθυλο-	262 ± 12	244 ± 6
14.991	Εξανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	20,3 ± 2,0	22,9 ± 0,7
21.032	Προπανοϊκό οξύ, 2-υδροξυ-, αιθυλεστέρας	12,1 ± 2,2	8,4 ± 0,6
21.637	1-εξανόλη	8,0 ± 0,5	8,55 ± 0,62
24.832	Οκτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	21 ± 4	18 ± 16
25.702	Οξικό οξύ	7,8 ± 1,0	5,1 ± 0,5
27.603	(S)-3-αιθυλο-4-μεθυλοπεντανόλη	0,51 ± 0,03	1,7 ± 0,4
29.293	1-οκτανόλη	0,4 ± 0,6	0,3 ± 0,5
29.576	Γαλακτικό ισοαμύλιο	0,82 ± 0,03	0,46 ± 0,06
31.755	Δεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	5,9 ± 1,6	0,38 ± 2,02
32.823	Βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλο-	0,54 ± 0,01	0,59 ± 0,04
32.978	Βουτανιοϊκό οξύ, διαιθυλεστέρας	24,96 ± 0,15	28 ± 3
37.615	Δωδεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	0,3 ± 0,4	nd
37.778	Εξανοϊκό οξύ	1,5 ± 0,3	1,42 ± 0,10

38.381	Βενζυλική αλκοόλη	nd	0,4 ± 0,5
39.294	Φαινυλαιθυλική αλκοόλη	38 ± 10	46,0 ± 1,0
40.866	1-Δοδεκανόλη	nd	0,63 ± 0,02
42.964	Οκτανοϊκό οξύ	2,9 ± 0,5	3,9 ± 0,7
45.030	Μηγανοϊκό οξύ	0,81 ± 0,04	nd
45.104	Φαινόλη, 4-αιθυλ-	1,8 ± 1,4	0,57 ± 0,21
46.870	n-δεκανοϊκό οξύ	0,53 ± 0,01	0,70 ± 0,02
48.633	Οξινοηλεκτρικός αιθυλεστέρας	2,1 ± 0,7	3,0 ± 1,5
50.645	1,2-Βενζενιδικοκαρβοξυλικό οξύ, δις(2-μεθυλοπροπυλο)εστέρας	1,4 ± 1,5	1,1 ± 0,4
54.623	n-Εξάδεκανοϊκό οξύ	0,4 ± 0,5	nd

* Μέσος όρος ± Τυπική απόκλιση σε mg/L (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

nd: Δεν ανιχνεύτηκε

Μέσοι όροι που δεν παρουσιάζουν κοινό εκθέτη, έχουν στατιστική διαφορά

Καμία διαφοροποίηση δεν παρατηρήθηκε μεταξύ οινοποιείου Κατώγι Αβέρωφ και Κτήμα Χατζημιχάλη για την ποικιλία Cabernet, πράγμα που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ποικιλία είναι ένας από τους καθοριστικούς παράγοντες για τις πτητικές ενώσεις του οίνου που προκύπτει από τη ποικιλία Cabernet.

Πίνακας 11 (Συμπληρωματικός). Πτητικών ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε κρασιά ποικιλίας Cabernet Sauvignon από τα οινοποιεία, Κατώγι Αβέρωφ, εσοδείας 2017 - 2018 και Κτήμα Χατζημιχάλη, εσοδείας 2017 – 2018, ανάλυση με HS-SPME GC/MS.

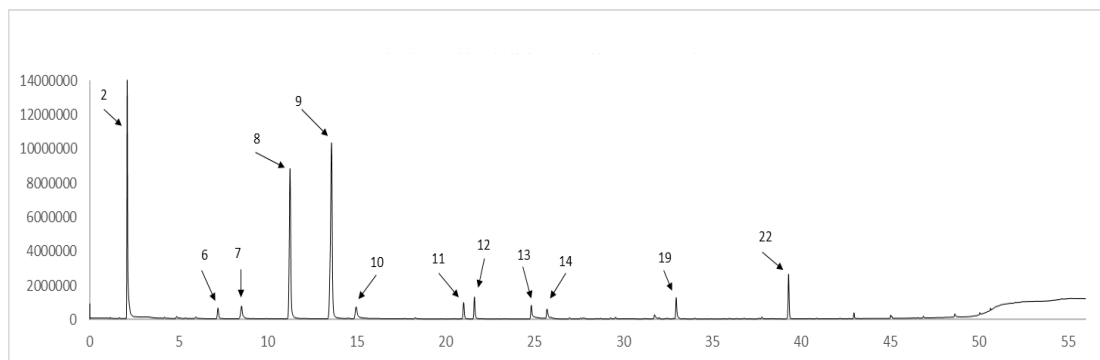
RT (min)	Ενώσεις	CS A 2017	CS A 2018	CS B 2017	CS B 2018
1.148	Οξικό οξύ, μεθυλεστέρας	0 *	0	0,4	0
1.644	Ακεταλδεΐδη	0	0	0	0
2.097	Οξικός αιθυλεστέρας	120	114	76	5,1
4.200	Οξικός ισοβουτυλεστέρας	1,16	0,90	0	0
4.879	Βουτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	1,41	1,51	0	0
5.374	Βουτανοϊκό οξύ, 2-μεθυλο-, αιθυλεστέρας	0	0,79	0	0
5.955	Βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλο-, αιθυλεστέρας	1,32	1,72	0	0
7.154	1-προπανόλη, 2-μεθυλο-	19,0	18,3	9,0	8,55
8.572	1-Βουτανόλη, 3-μεθυλικός, οξικός	25,2	25,7	19,1	1,61
13.612	1-Βουτανόλη, 3-μεθυλο-	270	253	239	248
14.991	Εξανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	18,9	21,6	23,4	22,4
21.032	Προπανοϊκό οξύ, 2-υδροξυ-, αιθυλεστέρας	10,5	13,6	8,8	8,0
21.637	1-εξανόλη	7,69	8,4	8,1	9,0
24.832	Οκτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	23,4	17,8	29,6	6,4
25.702	Οξικό οξύ	7,2	8,5	5,4	4,8
27.603	(S)-3-αιθυλο-4-μεθυλοπεντανόλη	0,53	0,48	2,0	1,4
29.293	1-οκτανόλη	0,81	0	0,7	0

29.576	Γαλακτικό ισοαμύλιο	0,80	0,85	0,5	0,42
31.755	Δεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	4,8	7,1	5,3	2,45
32.823	Βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλο-	0,54	0,53	0,6	0,62
32.978	Βουτανιοδιϊκό οξύ, διαθυλεστέρας	25,1	24,9	29,9	25,3
37.615	Δωδεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	0,52	0	0	0
37.778	Εξανοϊκό οξύ	1,70	0	1,3	1,49
38.381	Βενζυλική αλκοόλη	0	0	0,7	0
39.294	Φαινυλαιθυλική αλκοόλη	45	31,1	45,4	46,7
40.866	1-Δοδεκανόλη	0	0	0,6	0
42.964	Οκτανοϊκό οξύ	3,29	2,53	4,40	3,37
45.030	Μηναοϊκό οξύ	0,78	0,84	0	0
45.104	Φαινόλη, 4-αιθυλο-	2,78	0,80	0,70	0,42
46.870	n-δεκανοϊκό οξύ	0,58	0,53	0,70	0,71
48.633	Οξινοηλεκτρικός αιθυλεστέρας	2,62	1,6	2,01	4,05
50.645	1,2-Βενζενιδικοκαρβοξυλικό οξύ, δις(2-μεθυλοπροπυλο)εστέρας	2,42	0,36	1,3	0,83
54.623	n-Εξάδεκανοϊκό οξύ	0,76	0		0

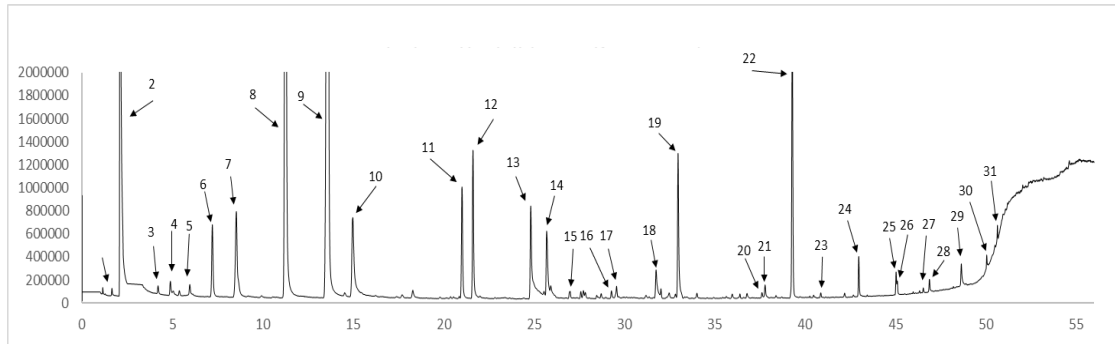
* Μέσος όρος σε mg/L (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

2.1.2 Ποικιλία: Βλάχικο

Μελετήθηκαν οίνοι Βλάχικο από δύο διαφορετικά οινοποιεία και δύο εσοδείες. Παρακάτω παρατίθενται τυπικά Χρωματογραφήματα και πίνακας 3 με τα αποτελέσματα των πτητικών συστατικών.



Εικόνα 32. Τυπικό χρωματογράφημα ποικιλίας Βλάχικο, αναλύθηκε με SPME-GC/MS. 2. Οξικό αιθυλεστέρας, 6. 1-προπανόλη, 2-μεθυλο-, 7. 1-βουτανόλη, 3-μεθυλο-, οξικός, 8. 2-πεντανόλη, 4-μεθυλο-, 9. 1-βουτανόλη, 3-μεθυλο-, 10. Εξανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 11. Προπανοϊκό οξύ, 2-υδροξυ-, αιθυλεστέρας, 12. 1-εξανόλη, 13. Οκτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 14. Οξικό οξύ, 19. Βουτανεδικό οξύ, διαθυλεστέρας, 22. Φαινυλαιθυλική αλκοόλη.



Εικόνα 33. Τυπικό χρωματογράφημα ποικιλίας Βλάχικο (σε μεγέθυνση), αναλύθηκε με SPME-GC/MS. 1. Ακεταλδεΐδη, 2. Οξικός αιθυλεστέρας, 3. Οξικός ισοβουτυλεστέρας, 4. Βουτανικό οξύ, αιθυλεστέρας, 5. Βουτανικό οξύ, 3-μεθυλο-, αιθυλεστέρας, 6. 1-προπανόλη, 2-μεθυλο-, 7. 1-βουτανόλη, 3-μεθυλο-, οξικός εστέρας, 8. 2-πεντανόλη, 4-μεθυλο-, 9. 1-βουτανόλη, 3-μεθυλο-, 10. Εξανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 11. Προπανοϊκό οξύ, 2-υδροξυ-, αιθυλεστέρας, 12. 1-εξανόλη, 13. Οκτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 14. Οξικό οξύ, 15. (S)-3-αιθυλο-4-μεθυλοπεντανόλη, 16. 1-οκτανόλη, 17. Γαλακτικό ισοαμύλιο, 18. Δεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 19. Βουτανιοδιϊκό οξύ, διαιθυλεστέρας, 20. Δωδεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 21. Εξανοϊκό οξύ, 22. Φαινυλαιθυλική αλκοόλη, 23. 1-Δωδεκανόλη, 24. Οκτανοϊκό οξύ, 25. Εννεακό οξύ, 26. Φαινόλη, 4-αιθυλ-, 27. Εξαδεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 28. n-δεκανοϊκό οξύ, 29. Οξινοηλεκτρικός αιθυλεστέρας, 30. Δωδεκανοϊκό οξύ, 31. 1,2-βενζενιδικοκαρβοξυλικό οξύ, δις(2-μεθυλοπροπυλ)εστέρας.

Πίνακας 12. Πτητικών ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε κρασιά ποικιλίας Βλάχικο, από τα οινοποιεία, Οινοποιείο Ζοίνος, εσοδείας 2019 – 2020 και Οινοποιείο Γκλίναβος, εσοδείας 2018 – 2020, ανάλυση με HS-SPME GC/MS

RT (min)	Ενώσεις	VLA Δ	VLA Γ
1.148	Οξικό οξύ, μεθυλεστέρας	nd	0,2 ± 0,3
1.644	Ακεταλδεΐδη	0,48 * ± 0,25	0,25 ± 0,04
2.097	Οξικός αιθυλεστέρας	128 ± 12	129 ± 5
4.200	Οξικός ισοβουτυλεστέρας	0,4 ± 0,5	0,3 ± 0,4
4.879	Βουτανικό οξύ, αιθυλεστέρας	0,6 ± 0,9	1,1 ± 0,5
5.955	Βουτανικό οξύ, 3-μεθυλο-, αιθυλεστέρας	1,00 ± 0,13	nd
7.154	1-προπανόλη, 2-μεθυλο-	7,97 ± 0,14	8,1 ± 0,6
8.572	1-Βουτανόλη, 3-μεθυλικός, οξικός	8 ± 9	14 ± 3
13.612	1-Βουτανόλη, 3-μεθυλο-	187 ± 4	186 ± 21
14.991	Εξανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	10 ± 3	15 ± 9
21.032	Προπανοϊκό οξύ, 2-υδροξυ-, αιθυλεστέρας	10,8 ± 2,0	12,1 ± 1,2
21.637	1-εξανόλη	12,2 ± 2,4	17,9 ± 0,4
24.832	Οκτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	25 ± 19	18 ± 13

25.702	Οξικό οξύ	8,31 ± 0,14	10 ± 4
26.982	1-εξανόλη, 2-αιθυλ-	nd	1,3 ± 0,4
27.603	(S)-3-αιθυλο-4-μεθυλοπεντανόλη	0,3 ± 0,4	0,2 ± 0,3
29.293	1-οκτανόλη	0,3 ± 0,4	nd
29.576	Γαλακτικό ισοαμύλιο	0,60 ± 0,17	0,59 ± 0,02
31.755	Δεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	4,2 ± 1,0	6 ± 3
32.823	Βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλο-	nd	nd
32.978	Βουτανοδιοϊκό οξύ, διαιθυλεστέρας	23 ± 12	20,4 ± 1,8
37.615	Δωδεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	0,3 ± 0,4	0,4 ± 0,5
37.778	Εξανοϊκό οξύ	1,14 ± 0,19	1,10 ± 0,19
39.294	Φαινυλαιθυλική αλκοόλη	29,2 ± 2,9	27,3 ± 1,4
40.866	1-Δωδεκανόλη	0,3 ± 0,4	nd
42.964	Οκτανοϊκό οξύ	3,0 ± 0,5	2,7 ± 0,9
45.030	Εννεακό οξύ	1,28 ± 0,02	nd
45.104	Φαινόλη, 4-αιθυλ-	1,9 ± 1,4	1,63 ± 0,11
46.539	Εξαδεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	0,2 ± 0,3	nd
46.870	n-δεκανοϊκό οξύ	0,62 ± 0,14	08 ± 0,3
48.633	Οξινηλεκτρικός αιθυλεστέρας	1,60 ± 0,20	2,12 ± 0,09
50.055	Δωδεκανοϊκό οξύ	0,3 ± 0,4	0,15 ± 0,21
50.645	1,2-Βενζενιδικοκαρβοξυλικό οξύ, δις(2-μεθυλοπροπυλο)εστέρας	2,4 ± 2,4	1,1 ± 0,6

* Μέσος όρος ± Τυπική απόκλιση σε mg/L (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

nd: Δεν ανιχνεύτηκε

Μέσοι όροι που δεν παρουσιάζουν κοινό εκθέτη, έχουν στατιστική διαφορά

Καμία διαφοροποίηση δεν παρατηρήθηκε μεταξύ οινοποιείου Οινοποιείο Ζοίνος και Οινοποιείο Γκλίναβος για την ποικιλία Βλάχικο, πράγμα που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ποικιλία είναι ένας από τους καθοριστικούς παράγοντες για τις πτητικές ενώσεις του οίνου που προκύπτει από τη ποικιλία Βλάχικο.

Πίνακας 12 (Συμπληρωματικός). Πτητικών ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε κρασιά ποικιλίας Βλάχικο, από τα οινοποιεία, Οινοποιείο Ζοίνος, εσοδείας 2019 – 2020 και Οινοποιείο Γκλίναβος, εσοδείας 2018 – 2020, ανάλυση με HS-SPME GC/MS

RT (min)	Ενώσεις	VLA Δ 2019	VLA Δ 2020	VLA Γ 2018	VLA Γ 2020
1.148	Οξικό οξύ, μεθυλεστέρας	0 *	0	0,42	0
1.644	Ακεταλδεΐδη	0,31	0,66	0,28	0,21
2.097	Οξικός αιθυλεστέρας	136	119	132	125
4.200	Οξικός ισοβουτυλεστέρας	0,73	0	0,51	0
4.879	Βουτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	1,27	0	0,72	1,46
5.955	Βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλο-, αιθυλεστέρας	1,10	0,91	0	0

7.154	1-προπανόλη, 2-μεθυλο-	8,07	7,9	7,68	8,55
8.572	1-Βουτανόλη, 3-μεθυλικός, οξικός	15,4	1,35	11,42	15,7
13.612	1-Βουτανόλη, 3-μεθυλο-	183	190	171	200
14.991	Εξανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	13,90	7,3	8,6	22,0
21.032	Προπανοϊκό οξύ, 2-υδροξυ-, αιθυλεστέρας	12,2	9,4	12,9	11,22
21.637	1-εξανόλη	13,9	10,6	17,6	18,1
24.832	Οκτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	11,4	38,4	8,5	27,2
25.702	Οξικό οξύ	8,4	8,2	12,7	7,57
26.982	1-εξανόλη, 2-αιθυλ-	0	0	1,61	1,05
27.603	(S)-3-αιθυλο-4-μεθυλοπεντανόλη	0,5	0	0,48	0
29.293	1-οκτανόλη	0,6	0	0	0
29.576	Γαλακτικό ισοαμύλιο	0,72	0,48	0,57	0,60
31.755	Δεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	3,54	4,49	4,04	8,56
32.823	Βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλο-	0	0	0	0
32.978	Βουτανοδιοϊκό οξύ, διαιθυλεστέρας	14,3	31,9	21,7	19,2
37.615	Δωδεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	0,50	0	0	0,70
37.778	Εξανοϊκό οξύ	1,01	1,27	0,96	1,23
39.294	Φαινυλαιθυλική αλκοόλη	27,1	31,3	28,3	26,4
42.964	Οκτανοϊκό οξύ	2,7	3,4	2,12	3,32
45.030	Εννεακό οξύ	1,29	1,27	0	0
45.104	Φαινόλη, 4-αιθυλ-	0,95	2,9	1,55	1,7
46.539	Εξαδεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	0,35	0	0	0
46.870	n-δεκανοϊκό οξύ	0,71	0,52	0,56	1,0
48.633	Οξινοηλεκτρικός αιθυλεστέρας	1,74	1,45	2,05	2,18
50.055	Δωδεκανοϊκό οξύ	0,57	0	0	0,29
50.645	1,2-Βενζενιδικοκαρβοξυλικό οξύ, δις(2-μεθυλοπροπυλο)εστέρας	0,75	4,1	0,70	1,56

* Μέσος όρος σε mg/L (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

2.1.3 Ποικιλίες: Cabernet Sauvignon και Βλάχικο.

Μελετήθηκαν κρασιά Cabernet Sauvignon από δύο διαφορετικά οινοποιεία και δύο εσοδείες. Τα επίπεδα των πτητικών ενώσεων δεν παρουσίασαν σημαντική σημασία μεταξύ των οίνων πίνακας 2. Δεδομένου ότι δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των οίνων, όλοι οι οίνοι Cabernet Sauvignon συγκεντρώθηκαν μαζί.

Μελετήθηκαν οίνοι Βλάχικο από δύο διαφορετικά οινοποιεία και δύο εσοδείες. Τα επίπεδα των πτητικών ενώσεων δεν παρουσίασαν σημαντική σημασία μεταξύ των οίνων πίνακας 3. Δεδομένου ότι δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των οίνων, όλοι οι οίνοι Βλάχικο συγκεντρώθηκαν μαζί.

Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με προηγούμενες αναφορές, οι οποίες αναφέρουν ότι μεταξύ προέλευσης και ποικιλίας, η τελευταία θεωρείται πιο σημαντική για την επίδραση του πτητικού προφίλ των οίνων (Styger et al., 2011). Οι πτητικές ενώσεις για τις δύο ποικιλίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 4. Τα δείγματα περιλάμβαναν δύο εσοδείες από δύο διαφορετικά οινοποιεία για κάθε ποικιλία.

Πίνακας 13. Πτητικών ενώσεων που προσδιορίστηκαν στις ποικιλίες Cabernet (Κατώγι Αβέρωφ εσοδείας 2017 - 2018 και Κτήμα Χατζημιγάλη εσοδείας 2017 – 2018) και Βλάχικο (Οινοποιείο Ζοίνος εσοδείας 2019 - 2020 και Οινοποιείο Γκλίναβος εσοδείας 2018 – 2020), ανάλυση με HS-SPME GC MS.

RT (min)	Ενώσεις	CS	VLA
1.148	Οξικό οξύ, μεθυλεστέρας	0,2 * ^a ± 0,00	0,1 ^a ± 0,0
1.644	Ακεταλδεϋδη	nd	0,4 ^b ± 0,2
2.097	Οξικός αιθυλεστέρας	82 ^A ± 11	128 ^B ± 7
4.200	Οξικός ισοβουτυλεστέρας	0,5 ^a ± 0,6	0,3 ^a ± 0,1
4.879	Βουτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	0,7 ^a ± 0,2	0,9 ^a ± 0,2
5.374	Βουτανοϊκό οξύ, 2-μεθυλο-, αιθυλεστέρας	0,2 ^a ± 0,1	nd
5.955	Βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλο-, αιθυλεστέρας	0,8 ^a ± 0,9	0,5 ^a ± 0,6
7.154	1-προπανόλη, 2-μεθυλο-	14 ^b ± 6	8,0 ^a ± 0,4
8.572	1-Βουτανόλη, 3-μεθυλικός, οξικός	18 ^a ± 6	11 ^a ± 7
13.612	1-Βουτανόλη, 3-μεθυλο-	253 ^b ± 13	186 ^a ± 12
14.991	Εξανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	22 ^a ± 2	13 ^a ± 7
21.032	Προπανοϊκό οξύ, 2-υδροξυ-, αιθυλεστέρας	10 ^a ± 3	11,5 ^a ± 1,5
21.637	1-εξανόλη	8,3 ^a ± 0,5	15 ^b ± 4
24.832	Οκτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	19 ^a ± 10	21 ^a ± 14
25.702	Οξικό οξύ	6,5 ^a ± 1,7	9 ^a ± 2
26.982	1-εξανόλη, 2-αιθυλ-	nd	0,7 ^a ± 0,2
27.603	(S)-3-αιθυλο-4-μεθυλοπεντανόλη	1,1 ^B ± 0,7	0,3 ^A ± 0,1
29.293	1-οκτανόλη	0,4 ^a ± 0,1	0,2 ^a ± 0,1
29.576	Γαλακτικό ισοαμύλιο	0,6 ^a ± 0,2	0,6 ^a ± 0,1
31.755	Δεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	5 ^a ± 2	5 ^a ± 2
32.823	Βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλο-	0,57 ^b ± 0,04	nd
32.978	Βουτανοδιοϊκό οξύ, διαιθυλεστέρας	26 ^a ± 2	22 ^a ± 7
37.615	Δωδεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	0,1 ^a ± 0,0	0,3 ^a ± 0,1
37.778	Εξανοϊκό οξύ	1,45 ^B ± 0,19	1,12 ^A ± 0,16
38.381	Βενζυλική αλκοόλη	0,2 ^a ± 0,1	nd
39.294	Φαινυλαιθυλική αλκοόλη	42 ^B ± 7	28 ^A ± 2

40.866	1-Δοδεκανόλη	0,3 ^a ± 0,1	0,13 ^a ± 0,03
42.964	Οκτανοϊκό οξύ	3,4 ^a ± 0,8	2,9 ^a ± 0,6
45.030	Εννεανό οξύ οξύ	0,4 ^a ± 0,2	0,6 ^a ± 0,1
45.104	Φαινόλη, 4-αιθυλ-	1,2 ^a ± 1,1	1,8 ^a ± 0,8
46.539	Εξαδεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	nd	0,09 ^a ± 0,02
46.870	n-δεκανοϊκό οξύ	0,6 ^a ± 0,1	0,7 ^a ± 0,2
48.633	Οξινοηλεκτρικός αιθυλεστέρας	2,6 ^a ± 1,1	1,7 ^a ± 0,3
50.055	Δωδεκανοϊκό οξύ	nd	0,3 ^a ± 0,1
50.645	1,2-βενζενεδικοκαρβοξυλικό οξύ, δις(2-μεθυλοπροπυλο)εστέρας	1,2 ^a ± 0,9	1,8 ^a ± 1,6
54.623	n-Εξαδεκανοϊκό οξύ	0,2 ^a ± 0,1	nd

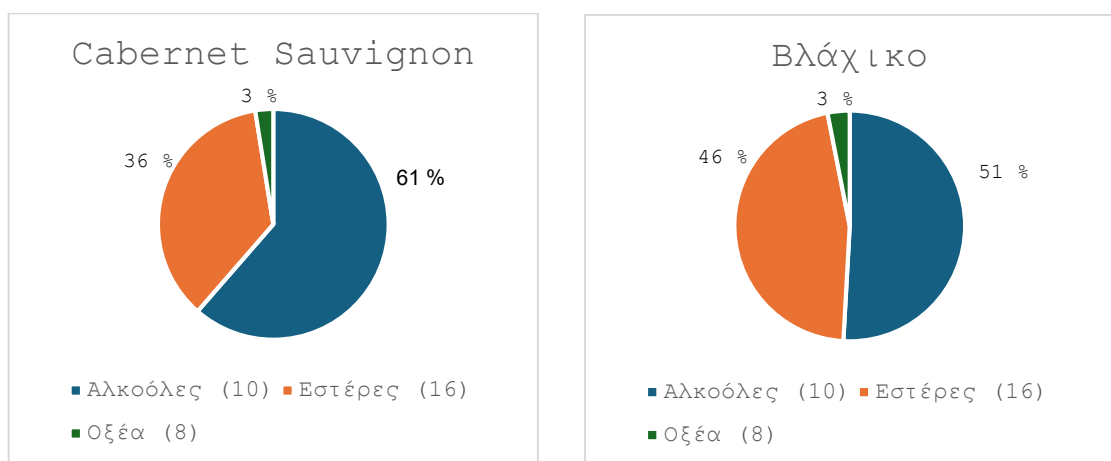
* Μέσος όρος ± Τυπική απόκλιση σε mg/L (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

nd: Δεν ανιχνεύτηκε

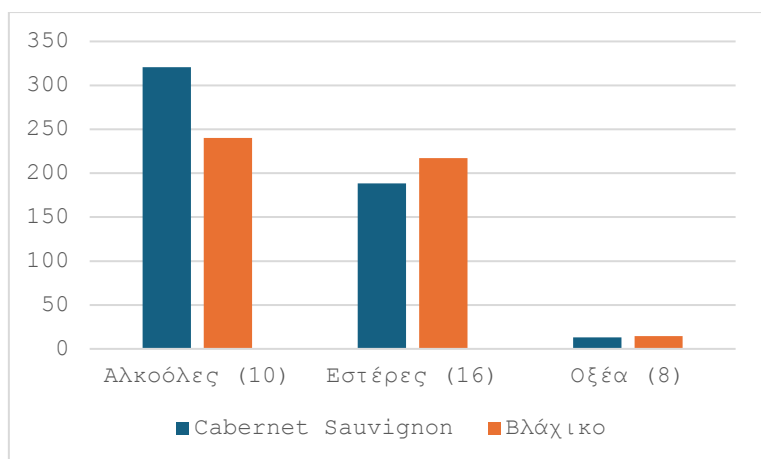
Μέσοι όροι που δεν παρουσιάζουν κοινό εκθέτη, έχουν στατιστική διαφορά

Τα διαφορετικά γράμματα ^a και ^b υποδηλώνουν στατιστικά σημαντική διαφορά (επίπεδο σημαντικότητας p<0,05).

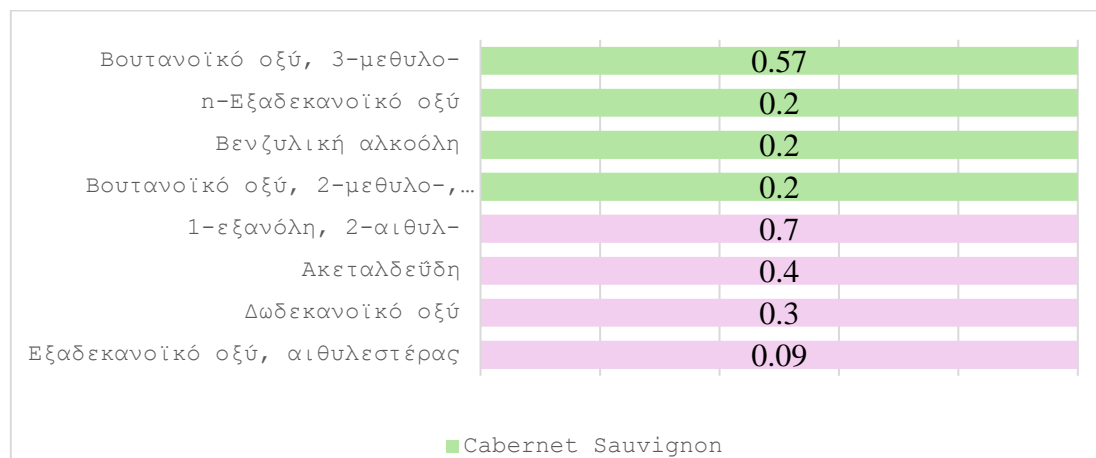
Διαφορετικά γράμματα ^A και ^B υποδηλώνουν στατιστικά σημαντική διαφορά (επίπεδο σημαντικότητας p<0,1).



Εικόνα 34. Πτητικό προφίλ Cabernet Sauvignon και Βλάχικο. Ομάδες ενώσεων (συνολικός αριθμός ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε κάθε ομάδα).



Εικόνα 35. Ομάδες πτητικών ενώσεων Cabernet Sauvignon και Βλάχικο. Ομάδες ενώσεων (συνολικός αριθμός ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε κάθε ομάδα).



Εικόνα 36. Πτητικές ενώσεις που προσδιορίστηκαν μόνο σε Cabernet Sauvignon και μόνο σε Βλάχικο. Οι αριθμοί αναφέρονται σε συγκέντρωση σε mg/L (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν με σημαντικότητα $p < 0,05$, φανερώνουν στατιστικές διαφορές ανάμεσα στις 2 ποικιλίες, Cabernet και Βλάχικο, στις ενώσεις: 1) 1-προπανόλη, 2-μεθυλο-, 2) 1-βουτανόλη, 3-μεθυλο-, 3) βουτανικό οξύ, 3-μεθυλο-, 4) 1-εξανόλη, 5) ακεταλδεΐδη. Οι 3 πρώτες σημειώνουν υψηλότερη συγκέντρωση στη ποικιλία Cabernet και οι 2 τελευταίες σημειώνουν υψηλότερη συγκέντρωση στη ποικιλία Βλάχικο. Πέρα από τις σαφείς στατιστικές διαφορές αξίζει να σημειωθεί και μια τάση για διαφοροποίηση ορισμένων ενώσεων μεταξύ στις 2 ποικιλίες, καθώς ποέκυψαν με κανονικότητα 0,1. Οι ενώσεις που παρουσιάζουν αυτή τη τάση είναι 1) φαινυλαιθυλική αλκοόλη, 2) εξανοϊκό οξύ, 3) (S)-3-αιθυλο-4-μεθυλοπεντανόλη, 4) οξικός αιθυλεστέρας. Οι 3 πρώτες σημειώνουν υψηλότερη συγκέντρωση στη ποικιλία Cabernet και η τελευταία σημείωσε υψηλότερη συγκέντρωση στη ποικιλία Βλάχικο.

Οι ενώσεις που προσδιορίζονται τόσο στους οίνους Cabernet Sauvignon όσο και στους οίνους Βλάχικο και παρουσιάζουν στατιστικές διαφορές σε επίπεδο σημαντικότητας 0,1 είναι οι ακόλουθες ενώσεις: 1) 1-προπανόλη, 2-μεθυλο- (ισοβουτανόλη), 2) 1-βουτανόλη, 3-μεθυλο- (ισοαμυλική αλκοόλη), 3) 1-εξανόλη, 4) βουτανικό οξύ, 3-μεθυλο-.

Η ισοβουτανόλη και η ισοαμυλική αλκοόλη βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα στους οίνους Cabernet Sauvignon από ό,τι στους οίνους Βλάχικο. Σύμφωνα με τη

βιβλιογραφία, η πρώτη δίνει φρουτώδεις και αιθέριες νότες στους οίνους (Styger et al., 2011) (Furdikova et al., 2017) και η δεύτερη δίνει φρουτώδες, πικάντικο άρωμα και οσμή που μοιάζει με μπανάνα στους οίνους (Furdikova et al., 2017), αντίστοιχα. Αντίθετα, η 1-εξανόλη βρίσκεται σε υψηλότερα επίπεδα στους οίνους Βλάχικο. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η 1-εξανόλη προσδίδει στους οίνους βοτανικές, πράσινες και ποώδεις νότες (Komes et al., 2006)

Πέρα από τις σαφείς στατιστικές διαφορές, αξίζει να σημειωθεί μια τάση διαφοροποίησης ορισμένων ενώσεων μεταξύ των οίνων των δύο ποικιλιών, καθώς προέκυψαν με επίπεδο σημαντικότητας 0,1. Οι ενώσεις που παρουσιάζουν αυτή την τάση είναι: 1) φαινυλαιθυλική αλκοόλη, 2) (S)-3-αιθυλο-4-μεθυλοπεντανόλη, 3) οξικός αιθυλεστέρας, 4) εξανοϊκό οξύ. Όλες οι παραπάνω ενώσεις, εκτός από τον οξικό αιθυλεστέρα, βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα στους οίνους Cabernet Sauvignon από ό,τι στους οίνους Βλάχικο. Επίσης, έχουν αναφερθεί και από άλλους ερευνητές ότι υπάρχουν σε οίνους Cabernet Sauvignon (Roussis et al., 2013; Roussis et al., 2004). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η φαινυλαιθυλική αλκοόλη όταν υπάρχει στους οίνους έχει μάλλον έντονη οσμή, ωστόσο σε χαμηλές συγκεντρώσεις προσθέτει πολυπλοκότητα στο μπουκέτο με άρωμα που μοιάζει με τριαντάφυλλο (De Melo Pereira et al., 2019; Jackson, 2014) και το εξανοϊκό οξύ δίνει στους οίνους μια τυρώδη και ταγγισμένη οσμή (Alti-Palacios et al., 2023). Ο οξικός αιθυλεστέρας δίνει στους οίνους μάλλον ευχάριστο άρωμα ή ξινή και οσμή βερνικιού νυχιών ανάλογα με το αν υπάρχει σε μικρές ή μεγάλες ποσότητες (Ebeler & Thorngate, 2009; Furdikova et al., 2017)

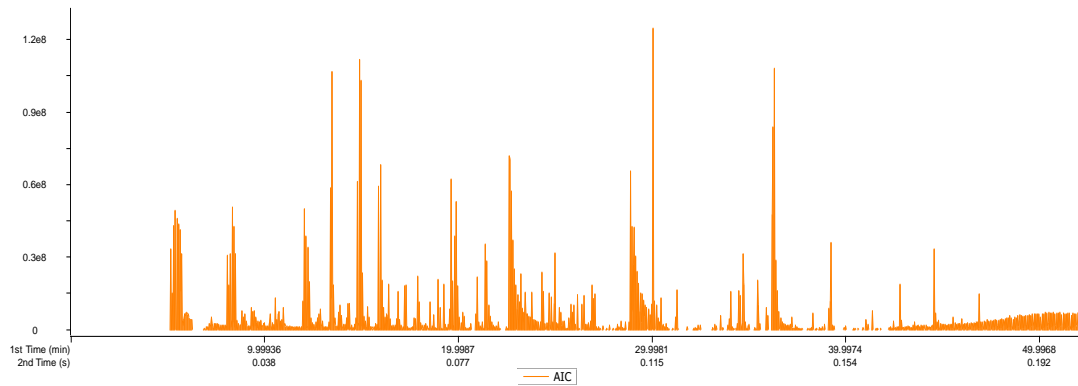
Προσδιορίστηκαν επίσης οι ενώσεις που υπήρχαν σε έναν από τους δύο οίνους των δύο ποικιλιών. Οι ενώσεις που υπάρχουν μόνο στους οίνους Cabernet Sauvignon είναι: 1) Βενζυλική αλκοόλη, 2) Βουτανοϊκό οξύ, 2-μεθυλ-, αιθυλεστέρας, 3) Βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλ- (ισοβαλερικό οξύ), 4) n-εξαδεκανοϊκό οξύ. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η βενζυλική αλκοόλη προσδίδει στους οίνους φρουτώδη, πικάντικη και χημική οσμή (Chin et al., 2011) και το βουτανοϊκό οξύ, 2-μεθυλο-, αιθυλεστέρας προσδίδει στους οίνους φρουτώδες άρωμα και άρωμα μούρων (Furdikova et al., 2017). Το ισοβαλερικό οξύ προσδίδει στους οίνους οσμή σαν τυρί (Chin et al., 2011) και το n-εξαδεκανοϊκό οξύ προσδίδει ξινή και λιπαρή οσμή (Furdikova et al., 2017).

Οι ενώσεις που υπάρχουν μόνο στους οίνους Βλάχικο είναι: 1) ακεταλδεΐδη, 2) 1-εξανόλη, 2-αιθυλ-, 3) εξαδεκανικό οξύ, αιθυλεστέρας και 4) δωδεκανικό οξύ. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η ακεταλδεΐδη σε μικρές ποσότητες μπορεί να προσδώσει φρουτώδεις και λουλουδάτες νότες στους οίνους (Styger et al., 2011), η 1-εξανόλη, 2-αιθυλ- προσδίδει στους οίνους γλυκιά, λουλουδάτη και εσπεριδοειδή οσμή και το δωδεκανοϊκό οξύ δίνει ένα άρωμα σαν σαπούνι (Furdikova et al., 2017).

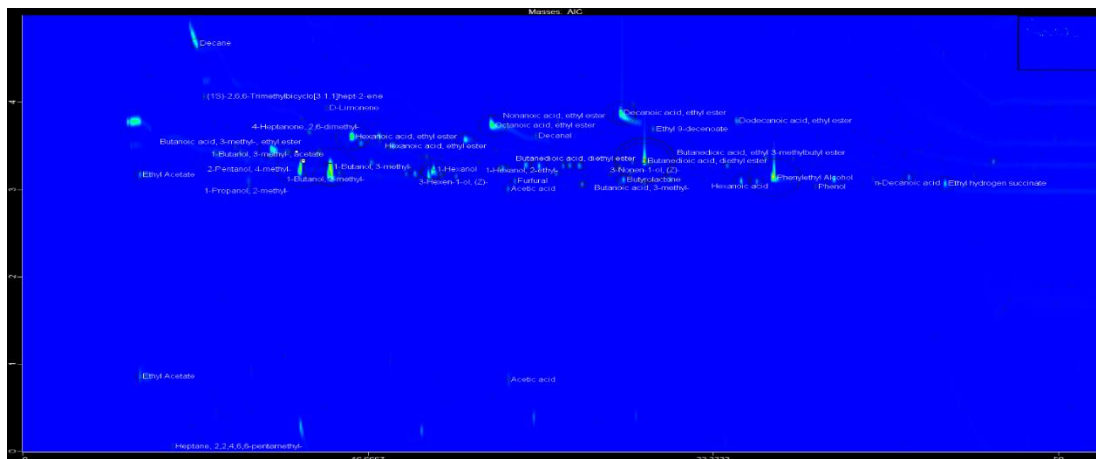
Επιπλέον, προσδιορίστηκαν οι ενώσεις που δεν παρουσιάζουν στατιστικές διαφορές (και στα δύο επίπεδα σημαντικότητας 0,05 και 0,1). Ορισμένες από αυτές είναι γνωστές από τη βιβλιογραφία και συμβάλλουν στο άρωμα των οίνων: 1) 1-βουτανόλη, 3-μεθυλο-, οξικός εστέρας (isovaleric acetate), 2) εξανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας (Ethyl hexanoate), 3) προπανοϊκό οξύ, 2-υδροξυ-, αιθυλεστέρας, 4) οκτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας (ethyl octanoate), 5) Δεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας (δεκανοϊκό αιθύλιο), 6) Βουτανοδιοϊκό οξύ, διαιθυλεστέρας (διαιθυλο-υδρογονικός εστέρας), 7) Υδρογονικός αιθυλεστέρας, 8) Οξικό οξύ και 9) Οκτανοϊκό οξύ. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η 1-βουτανόλη, 3-μεθυλο-, οξικός εστέρας δίνει στους οίνους γλυκιά, φρουτώδη οσμή και άρωμα σαν μπανάνα (Furdikova et al., 2017). και ο εξανοϊκός αιθυλεστέρας δίνει γλυκιά και φρουτώδη οσμή στους οίνους (Chin et al., 2011). Ο οκτανοϊκός αιθυλεστέρας δίνει στους οίνους φρουτώδες, μηλοειδές άρωμα, ο δεκανοϊκός αιθυλεστέρας γλυκιά, φρουτώδη και μηλοειδή οσμή και ο διαιθυλο-υπεροξικός εστέρας δίνει φρουτώδη και μαγειρεμένη νότα αρώματος σαν μήλο (Furdikova et al., 2017). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το οξικό οξύ και το οκτανοϊκό οξύ συμβάλλουν επίσης στο άρωμα των οίνων. Η πρώτη ένωση δίνει στους οίνους οσμή που μοιάζει με ζύδι (Furdikova et al., 2017) και η δεύτερη δίνει λιπαρό και τυρώδες άρωμα (Aiti-Palacios et al., 2023)

2.2 Ανάλυση με HS-SPME GC x GC ToF MS.

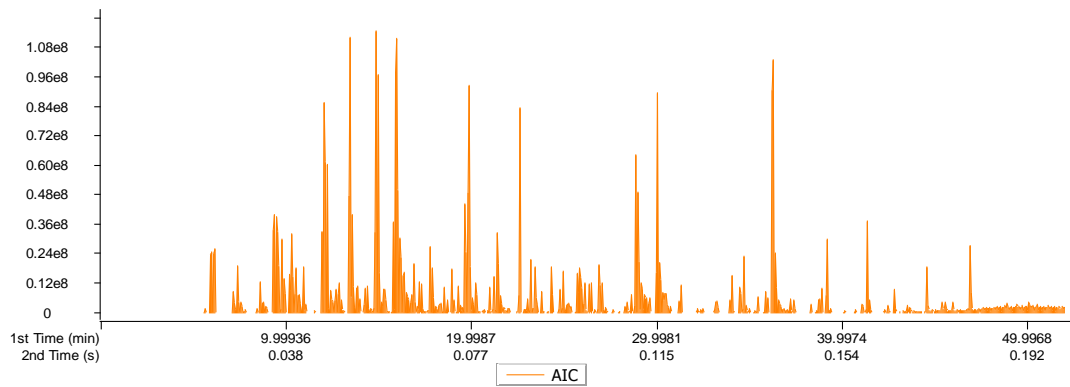
Μελετήθηκαν κρασιά Cabernet Sauvignon και Βλάχικο από δύο διαφορετικά οινοποιεία και δύο εσοδείες. Παρακάτω παρατίθενται τυπικά χρωματογραφήματα και τα αποτελέσματα των πτητικών συστατικών ανά ομάδες: αλκοολες, εστερες, αλδευδες – κετονες, πτητικα οξεα, τερπένια, ενωσεις θειου και αλλες ενωσεις.



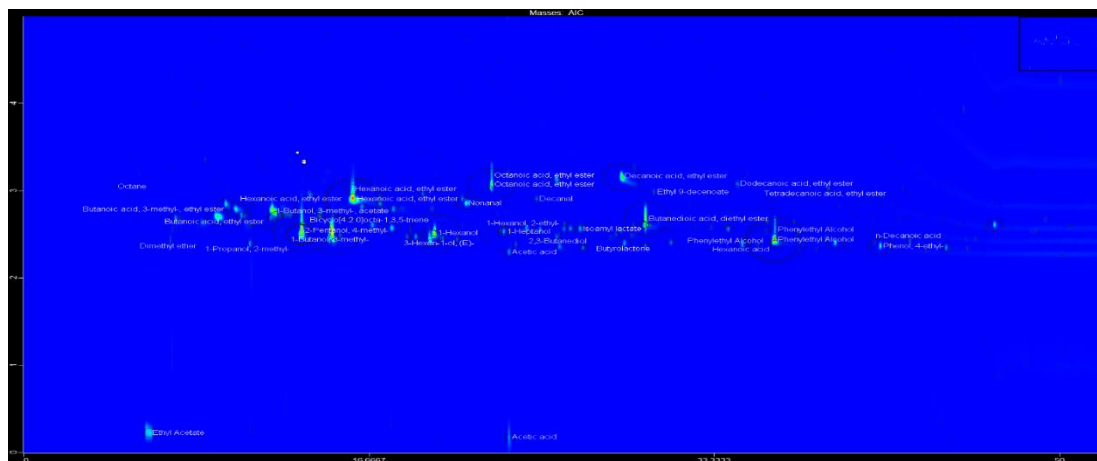
Εικόνα 37. Τυπικό χρωματογράφημα ποικιλίας Cabernet 1D HS-SPME GC x GC ToF MS.



Εικόνα 38. Τυπικό χρωματογράφημα ποικιλίας Cabernet 2D HS-SPME GC x GC ToF MS.



Εικόνα 39. Τυπικό χρωματογράφημα ποικιλίας Βλάχικο 1D HS-SPME GC x GC ToF MS.

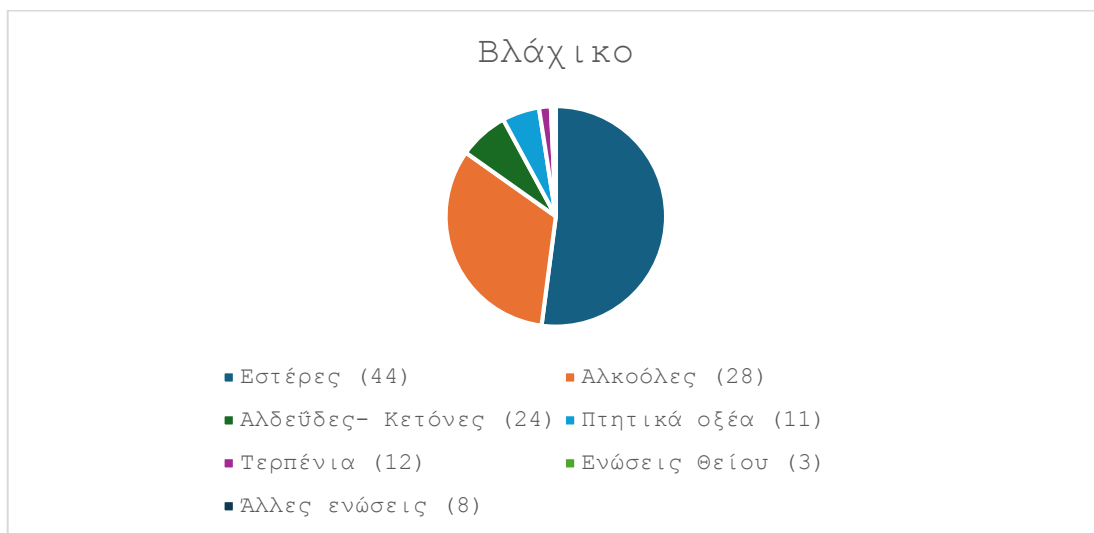
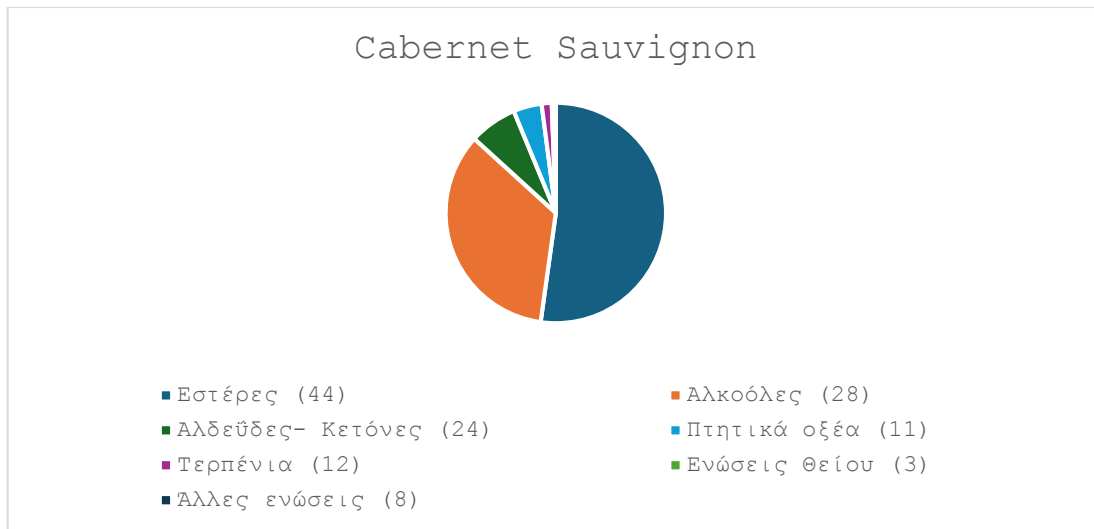


Εικόνα 40. Τυπικό χρωματογράφημα ποικιλίας Βλάχικο, 2D HS-SPME GC x GC ToF MS.

Πίνακας 14. Ομάδες πτητικών ενώσεων Cabernet Sauvignon και Βλάχικο που αναλύθηκε με HS-SPME GC x GC ToF MS.

Οικογένειες Ενώσεις	CS	VLA
Εστέρες	201 * ± 7	105 ± 26
Αλκοόλες	133 ± 2	66 ± 1
Αλδεΐδες- Κετόνες	27 ± 9	14,67 ± 0,12
Πτητικά οξέα	16 ± 3	11 ± 0,5
Τερπένια	5,7 ± 0,6	3,5 ± 0,8
Ενώσεις Θείου	1,22 ± 0,22	0,58 ± 0,15
Άλλες ενώσεις	1,07 ± 0,03	0,88 ± 0,03

* Μέσος όρος σε mg/L (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)



Εικόνα 41. Πτητικό προφίλ Cabernet Sauvignon και Βλάχικο. Ομάδες ενώσεων (συνολικός αριθμός ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε κάθε ομάδα).

2.2.1 Αλκοόλες

Οι ανώτερες αλκοόλες είναι κύρια συστατικά του αρώματος του οίνου που μπορεί να έχουν θετική ή αρνητική επίδραση στο συνολικό αισθητηριακό προφίλ του, ανάλογα με το αρωματικό πλαίσιο, π.χ. την παρουσία ή την απουσία άλλων πτητικών ενώσεων (de-la-Fuente-Blanco et al., 2016). Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι πτητικές ενώσεις για τις δύο ποικιλίες, Cabernet Sauvignon και Βλάχικο, που ανήκουν στην ομάδα των αλκοολών.

Πίνακας 15. Αλκοόλες που προσδιορίστηκαν σε δείγματα οίνων της ποικιλίας Cabernet από τα οινοποιεία Κτήμα Χατζημιχάλη 2018 και Κατώγι Αβέρωφ 2018 και της

ποικιλίας Βλάχικο από τα οινοποιεία Ζοίνος 2020 και Γκλίναβος 2020, ανάλυση με HS-SPME GC x GC ToF MS.

RT (min)	Ενώσεις	CS	VLA
9,24941	2,5,5-Trimethyl-3-hexyn-2-ol	0,14 ^a ± 0,02	0,12 ^a ± 0,01
9,24941	1-προπανόλη	0,08 ^a ± 0,02	0,07 ^a ± 0,01
10,916	1-προπανόλη, 2-μεθυλο-	5,4 ^{bB} ± 0,5	2,1 ^{aA} ± 0,3
12,6659	1-βουτανόλη	0,38 ^a ± 0,09	0,4 ^a ± 0,2
14,8324	1-Βουτανόλη, 3-μεθυλο-	37,6 ^{bB} ± 0,5	14,8 ^{aA} ± 1,4
15,8323	3-εξανόλη, 5-μεθυλ-	0,30 ^a ± 0,06	0,28 ^a ± 0,01
16,249	1-πεντανόλη	0,8 ^b ± 0,2	0,16 ^a ± 0,01
18,4988	1-πεντανόλη, 4-μεθυλ-	1,2 ^{bB} ± 0,2	0,58 ^{aA} ± 0,09
18,9155	1-πεντανόλη, 3-μεθυλ-	1,81 ^{bB} ± 0,19	0,96 ^{aA} ± 0,16
19,8321	1-εξανόλη	12,7 ^a ± 1,0	10 ^a ± 7
20,1654	3-Εξέν-1-όλη, (E)-	1,02 ^a ± 0,12	0,97 ^a ± 0,12
20,9153	3-Εξέν-1-όλη, (Z)-	1,3 ^b ± 0,4	0,69 ^a ± 0,11
21,9153	2-Εξέν-1-όλη, (E)-	0,20 ^a ± 0,05	0,23 ^a ± 0,15
21,9986	2-οκτανόλη	0,48 ^{bB} ± 0,03	0,17 ^{aA} ± 0,02
23,1652	1-επτανόλη	1,68 ^{bB} ± 0,13	0,75 ^{aA} ± 0,01
24,2484	1-εξανόλη, 2-αιθυλο-	3,9 ^{bB} ± 0,4	1,54 ^{aA} ± 0,06
24,9151	3-Ethyl-4-methylpentan-1-ol	1,8 ^{bB} ± 0,5	0,59 ^{aA} ± 0,12
24,9984	6-Επταν-1-όλη	0,04 ^b ± 0,01	0,02 ^a ± 0,01
25,1651	2-Νονανόλη	0,44 ^b ± 0,11	0,31 ^a ± 0,03
26,415	1-οκτανόλη	1,41 ^{bB} ± 0,10	0,66 ^{aA} ± 0,04
29,4148	1-νονανόλη	0,57 ^b ± 0,05	0,21 ^a ± 0,04
29,5814	2-φουρανμεθανόλη	0,29 ^a ± 0,26	0,16 ^a ± 0,10
32,3313	1-Δεκανόλη	0,09 ^b ± 0,01	0,05 ^a ± 0,02
35,4144	Βενζυλική αλκοόλη	1,6 ^{bB} ± 0,4	0,38 ^{aA} ± 0,14
36,2477	Φαινυλαιθυλική αλκοόλη	54 ^{bB} ± 3	25 ^{aA} ± 5
36,331	Φαινόλη, 2,6-δισ(1,1-διμεθυλαιθυλ)	0,04 ^b ± 0,01	0,02 ^a ± 0,01
38,2476	Φαινόλη	0,96 ^{bB} ± 0,10	0,46 ^{aA} ± 0,05
41,3307	Φαινόλη, 4-αιθυλ-	2,3 ^a ± 1,1	3,1 ^a ± 0,8
	Σύνολο	133 ± 2	66 ± 1

* Μέσος όρος ± Τυπική απόκλιση σε mg/L (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

Μέσοι όροι που δεν παρουσιάζουν κοινό εκθέτη, έχουν στατιστική διαφορά

Τα διαφορετικά γράμματα ^a και ^b υποδηλώνουν στατιστικά σημαντική διαφορά (επίπεδο σημαντικότητας p<0,1).

Διαφορετικά γράμματα ^A και ^B υποδηλώνουν στατιστικά σημαντική διαφορά (επίπεδο σημαντικότητας p<0,05).

Οι αλκοόλες βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα στους οίνους Cabernet Sauvignon, φθάνοντας τα 133 mg/L, ενώ στους οίνους Βλάχικο ήταν σε χαμηλότερα επίπεδα φθάνοντας τα 66 mg/L. Όπως φαίνεται στον πίνακα 2, οι ενώσεις που προσδιορίζονται τόσο στους οίνους Cabernet Sauvignon όσο και στους οίνους Βλάχικο και παρουσιάζουν στατιστικές διαφορές είναι οι ακόλουθες ενώσεις: 1) 1-προπανόλη, 2-

μεθυλο-, 2) 1-βουτανόλη, 3-μεθυλο-, 3) 1-πεντανόλη, 4) 1-πεντανόλη, 4-μεθυλο-, 5) 1-πεντανόλη, 3-μεθυλο-, 6) 3-εξέν-1-όλη, (Z)-, 7) 2-οκτανόλη, 8) 1-επτανόλη, 9) 1-εξανόλη, 2-αιθυλο-, 10) 3-αιθυλο-4-μεθυλοπενταν 1-όλη, 11) 6-επεν-1-όλη, 12) 2-νονανόλη, 13) 1-οκτανόλη, 14) 1-νονανόλη, 15) 1-δεκανόλη, 16) βενζυλική αλκοόλη, 17) φαινυλαιθυλική αλκοόλη, 18) φαινόλη, 2,6-δισ (1,1-διμεθυλαιθυλο) και 19) φαινόλη. Όλες αυτές οι ενώσεις βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα στους οίνους Cabernet Sauvignon.

Ορισμένες από αυτές τις ενώσεις, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, συμβάλλουν στο άρωμα των οίνων. Η 1-προπανόλη, 2-μεθυλο- δίνει στους οίνους φρουτώδες άρωμα και ένα είδος διαλυτικού χαρακτήρα (Styger et al., 2011), η 1-βουτανόλη, 3-μεθυλο- (ισοαμυλική αλκοόλη) δίνει ανθικό άρωμα και νότες μελιού και φρούτων (Carpena et al., 2020) και η 1-πεντανόλη δίνει νότες μαγιάς και κρασιού (Furdikova et al., 2017) . Η 1-πεντανόλη, 3-μεθυλ- δίνει φρουτώδες άρωμα και οσμή που μοιάζει με κονιάκ και η 3-εξέν-1-όλη, (Z)- δίνει πράσινη και χορταριασμένη αρωμάτωση στους οίνους (Furdikova et al., 2017). Επιπλέον, η 1-επτανόλη παρέχει φυτικό και φυλλώδες άρωμα στο οίνο και η 1-εξανόλη, 2-αιθυλ- παρέχει γλυκιά, λουλουδάτη και εσπεριδοειδή οσμή (Furdikova et al., 2017). Η 1-νονανόλη δίνει στους οίνους λιπαρή οσμή και άρωμα λουλουδιών, ενώ η 2-νονανόλη δίνει πράσινο και κηρώδες άρωμα (Furdikova et al., 2017). Επιπλέον, η 1-δεκανόλη δίνει γλυκό και λουλουδάτο άρωμα και η βενζυλική αλκοόλη δίνει άρωμα γασεμιού στους οίνους (Furdikova et al., 2017). Η φαινυλαιθυλική αλκοόλη είναι μια σημαντική ένωση που υπάρχει σε υψηλά επίπεδα οίνων και σύμφωνα με τη βιβλιογραφία δίνει οσμή τριαντάφυλλου στους οίνους (L. Zhang et al., 2023).

Επιπλέον, προσδιορίστηκαν ενώσεις που δεν παρουσιάζουν στατιστικές διαφορές. Ορισμένες από αυτές είναι γνωστές από τη βιβλιογραφία που συμβάλλουν στο άρωμα των οίνων, όπως η 2-φουρανμεθανόλη που δίνει στους οίνους γλυκιά οσμή και η (E)-3-Εξέν-1-όλη που δίνει πράσινο και φυλλώδες άρωμα (Furdikova et al., 2017).

Πίνακας 15 (Συμπληρωματικός). Αλκοόλες που προσδιορίστηκαν σε δείγματα οίνων της ποικιλίας Cabernet από τα οινοποιεία Κτήμα Χατζημιχάλη 2018 και Κατόγι Αβέρωφ 2018 και της ποικιλίας Βλάχικο από τα οινοποιεία Ζοίνος 2020 και Γκλίναβος 2020, ανάλυση με HS-SPME GC x GC ToF MS.

RT (min)	Ενώσεις	CS B 2018	CS A 2018	VLA D 2020	VLA Γ 2020

9,24941	2,5,5-Trimethyl-3-hexyn-2-ol	0,12 *	0,15	0,12	0,12
9,24941	1-προπανόλη	0,07	0,10	0,08	0,06
10,916	1-προπανόλη, 2-μεθυλο-	5,06	5,72	1,87	2,32
12,6659	1-βουτανόλη	0,32	0,44	0,51	0,23
14,8324	1-Βουτανόλη, 3-μεθυλο-	37,19	37,94	15,77	13,78
15,8323	3-εξανόλη, 5-μεθυλ-	0,26	0,35	0,28	0,29
16,249	1-πεντανόλη	0,25	1,35	0,16	0,16
18,4988	1-πεντανόλη, 4-μεθυλ-	1,04	1,34	0,64	0,52
18,9155	1-πεντανόλη, 3-μεθυλ-	1,94	1,68	1,07	0,85
19,8321	1-εξανόλη	11,97	13,37	5,29	15,14
20,1654	3-Εξέν-1-όλη, (E)-	0,94	1,11	1,06	0,88
20,9153	3-Εξέν-1-όλη, (Z)-	1,04	1,58	0,61	0,77
21,9153	2-Εξέν-1-όλη, (E)-	0,17	0,24	0,12	0,34
21,9986	2-οκτανόλη	0,46	0,51	0,16	0,18
23,1652	1-επτανόλη	1,59	1,78	0,76	0,74
24,2484	1-εξανόλη, 2-αιθυλο-	4,15	3,60	1,49	1,58
24,9151	3-Ethyl-4-methylpentan-1-ol	2,21	1,44	0,67	0,50
24,9984	6-Επταν-1-όλη	0,04	0,05	0,02	0,02
25,1651	2-Νονανόλη	0,36	0,52	0,28	0,33
26,415	1-οκτανόλη	1,48	1,34	0,69	0,63
29,4148	1-νονανόλη	0,53	0,60	0,18	0,24
29,5814	2-φουρανμεθανόλη	0,11	0,48	0,24	0,09
32,3313	1-Δεκανόλη	0,09	0,09	0,04	0,06
35,0811	Φαινόλη, 2-μεθοξυ-	0,03	0,06	0,01	0,02
35,4144	Βενζυλική αλκοόλη	1,83	1,30	0,28	0,48
36,2477	Φαινυλαιθυλική αλκοόλη	55,61	51,88	28,34	20,83
36,331	Φαινόλη, 2,6-δισ(1,1- διμεθυλαιθυλ)	0,03	0,04	0,02	0,02
38,2476	-4-(1-μεθυλοπροπυλ)-	0,89	1,03	0,43	0,50
38,6642	Φαινόλη	0,31	0,97	0,87	1,12
41,3307	Φαινόλη, 4-αιθυλο-2-μεθοξυ-	1,49	3,01	3,69	2,54
	Σύνολο	132	134	66	65

* Μέσος όρος σε mg/L (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

2.2.2 Εστέρες

Οι εστέρες είναι υπεύθυνοι για τις φρουτώδεις νότες στους οίνους (Antalick et al., 2014). Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται οι πτητικές ενώσεις που ανήκουν στην ομάδα των εστέρων για τις δύο ποικιλίες.

Πίνακας 16. Εστέρες που προσδιορίστηκαν σε δείγματα οίνου της ποικιλίας Cabernet Sauvignon από Κτήμα Χατζημιγάλη 2018 και Κατώγι Αβέρωφ 2018 και της ποικιλίας Βλάχικο από Ζοίνο 2020 και Γκλιναβο 2020, ανάλυση με HS-SPME GC x GC ToF MS.

RT (min)	Ενώσεις	CS	VLA
5,91629	Οξικό αιθυλεστέρας	21* ^a ± 14	9 ^a ± 3
8,58278	Οξικό ισοβουτύλιο	3,0 ^a ± 1,2	1,2 ^a ± 0,6
9,24941	Βουτανικό οξύ, αιθυλεστέρας	11,0 ^{bB} ± 0,5	3,1 ^{aA} ± 1,1
9,74938	Βουτανικό οξύ, 2-μεθυλο-, αιθυλεστέρας	3,0 ^{bB} ± 0,8	1,0 ^{aA} ± 0,4
10,2493	Βουτανικό οξύ, 3-μεθυλο-, αιθυλεστέρας	2,3 ^{bB} ± 0,6	1,0 ^{aA} ± 0,3
10,416	Βουτανικό οξύ, 3-μεθυλο-, 1-μεθυλαιθυλεστέρας	0,08 ^a ± 0,02	0,07 ^a ± 0,01
11,9992	1-Βουτανόλη, 3-μεθυλο-, οξικός εστέρας	24,6 ^{bB} ± 0,8	12 ^{aA} ± 2
12,4992	Πεντανικό οξύ, αιθυλεστέρας	0,52 ^b ± 0,14	0,23 ^a ± 0,12
14,3324	Εξανοϊκό οξύ, μεθυλεστέρας	1,00 ^{bB} ± 0,06	0,4 ^{aA} ± 0,1
15,9156	Εξανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	22 ^b ± 5	12 ^a ± 7
17,2489	Οξικό οξύ, εξανοϊκός εστέρας	1,9 ^{bB} ± 0,3	0,7 ^{aA} ± 0,3
17,9988	Βουτανικό οξύ, 3-μεθυλο-, 3-μεθυλοβουτυλεστέρας	0,10 ^{bB} ± 0,01	0,02 ^{aA} ± 0,01
19,2488	Επτανικό οξύ, αιθυλεστέρας	0,4 ^a ± 0,3	0,3 ^a ± 0,2
19,5821	Προπανικό οξύ, 2-υδροξυ-, αιθυλεστέρας	9,9 ^b ± 2,9	6,4 ^a ± 0,5
19,7487	2-εξανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	0,69 ^{bB} ± 0,25	0,17 ^{aA} ± 0,06
19,9154	Εξανοϊκό οξύ, 2-μεθυλοπροπυλικός εστέρας	0,10 ^b ± 0,04	0,03 ^a ± 0,01
21,1653	Οκτανικό οξύ, μεθυλεστέρας	1,04 ^b ± 0,21	0,6 ^a ± 0,5
22,4152	Βουτανικό οξύ, 2-υδροξυ-3-μεθυλο-, αιθυλεστέρας	0,4 ^a ± 0,5	0,20 ^a ± 0,08
22,5819	Οκτανικό οξύ, αιθυλεστέρας	28,8 ^{bB} ± 0,8	16,3 ^{aA} ± 2,5
25,3317	Βουτανικό οξύ, 3-υδροξυ-, αιθυλεστέρας	0,24 ^{bB} ± 0,01	0,13 ^{aA} ± 0,01
25,8317	Μηνοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	0,8 ^a ± 0,4	0,7 ^a ± 0,6
26,0817	Πεντανικό οξύ, 2-υδροξυ-4-μεθυλο-, αιθυλεστέρας	1,4 ^b ± 0,4	0,84 ^a ± 0,14
27,5816	Δεκανικό οξύ, μεθυλεστέρας	0,13 ^b ± 0,04	0,09 ^a ± 0,01
28,5815	2-φουρανκαρβοξυλικό οξύ, αιθυλεστέρας	1,0 ^a ± 0,5	0,66 ^a ± 0,06
28,8315	Βουτανικό οξύ, μεθυλεστέρας αιθυλεστέρας	1,3 ^{bB} ± 0,2	0,60 ^{aA} ± 0,19
28,9981	Δεκανικό οξύ, αιθυλεστέρας	21,9 ^{bB} ± 0,9	9,7 ^{aA} ± 0,9
28,9981	Διαιθυλομεθυλοσοκκινικό	0,06 ^b ± 0,03	0,02 ^a ± 0,01
29,4981	Οκτανικό οξύ, 3-μεθυλοβουτυλεστέρας	0,70 ^{bB} ± 0,20	0,31 ^{aA} ± 0,13
29,9148	Βενζοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	0,39 ^{bB} ± 0,01	0,16 ^{aA} ± 0,04
29,9981	Βουτανικό οξύ, διαιθυλεστέρας	31 ^{bB} ± 3	22 ^{aA} ± 2
33,0812	Σαλικυλικό μεθύλιο	0,32 ^a ± 0,13	0,18 ^a ± 0,10
33,1645	Βενζοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	1,3 ^b ± 0,4	0,74 ^a ± 0,13
33,2479	Σουκτινικό οξύ, βουτυλαιθυλεστέρας	0,48 ^{bB} ± 0,19	0,17 ^{aA} ± 0,04
33,2479	Μυρμηκικό οξύ, 2-φαινλαιθυλεστέρας	0,18 ^b ± 0,04	0,06 ^a ± 0,01
33,9978	Οξικό οξύ, 2-φαινλαιθυλεστέρας	3,6 ^{bB} ± 0,5	1,70 ^{aA} ± 0,10
34,4145	Δωδεκανικό οξύ, αιθυλεστέρας	2,4 ^{bB} ± 0,4	1,06 ^{aA} ± 0,11
34,9144	Πενταδεκανικό οξύ, 3-μεθυλοβουτυλεστέρας	0,27 ^{bB} ± 0,07	0,12 ^{aA} ± 0,01
35,831	Βουτανικό οξύ, αιθυλεστέρας 3-μεθυλοβουτυλίου	1,62 ^{bB} ± 0,05	0,73 ^{aA} ± 0,15
36,7476	Τριδεκανικό αιθυλεστέρας	0,02 ^a ± 0,01	0,03 ^a ± 0,01
38,8308	Τετραδεκανικό οξύ, αιθυλεστέρας	0,16 ^b ± 0,01	0,27 ^a ± 0,07
41,9973	n-Εξυλ σαλικυλικό άλας	0,02 ^a ± 0,01	0,01 ^a ± 0,00

42,414	Εξαδεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	0,14 ^a ± 0,12	0,12 ^a ± 0,03
43,4139	2-αιθυλεξυλικό σαλικυλικό αιθυλεστέρα	0,08 ^b ± 0,02	0,04 ^a ± 0,01
45,8304	Homosalate	0,02 ^a ± 0,01	0,03 ^a ± 0,01
	Σύνολο	201 ± 7	105 ± 26

* Μέσος όρος ± Τυπική απόκλιση σε mg/L (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

nd: Δεν ανιχνεύτηκε

Μέσοι όροι που δεν παρουσιάζουν κοινό εκθέτη, έχουν στατιστική διαφορά

Τα διαφορετικά γράμματα ^a και ^b υποδηλώνουν στατιστικά σημαντική διαφορά (επίπεδο σημαντικότητας $p < 0,1$).

Διαφορετικά γράμματα ^A και ^B υποδηλώνουν στατιστικά σημαντική διαφορά (επίπεδο σημαντικότητας $p < 0,05$).

Οι εστέρες βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα στους οίνους Cabernet Sauvignon, φθάνοντας τα 201 mg/L, ενώ στους οίνους Βλάχικο βρίσκονται σε χαμηλότερα επίπεδα φθάνοντας τα 105 mg/L. Όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα, οι ενώσεις που προσδιορίζονται τόσο στους οίνους Cabernet Sauvignon όσο και στους οίνους Βλάχικο και παρουσιάζουν στατιστικές διαφορές είναι οι ακόλουθες ενώσεις: 1) Βουτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 2) Βουτανοϊκό οξύ, 2-μεθυλο-, αιθυλεστέρας, 3) Βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλο-, αιθυλεστέρας, 4) 1-βουτανόλη, 3-μεθυλο-, οξικός εστέρας, 5) Πεντανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 6) Εξανοϊκό οξύ, μεθυλεστέρας, 7) Εξανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 8) Οξικό οξύ, εξιλεστέρας, 9) Βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλο-, 3-μεθυλοβουτυλεστέρας, 10) Προπανοϊκό οξύ, 2-υδροξυ-, αιθυλεστέρας, 11) 2-εξανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 11) Εξανοϊκό οξύ, 2-μεθυλοπροπυλεστέρας, 12) Οκτανοϊκό οξύ, μεθυλεστέρας, 13) Οκτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 14) Βουτανοϊκό οξύ, 3-υδροξυ-, αιθυλεστέρας, 15) Πεντανοϊκό οξύ, 2-υδροξυ-4-μεθυλεστέρας, αιθυλεστέρας, 16) Δεκανοϊκό οξύ, μεθυλεστέρας, 17) Βουτανοδιοϊκό οξύ, αιθυλομεθυλεστέρας, 18) Δεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 19) Δι-αιθυλομεθυλο-υπερτασικός εστέρας, 20) Οκτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλοβουτυλεστέρας, 21) Βενζοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 22) Βουτανοδιοϊκό οξύ, διαιθυλεστέρας, 23) Οξικό βενζολικό οξύ, αιθυλεστέρας, 24) Suc-κινικό οξύ, βουτυλαιθυλεστέρας, 25) Μυρμηκικό οξύ, 2-φαινυλαιθυλεστέρας, 26) Οξικό οξύ, 2-φαινυλαιθυλεστέρας, 27) Δωδεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 28) Πενταδεκανοϊκό οξύ, 3-μεθυλοβουτυλεστέρας, 29) Βουτανεδικό οξύ, αιθυλικός 3-μεθυλοβουτυλεστέρας, 30) Τετραδεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας και 31) 2-αιθυλεξυλοσαλικυλάκι.

Όλα αυτά βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα στους οίνους Cabernet Sauvignon από ό,τι στους οίνους Βλάχικο. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ορισμένα από αυτά μπορεί να συμβάλλουν στο άρωμα των οίνων, όπως το βουτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας (γλυκό και φρουτώδες άρωμα), το βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλο-, αιθυλεστέρας (γλυκό άρωμα, οσμή που μοιάζει με μήλο και πορτοκάλι) (Furdíkova et al., 2017) και η 1-βουτανόλη, 3-

μεθυλο μεθυλεστέρας (οσμή που μοιάζει με μπανάνα) (Ebeler & Thorngate, 2009). Επιπλέον, το εξανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας δίνει στους οίνους γλυκιά και φρουτώδη οσμή (Chin et al., 2011), ο οκτανοϊκός αιθυλεστέρας δίνει στους οίνους φρουτώδη, μηλοειδή οσμή και ο δεκανοϊκός αιθυλεστέρας δίνει γλυκό, φρουτώδες και μηλοειδές άρωμα (Furdikova et al., 2017). Το βενζοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας δίνει στους οίνους γλυκό άρωμα και οσμή κερασιού και το διαιθυλοσουκκινικό οξύ δίνει φρουτώδη και μαγειρεμένη νότα αρώματος τύπου μήλου (Furdikova et al., 2017).

Επιπλέον, προσδιορίστηκαν ενώσεις που δεν παρουσιάζουν στατιστικές διαφορές. Ορισμένες από αυτές είναι γνωστές από τη βιβλιογραφία που συμβάλλουν στο άρωμα των οίνων, όπως ο οξικός αιθυλεστέρας που δίνει στους οίνους μάλλον ευχάριστο άρωμα ή ξινό και οσμή βερνικιού νυχιών ανάλογα με το αν υπάρχει σε μικρά ή μεγάλα επίπεδα (Ebeler & Thorngate, 2009; Furdikova et al., 2017). Ο οξικός ισοβουτυλεστέρας είναι επίσης παρών και σύμφωνα με τη βιβλιογραφία δίνει φρουτώδες και λουλουδάτο άρωμα, νότες που μοιάζουν με μπανάνα ή μήλο (Carpena et al., 2020)

Πίνακας 16 (Συμπληρωματικός). Εστέρες που προσδιορίστηκαν σε δείγματα οίνων της ποικιλίας Cabernet από τα οινοποιεία Κτήμα Χατζημιχάλη 2018 και Κατώγι Αβέρωφ 2018 και της ποικιλίας Βλάχικο από τα οινοποιεία Ζοίνος 2020 και Γκλίναβος 2020, ανάλυση με HS-SPME GC x GC ToF MS.

RT (min)	Ενώσεις	CS B 2018	CS A 2018	VLA D 2020	VLA Γ 2020
5,91629	Οξικό αιθυλεστέρα	10,93 *	30,58	11,77	7,22
8,58278	Οξικό ισοβουτύλιο	1,04	4,11	2,18	0,17
9,24941	Βουτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	10,63	11,40	5,40	0,84
9,74938	Βουτανοϊκό οξύ, 2-μεθυλο-, αιθυλεστέρας	2,43	3,54	1,71	0,26
10,2493	Βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλο-, αιθυλεστέρας	1,80	2,70	1,61	0,27
10,416	Βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλο-, 1-μεθυλαιθυλεστέρας	0,07	0,10	0,07	0,07
11,9992	1-Βουτανόλη, 3-μεθυλο-, οξικός εστέρας	25,09	24,01	12,98	10,01
12,4992	Πεντανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	0,42	0,62	0,32	0,14
14,3324	Εξανοϊκό οξύ, μεθυλεστέρας	1,04	0,95	0,69	0,11
15,9156	Εξανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	25,72	19,09	17,15	7,32
17,2489	Οξικό οξύ, εξανοξικός εστέρας	1,72	2,16	0,89	0,47
17,9988	Βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλο-, 3-μεθυλοβουτυλεστέρας	0,09	0,11	0,03	0,01
19,2488	Επτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	0,14	0,71	0,43	0,08
19,5821	Προπανοϊκό οξύ, 2-υδροξυ-, αιθυλεστέρας	11,98	7,85	6,02	6,77
19,7487	2-εξανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	0,52	0,87	0,21	0,13

19,9154	Εξανοϊκό οξύ, 2-μεθυλοπροπυλικός εστέρας	0,07	0,13	0,05	0,01
21,1653	Οκτανοϊκό οξύ, μεθυλεστέρας	1,19	0,90	0,88	0,21
22,4152	Βουτανοϊκό οξύ, 2-υδροξυ-3-μεθυλο-, αιθυλεστέρας	0,11	0,77	0,14	0,25
22,5819	Οκτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	29,32	28,27	18,04	14,58
25,3317	Βουτανοϊκό οξύ, 3-υδροξυ-, αιθυλεστέρας	0,24	0,25	0,13	0,13
25,8317	Μηνοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	1,08	0,45	1,13	0,32
26,0817	Πεντανοϊκό οξύ, 2-υδροξυ-4-μεθυλο-, αιθυλεστέρας	1,13	1,68	0,74	0,94
27,5816	Δεκανοϊκό οξύ, μεθυλεστέρας	0,16	0,10	0,10	0,08
28,5815	2-φουρανκαρβοξυλικό οξύ, αιθυλεστέρας	0,63	1,27	0,70	0,62
28,8315	Βουτανεδικό οξύ, μεθυλεστέρας αιθυλεστέρα	1,12	1,43	0,73	0,47
28,9981	Δεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	22,56	21,31	10,30	9,00
28,9981	Διαιθυλομεθυλοσουκκινικό	0,04	0,08	0,02	0,02
29,4981	Οκτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλοβουτυλεστέρας	0,85	0,56	0,40	0,22
29,9148	Βενζοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	0,40	0,39	0,19	0,13
29,9981	Βουτανοδιοϊκό οξύ, διαιθυλεστέρας	32,93	29,11	23,44	20,65
33,0812	Σαλικυλικό μεθύλιο	0,23	0,41	0,11	0,26
33,1645	Βενζοοξικό οξύ, αιθυλεστέρας	1,02	1,51	0,82	0,65
33,2479	Σουκτινικό οξύ, βουτυλαιθυλεστέρας	0,35	0,61	0,20	0,14
33,2479	Μυρμηκικό οξύ, 2-φαινυλαιθυλεστέρας	0,20	0,15	0,06	0,05
33,9978	Οξικό οξύ, 2-φαινυλαιθυλεστέρας	3,93	3,20	1,80	1,62
34,4145	Δωδεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	2,74	2,15	0,97	1,14
34,9144	Πενταδεκανοϊκό οξύ, 3-μεθυλοβουτυλεστέρας	0,32	0,23	0,12	0,12
35,831	Βουτανεδικό οξύ, αιθυλεστέρας 3-μεθυλοβουτυλίου	1,59	1,66	0,83	0,62
36,7476	Τριδεκανοϊκό αιθυλεστέρας	0,02	0,02	0,04	0,02
38,8308	Τετραδεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	0,15	0,16	0,33	0,22
41,9973	n-Εξυλ σαλικυλικό άλας	0,02	0,02	0,01	0,02
42,414	Εξαδεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	0,06	0,22	0,10	0,14
	Σύνολο	196	206	124	86

* Μέσος όρος σε mg/L (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

2.2.3 Αλδεΐδες – Κετόνες

Οι περισσότερες αλδεΐδες στον οίνο συνδέονται με αρώματα καρδιού ή μελανιασμένου μήλου, ενώ οι κυριότερες κετόνες είναι το διακετύλιο και η ακετοΐνη με αρώματα βουτύρου (Liu et al., 2023). Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται οι πτητικές ενώσεις που ανήκουν στην ομάδα των αλδεϊδών και των κετονών για τις δύο ποικιλίες.

Πίνακας 17. Αλδεΐδες και κετόνες που προσδιορίστηκαν σε δείγματα οίνων της ποικιλίας Cabernet από τα οινοποιεία Κτήμα Χατζημιχάλη 2018 και Κατώγι Αβέρωφ 2018 και της ποικιλίας Βλάχικο από τα οινοποιεία Ζοίνος 2020 και Γκλίναβος 2020, ανάλυση με HS-SPME GC x GC ToF MS.

RT (min)	Ενώσεις	CS	VLA
10,4993	3-Εξανόνη, 5-μεθυλο-	2,4* ^a ± 0,4	3,2 ^b ± 0,7
10,916	Εξανάλη	0,81 ^{bB} ± 0,01	0,50 ^{aA} ± 0,06
11,9159	2-Εξανόνη, 4-μεθυλο-	2,8 ^a ± 0,5	2,68 ^a ± 0,26
14,1658	2-επτανόνη	0,56 ^a ± 0,09	0,48 ^a ± 0,30
14,2491	Επτανάλη	1,9 ^{bB} ± 0,9	0,3 ^{aA} ± 0,1
17,6655	2-οκτανόνη	0,3 ^a ± 0,1	0,20 ^a ± 0,08
17,8322	Οκτανάλη	3,9 ^b ± 3,4	0,8 ^b ± 0,5
18,8321	Κυκλοεξανόνη, 2,2,6-τριμεθυλο-	0,07 ^b ± 0,01	0,03 ^a ± 0,01
19,4988	5-επταν-2-όνη, 6-μεθυλ-	0,48 ^a ± 0,07	0,42 ^a ± 0,09
21,332	Εννεανάλη	5 ^a ± 4	1,7 ^a ± 0,9
22,5819	2-οκτενάλη, (E)-	0,08 ^b ± 0,02	0,01 ^a ± 0,00
23,7485	Φουρφουράλη	1,6 ^b ± 0,5	0,7 ^a ± 0,3
24,7484	Δεκανάλη	0,8 ^b ± 0,5	0,38 ^a ± 0,04
25,7484	Βενζαλδεΐδη	1,37 ^{bB} ± 0,03	1,01 ^{aA} ± 0,15
27,1649	2-Φουρανκαρβοξαλδεΐδη, 5-μεθυλ-	0,11 ^a ± 0,02	0,14 ^a ± 0,06
27,9982	Ενδεκανάλη	0,03 ^a ± 0,01	0,02 ^a ± 0,01
28,5815	1-κυκλοεξένιο-1-καρβοξαλδεΐδη, 2,6,6-τριμεθυλ-	0,02 ^b ± 0,01	0,01 ^a ± 0,00
29,3315	Βενζολοακεταλδεΐδη	3,2 ^{bB} ± 0,5	1,29 ^{aA} ± 0,14
29,3315	1,3-κυκλοεξαδιένιο-1-καρβοξαλδεΐδη, 2,6,6-τριμεθυλ-	0,02 ^a ± 0,01	0,01 ^a ± 0,00
30,998	Δωδεκανάλη	0,05 ^b ± 0,02	0,02 ^a ± 0,01
34,0812	2-βουτεν-1-όνη, 1-(2,6,6-τριμεθυλ-1,3-κυκλοεξαδιεν-1-υλ)-	0,06 ^a ± 0,01	0,09 ^b ± 0,02
34,4978	Κιναμαλδεΐδη, (E)-	0,13 ^b ± 0,03	0,07 ^a ± 0,01
36,331	Δεκατριδεκανάλη	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00
37,2476	3-βουτεν-2-όνη, 4-φαινυλο-	0,12 ^b ± 0,01	0,06 ^a ± 0,01
37,3309	2(3H)-Φουρανόνη, 5-βουτυλοδιωδρο-4-μεθυλο-, cis-	1,1 ^a ± 0,7	0,41 ^a ± 0,13
44,3305	Οκτανάλη, 2-(φαινυλομεθυλένιο)-	0,01 ^a ± 0,00	0,01 ^a ± 0,00
	Σύνολο	27 ± 9	14,67 ± 0,12

* Μέσος όρος ± Τυπική απόκλιση σε mg/L (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

nd: Δεν ανιχνεύτηκε

Μέσοι όροι που δεν παρουσιάζουν κοινό εκθέτη, έχουν στατιστική διαφορά

Τα διαφορετικά γράμματα ^a και ^b υποδηλώνουν στατιστικά σημαντική διαφορά (επίπεδο σημαντικότητας p<0,1).

Διαφορετικά γράμματα ^A και ^B υποδηλώνουν στατιστικά σημαντική διαφορά (επίπεδο σημαντικότητας p<0,05).

Όπως φαίνεται στον πίνακα 13, οι ενώσεις που προσδιορίζονται τόσο στους οίνους Cabernet Sauvignon όσο και στους οίνους Βλάχικο και παρουσιάζουν στατιστικές διαφορές είναι οι ακόλουθες ενώσεις: 1) 3-εξανόνη, 5-μεθυλ-, 2) εξαναλ, 3) επτανάλη, 4) οκτανάλ, 5) κυκλοεξανόνη, 2,2,6-τριμεθυλ-, 6) 2-οκτενάλη, (E)-, 7) φουρφουράλη, 8) δεκανάλ, 9) βενζαλδεΐδη, 10) 1-κυκλοεξενο-1-καρβοξαλδεΐδη, 2,6,6-τριμεθυλ-, 11) δωδεκανάλη, 12) 2-βουτεν-1-όνη, 1-(2,6,6-τριμεθυλ-1,3-κυκλοεξαδιεν- 1-υλ)-, 13) κιναμαλδεΐδη, (E)- και 14) 3-βουτεν-2-όνη, 4-φαινυλ-.

Όλες αυτές οι ενώσεις βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα στους οίνους Cabernet Sauvignon εκτός από την 3-εξανόνη, 5-μεθυλ που βρίσκεται σε υψηλότερα επίπεδα στους οίνους Βλάχικο. Ορισμένες από αυτές τις 14 ενώσεις, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, συμβάλλουν στο άρωμα των οίνων, όπως η εξανάλη (πράσινο και λιπαρό άρωμα), η οκτάλη (γήινο άρωμα) (Chin et al., 2011), η δεκανάλη (γλυκιά γεύση, άρωμα πορτοκαλιού και η δωδεκανάλη δίνει κηρώδες άρωμα και οσμή σαπουνιού (Furdikova et al., 2017). Η φουρφουράλη είναι επίσης παρούσα και σύμφωνα με τη βιβλιογραφία δίνει άρωμα βουτύρου, καμένης ζάχαρης στους οίνους (Aznar et al., 2001) και βενζολοακεταλδεΰδη που έχει άρωμα λουλουδιού, μελιού και έχει επίσης εντοπιστεί στο Cabernet Sauvignon (Duan et al., 2018).

Επιπλέον, προσδιορίστηκαν οι ενώσεις που δεν παρουσιάζουν στατιστικές διαφορές. Ορισμένες από αυτές είναι γνωστές από τη βιβλιογραφία και συμβάλλουν στο άρωμα των οίνων, όπως η nonanal που προσδίδει λιπαρό άρωμα στους οίνους (Chin et al., 2011).

Πίνακας 17 (Συμπληρωματικός). Αλδεΰδες και κετόνες που προσδιορίστηκαν σε δείγματα οίνων της ποικιλίας Cabernet από τα οινοποιεία Κτήμα Χατζημιχάλη 2018 και Κατόγι Αβέρωφ 2018 και της ποικιλίας Βλάχικο από τα οινοποιεία Ζοίνος 2020 και Γκλίναβος 2020, ανάλυση με HS-SPME GC x GC ToF MS.

RT (min)	Ενώσεις	CS B 2018	CS A 2018	VLA D 2020	VLA Γ 2020
10,4993	3-Εξανόνη, 5-μεθυλο-	2,13	2,63	2,72	3,68
10,916	Εξανάλη	0,80	0,82	0,54	0,46
11,9159	2-Εξανόνη, 4-μεθυλ-	2,43	3,09	2,50	2,86
14,1658	2-επτανόνη	0,50	0,63	0,26	0,69
14,2491	Επτανάλη	3,17	0,59	0,44	0,14
17,6655	2-οκτανόνη	0,33	0,18	0,14	0,26
17,8322	Οκτανάλη	6,25	1,44	1,16	0,51
18,8321	Κυκλοεξανόνη, 2,2,6-τριμεθυλο-	0,08	0,07	0,03	0,02
19,4988	5-επταν-2-όνη, 6-μεθυλ-	0,53	0,43	0,36	0,48
21,332	Εννεανάλη	7,29	2,14	2,30	1,05
22,5819	2-οκτενάλη, (E)-	0,14	0,02	0,01	0,01
23,7485	Φουρφουράλη	1,97	1,29	0,55	0,91
24,7484	Δεκανάλη	1,14	0,43	0,41	0,35
25,7484	Βενζαλδεΰδη	1,40	1,35	0,91	1,12
27,1649	2-Φουρανκαρβοξαλδεΰδη, 5-μεθυλ-	0,10	0,13	0,18	0,10
27,9982	Ενδεκανάλη	0,04	0,02	0,02	0,02
28,5815	1-κυκλοεξένιο-1-καρβοξαλδεΰδη, 2,6,6-τριμεθυλ-	0,02	0,02	0,01	0,01
29,3315	Βενζολοακεταλδεΰδη	3,62	2,87	1,39	1,20

29,3315	1,3-κυκλοεξαδιένιο-1-καρβοξαλδεϋδη, 2,6,6-τριμεθυλ-	0,02	0,01	0,01	0,01
30,998	Δωδεκανάλη	0,07	0,04	0,02	0,03
34,0812	2-βουτεν-1-όνη, 1-(2,6,6-τριμεθυλ-1,3-κυκλοεξαδιέν-1-υλ)-	0,07	0,05	0,07	0,10
34,4978	Κιναμαλδεϋδη, (E)-	0,11	0,14	0,07	0,07
36,331	Τετραδεκανάλη	0,02	0,01	0,01	0,01
37,2476	3-βουτεν-2-όνη, 4-φαινυλο-	0,12	0,13	0,06	0,06
37,3309	2(3H)-Φουρανόνη, 5-βουτυλοδιυδρο-4-μεθυλο-, cis-	0,30	1,99	0,32	0,50
43,4139	2-αιθυλεξυλικός σαλικυλικός εστέρας	0,06	0,09	0,04	0,05
44,3305	Οκτανάλη, 2-(φαινυλομεθυλένιο)-	0,01	0,02	0,01	0,01
45,8304	Homosalate	0,01	0,03	0,03	0,03
	Σύνολο	33	21	15	15

* Μέσος όρος σε mg/L (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

2.2.4 Πτητικά Οξέα

Το σημαντικότερο πτητικό οξύ στους οίνους είναι το οξικό οξύ, το οποίο είναι κυρίως προϊόν βακτηριακής αλλοίωσης (Vilela-Moura et al., 2008). Εν συντομία, η προέλευση των πτητικών οξέων μπορεί να είναι είτε μέσω της αλκοολικής ζύμωσης ως μεταβολικά παραπροϊόντα (οξέα βραχείας αλυσίδας) είτε μέσω της βιοσύνθεσης λιπαρών οξέων μακράς αλυσίδας (οξέα μέσης αλυσίδας) (Furdikova et al., 2017). Στον πίνακα 4 παρουσιάζονται τα πτητικά οξέα για τις δύο ποικιλίες.

Πίνακας 18. Πτητικά οξέα που προσδιορίστηκαν σε δείγματα οίνων της ποικιλίας Cabernet από τα οινοποιεία Κτήμα Χατζημιγάλη 2018 και Κατώγι Αβέρωφ 2018 και της ποικιλίας Βλάχικο από τα οινοποιεία Ζοίνος 2020 και Γκλίναβος 2020, ανάλυση με HS-SPME GC x GC ToF MS..

RT (min)	Ενώσεις	CS	VLA
23,4152	Οξικό οξύ	5,1 * ^a ± 3,5	4,3 ^a ± 0,6
28,8315	Βουτανοϊκό οξύ	1,01 ^{bB} ± 0,13	0,63 ^{aA} ± 0,03
31,9146	Πεντανοϊκό οξύ	0,11 ^{bB} ± 0,01	0,05 ^{aA} ± 0,01
34,6644	Εξανοϊκό οξύ	3,9 ^{bB} ± 0,3	2,36 ^{aA} ± 0,01
37,081	Επτανοϊκό οξύ	0,26 ^b ± 0,11	0,09 ^a ± 0,02
39,1642	Οκτανοϊκό οξύ	3,50 ^{bB} ± 0,14	2,11 ^{aA} ± 0,08
40,9974	Εννεακό οξύ	0,74 ^b ± 0,19	0,30 ^a ± 0,14
42,7473	n-δεκανοϊκό οξύ	0,93 ^b ± 0,05	0,48 ^a ± 0,13
45,9137	Δωδεκανοϊκό οξύ	0,24 ^b ± 0,04	0,13 ^a ± 0,01

48,5802	Οκταδεκανικό οξύ	0,10 ^b ± 0,01	0,04 ^a ± 0,01
48,8302	Τετραδεκανοϊκό οξύ	0,18 ^b ± 0,07	0,14 ^a ± 0,02
	Σύνολο	16 ± 3	11 ± 0,5

* Μέσος όρος ± Τυπική απόκλιση σε mg/L (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

nd: Δεν ανιχνεύτηκε

Μέσοι όροι που δεν παρουσιάζουν κοινό εκθέτη, έχουν στατιστική διαφορά

Τα διαφορετικά γράμματα ^a και ^b υποδηλώνουν στατιστικά σημαντική διαφορά (επίπεδο σημαντικότητας p<0,1).

Διαφορετικά γράμματα ^A και ^B υποδηλώνουν στατιστικά σημαντική διαφορά (επίπεδο σημαντικότητας p<0,05).

Όπως φαίνεται στον πίνακα 10, οι ενώσεις που προσδιορίζονται τόσο στους οίνους Cabernet Sauvignon όσο και στους οίνους Βλάχικο και παρουσιάζουν στατιστικές διαφορές είναι οι ακόλουθες ενώσεις: 1) βουτανοϊκό οξύ, 2) πεντανοϊκό οξύ, 3) εξανοϊκό οξύ, 4) επτανοϊκό οξύ, 5) οκτανοϊκό οξύ, 6) Νονανοϊκό οξύ, 7) η-δεκανοϊκό οξύ, 8) δωδεκανοϊκό οξύ, 9) οκταδεκανοϊκό οξύ και 10) τετραδεκανοϊκό οξύ. Όλες αυτές οι ενώσεις βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα στο Cabernet Sauvignon. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το βουτανοϊκό, το πεντανοϊκό, το εξανοϊκό, το επτανοϊκό, το οκτανοϊκό, το μηνοϊκό οξύ και το δωδεκανοϊκό οξύ προσδίδουν στους οίνους ένα τυρώδες άρωμα (Alti-Palacios et al., 2023; Furdikova et al., 2017). Τα καπροϊκά και καπρυλικά οξέα μέσης αλυσίδας έχουν μυκητοκτόνες ιδιότητες και έχει βρεθεί ότι έχουν ανασταλτική επίδραση στην αλκοολική ζύμωση (Baroň et al., 2017).

Επιπλέον, προσδιορίστηκαν ενώσεις που δεν παρουσιάζουν στατιστικές διαφορές. Ορισμένες από αυτές είναι γνωστές από τη βιβλιογραφία και συμβάλλουν στο άρωμα των οίνων, όπως το οξικό οξύ που προσδίδει στους οίνους μια οσμή που μοιάζει με ξύδι (Furdikova et al., 2017). Το οξικό οξύ και το βραχείας αλυσίδας βουτυρικό οξύ έχουν δυσάρεστες οσμές και μπορεί να συνδέονται με βακτηριακή μόλυνση (Zoecklein et al., 2010).

Πίνακας 18 (Συμπληρωματικός). Πτητικά οξέα που προσδιορίστηκαν σε δείγματα οίνων της ποικιλίας Cabernet από τα οινοποιεία Κτήμα Χατζημιχάλη 2018 και Κατώγι Αβέρωφ 2018 και της ποικιλίας Βλάχικο από τα οινοποιεία Ζοίνος 2020 και Γκλίναβος 2020, ανάλυση με HS-SPME GC x GC ToF MS.

RT (min)	Ενώσεις	CS B 2018	CS A 2018	VLAD 2020	VLA Γ 2020
23,4152	Οξικό οξύ	2,64 *	7,60	4,72	3,95
28,8315	Βουτανοϊκό οξύ	0,92	1,10	0,65	0,61
31,9146	Πεντανοϊκό οξύ	0,11	0,10	0,05	0,05
34,6644	Εξανοϊκό οξύ	4,09	3,70	2,36	2,35
37,081	Επτανοϊκό οξύ	0,34	0,19	0,10	0,07

39,1642	Οκτανοϊκό οξύ	3,60	3,40	2,06	2,17
40,9974	Εννεαϊκό οξύ	0,87	0,60	0,40	0,20
42,7473	n-δεκανοϊκό οξύ	0,96	0,89	0,39	0,57
45,9137	Δωδεκανοϊκό οξύ	0,21	0,27	0,12	0,13
48,5802	Οκταδεκανοϊκό οξύ	0,09	0,10	0,04	0,05
48,8302	Τετραδεκανοϊκό οξύ	0,13	0,23	0,13	0,15
	Σύνολο	14	18	11	10

* Μέσος όρος σε mg/L (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

2.2.5 Τερπένια

Τα τερπένια είναι μεταξύ των πιο πολύτιμων αρωματικών ενώσεων, που υπάρχουν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στις ποικιλίες μοσχάτου (Black et al., 2015). Στον πίνακα 5 παρουσιάζονται τα τερπένια για τις δύο ποικιλίες.

Πίνακας 19. Τερπενικές ενώσεις που προσδιορίστηκαν σε δείγματα οίνων της ποικιλίας Cabernet από τα οινοποιεία Κτήμα Χατζημιχάλη 2018 και Κατώγι Αβέρωφ 2018 και της ποικιλίας Βλάχικο από τα οινοποιεία Ζοίνος 2020 και Γκλίναβος 2020, ανάλυση με HS-SPME GC x GC ToF MS.

RT (min)	Ενώσεις	CS	VLA
9,99936	Καμφενιο	0,02 * ^a ± 0,00	nd
17,2489	π-κυμένιο	4,0 ^{bB} ± 0,4	2,4 ^{aA} ± 0,6
16,2490	γ-τερπινένιο	0,08 ^{bB} ± 0,02	0,04 ^{aA} ± 0,01
16,3323	Μεσιτυλενιο	2,8 ^a ± 0,5	2,39 ^a ± 0,03
14,6657	D-λιμονένιο	0,54 ^b ± 0,09	0,31 ^a ± 0,07
12,8325	3-καρένιο	0,32 ^{bB} ± 0,01	0,15 ^{aA} ± 0,01
13,4991	β-μυρκένιο	0,25 ^{bB} ± 0,06	0,15 ^{aA} ± 0,03
22,8319	cis-οξειδίο-λιναλοόλη	0,03 ^a ± 0,01	nd
26,0817	Λιναλοόλη	0,22 ^a ± 0,05	0,20 ^a ± 0,01
30,6647	α-Τερπινεόλη	0,15 ^a ± 0,03	0,11 ^a ± 0,02
32,4146	Κιτρονερόλη	0,03 ^a ± 0,01	nd
41,2474	Ευγενόλη	nd	0,01 ^a ± 0,00
	Σύνολο	5,7 ± 0,6	3,5 ± 0,8

* Μέσος όρος ± Τυπική απόκλιση σε mg/L (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

nd: Δεν ανιχνεύτηκε

Μέσοι όροι που δεν παρουσιάζουν κοινό εκθέτη, έχουν στατιστική διαφορά

Τα διαφορετικά γράμματα ^a και ^b υποδηλώνουν στατιστικά σημαντική διαφορά (επίπεδο σημαντικότητας p<0,1).

Διαφορετικά γράμματα ^A και ^B υποδηλώνουν στατιστικά σημαντική διαφορά (επίπεδο σημαντικότητας p<0,05).

Όπως φαίνεται, οι ενώσεις που προσδιορίζονται τόσο στους οίνους Cabernet Sauvignon όσο και στους οίνους Βλάχικο και παρουσιάζουν στατιστικές διαφορές είναι οι ακόλουθες ενώσεις: 1) π-κυμένιο, 2) γ-τερπινένιο, 3) D-λιμονένιο, 4) 3-καρένιο 5) β-

μυρκένιο. Όλες αυτές οι ενώσεις βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα στο Cabernet Sauvignon. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το p-κυμένιο δίνει στους οίνους ξυλώδη οσμή, άρωμα εσπεριδοειδών και πικάντικο άρωμα (Furdikova et al., 2017), το γ-τερπινένιο δίνει ελαιώδη οσμή και άρωμα εσπεριδοειδών (Wang et al., 2023) και το D-λιμονένιο δίνει ανθώδες και εσπεριδοειδές άρωμα στους οίνους (Komes et al., 2006). Επιπλέον, το 3-καρένιο δίνει οσμή εσπεριδοειδών, άρωμα φλούδας πορτοκαλιού και το β-μυρκένιο δίνει πιπεράτο, πικάντικο και βαλσαμικό άρωμα στους οίνους (Alti-Palacios et al., 2023).

Προσδιορίστηκαν επίσης ενώσεις που δεν παρουσιάζουν στατιστικές διαφορές. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η λιναλοόλη (οσμή λουλουδιών, οσμή που μοιάζει με τριαντάφυλλο) και η α-τερπινεόλη (πράσινο και δυόσμο άρωμα) (Komes et al., 2006) συμβάλλουν στο άρωμα των οίνων.

Προσδιορίστηκαν επίσης οι ενώσεις που υπήρχαν σε έναν από τους δύο οίνους των δύο ποικιλιών. Οι ενώσεις που υπάρχουν μόνο στους οίνους Cabernet Sauvignon είναι: 1) Καμφένιο, 2) cis-Linalool-oxide, 3) Σιτρονελόλη. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το καμφένιο προσδίδει στους οίνους πράσινο, ξυλώδες και καμφοροειδές άρωμα (Furdikova et al., 2017), το cis-λιναλοόλ-οξείδιο προσδίδει λουλουδάτο και γήινο άρωμα (Chin et al., 2011) και η κιτρονελλόλη προσδίδει άρωμα πράσινου λεμονιού στους οίνους (Ruiz et al., 2019).

Η ένωση που υπάρχει μόνο στους οίνους του Βλάχικου είναι η ευγενόλη που σύμφωνα με τη βιβλιογραφία δίνει οσμή γαρύφαλλου και βαλσαμικό άρωμα στους οίνους (Aznar et al., 2001).

Πίνακας 19 (Συμπληρωματικός). Τερπενικές ενώσεις που προσδιορίστηκαν σε δείγματα οίνων της ποικιλίας Cabernet από τα οινοποιεία Κτήμα Χατζημιχάλη 2018 και Κατώγι Αβέρωφ 2018 και της ποικιλίας Βλάχικο από τα οινοποιεία Ζοίνος 2020 και Γκλίναβος 2020, ανάλυση με HS-SPME GC x GC ToF MS.

RT (min)	Ενώσεις	CS B 2018	CS A 2018	VLA D 2020	VLA Γ 2020
999.936	Καμφένιο	0,019	0,021	0	0
172.489	π-κυμένιο	3,6	4,4	1,80	3,00
162.490	γ-τερπινένιο	0,06	0,1	0,03	0,05
163.323	Μεσιτυλενιο	2,3	3,3	2,36	2,42
146.657	D-λιμονένιο	0,45	0,63	0,24	0,38
128.325	3-καρένιο	0,31	0,33	0,14	0,16

134.991	β-μυρκενιο	0,19	0,31	0,12	0,18
228.319	cis-οξειδιο-λιναλοόλη	0,02	0,04	0,00	0,00
260.817	Λιναλοόλη	0,17	0,27	0,19	0,21
306.647	α-Τερπινεόλη	0,12	0,18	0,09	0,13
324.146	Κιτρονερόλη	0,02	0,04	0,00	0,00
412.474	Ευγενόλη	0	0	0,10	0,10
	Σύνολο	7,3	9,6	5,1	6,6

* Μέσος όρος σε mg/L (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

2.2.6 Ενώσεις Θείου

Η ομάδα αυτή περιλαμβάνει ενώσεις που συνδέονται είτε θετικά (πηητικές θειόλες) είτε αρνητικά με το άρωμα του οίνου. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι ενώσεις αυτής της ομάδας χαρακτηρίζονται ως αναγωγικές, δυσάρεστες αρωματικά (Jiménez-Lorenzo et al., 2022). Στον Πίνακα 6 οι θειούχες ενώσεις προ-συντάσσονται για τις δύο ποικιλίες.

Πίνακας 20. Ενώσεις θείου που προσδιορίστηκαν σε δείγματα οίνων της ποικιλίας Cabernet από τα οινοποιεία Κτήμα Χατζημιγάλη 2018 και Κατώγι Αβέρωφ 2018 και της ποικιλίας Βλάχικο από τα οινοποιεία Ζοίνος 2020 και Γκλίναβος 2020, ανάλυση με HS-SPME GC x GC ToF MS.

RT (min)	Ενώσεις	CS	VLA
26,9149	Αιθυλεστέρας 3- (μεθυλθειο)προπανοϊκού οξέος	0,16* ^a ± 0,06	0,09 ^a ± 0,04
30,8314	2-θειοφαινοκαρβοξαλδεϋδη	0,03 ^a ± 0,01	0,04 ^a ± 0,02
31,248	1-προπανόλη, 3-(μεθυλοθειο)-	1,03 ^{bB} ± 0,15	0,45 ^{aA} ± 0,10
	Σύνολο	1,2 ± 0,2	0,58 ± 0,15

* Μέσος όρος ± Τυπική απόκλιση σε mg/L (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

nd: Δεν ανιχνεύτηκε

Μέσοι όροι που δεν παρουσιάζουν κοινό εκθέτη, έχουν στατιστική διαφορά

Τα διαφορετικά γράμματα ^a και ^b υποδηλώνουν στατιστικά σημαντική διαφορά (επίπεδο σημαντικότητας p<0,1).

Διαφορετικά γράμματα ^A και ^B υποδηλώνουν στατιστικά σημαντική διαφορά (επίπεδο σημαντικότητας p<0,05).

Στατιστικές διαφορές μεταξύ των οίνων Cabernet Sauvignon και Βλάχικο παρατηρούνται σε μία ένωση, τη μεθειονόλη (1-προπανόλη, 3-(μεθυλοθειο)-), η οποία βρίσκεται σε υψηλότερα επίπεδα στους οίνους Cabernet Sauvignon. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η ένωση αυτή έχει αρνητική επίδραση στο αισθητηριακό προφίλ του οίνου (Liu et al., 2023).

Προσδιορίστηκαν επίσης ενώσεις που δεν παρουσιάζουν στατιστικές διαφορές, όπως ο αιθυλεστέρας 3-(μεθυλοθειο)προπανοϊκού οξέος και η 2-θειοφαινοκαρβοξαλδεΐδη. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, εάν ο αιθυλεστέρας του 3-(μεθυλοθειο)προπανικού οξέος είναι παρών στους οίνους, μπορεί να δώσει άρωμα θείου και οσμή που μοιάζει με ντομάτα (Furdikova et al., 2017).

Πίνακας 20 (Συμπληρωματικός). Ενώσεις θείου που προσδιορίστηκαν σε δείγματα οίνων της ποικιλίας Cabernet από τα οινοποιεία Κτήμα Χατζημιγάλη 2018 και Κατώγι Αβέρωφ 2018 και της ποικιλίας Βλάχικο από τα οινοποιεία Ζοίνος 2020 και Γκλίναβος 2020, ανάλυση με HS-SPME GC x GC ToF MS.

RT (min)	Ενώσεις	CS B 2018	CS A 2018	VLAD 2020	VLAG 2020
26,9149	Αιθυλεστέρας 3-(μεθυλοθειο)προπανοϊκού οξέος	0,21	0,12	0,12	0,06
30,8314	2-θειοφαινοκαρβοξαλδεΐδη	0,03	0,03	0,05	0,03
31,248	1-προπανόλη, 3-(μεθυλοθειο)-	1,14 *	0,92	0,52	0,37
	Σύνολο	1,4	1,1	0,7	0,5

* Μέσος όρος σε mg/L (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

2.2.7 Άλλες Ενώσεις

Πίνακας 21. Άλλες ενώσεις που προσδιορίστηκαν σε δείγματα οίνων της ποικιλίας Cabernet από τα οινοποιεία Κτήμα Χατζημιγάλη 2018 και Κατώγι Αβέρωφ 2018 και της ποικιλίας Βλάχικο από τα οινοποιεία Ζοίνος 2020 και Γκλίναβος 2020, ανάλυση με HS-SPME GC x GC ToF MS.

RT (min)	Ενώσεις	CS	VLA
7,16621	1-Νονένιο	0,03* ^b ± 0,01	0,02 ^a ± 0,01
25,1651	1,3-κυκλοεξαδιένιο, 1-μεθυλο -4-(1-μεθυλαιθυλο)-	0,14* ^a ± 0,01	0,12 ^a ± 0,04
34,8311	5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-	0,11 ^a ± 0,02	0,09 ^a ± 0,03
35,831	τρανς-3-μεθυλ-4-οκτανόλη	0,34 ^a ± 0,07	0,34 ^a ± 0,05
37,9976	Διφαινύλιο	0,07 ^b ± 0,01	0,04 ^a ± 0,01
39,7475	Amberonpe (ισομερές 3)	0,02 ^a ± 0,01	0,01 ^a ± 0,00
40,9974	1-τετραδεκένιο	0,06 ^a ± 0,01	0,05 ^a ± 0,02
43,4972	Γλυκερίνη	0,44 ^a ± 0,03	0,31 ^a ± 0,09
	Σύνολο	1,07 ± 0,03	0,88 ± 0,03

* Μέσος όρος ± Τυπική απόκλιση σε mg/L (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

nd: Δεν ανιχνεύτηκε

Μέσοι όροι που δεν παρουσιάζουν κοινό εκθέτη, έχουν στατιστική διαφορά

Τα διαφορετικά γράμματα ^a και ^b υποδηλώνουν στατιστικά σημαντική διαφορά (επίπεδο σημαντικότητας p<0,1).

Διαφορετικά γράμματα ^A και ^B υποδηλώνουν στατιστικά σημαντική διαφορά (επίπεδο σημαντικότητας p<0,05).

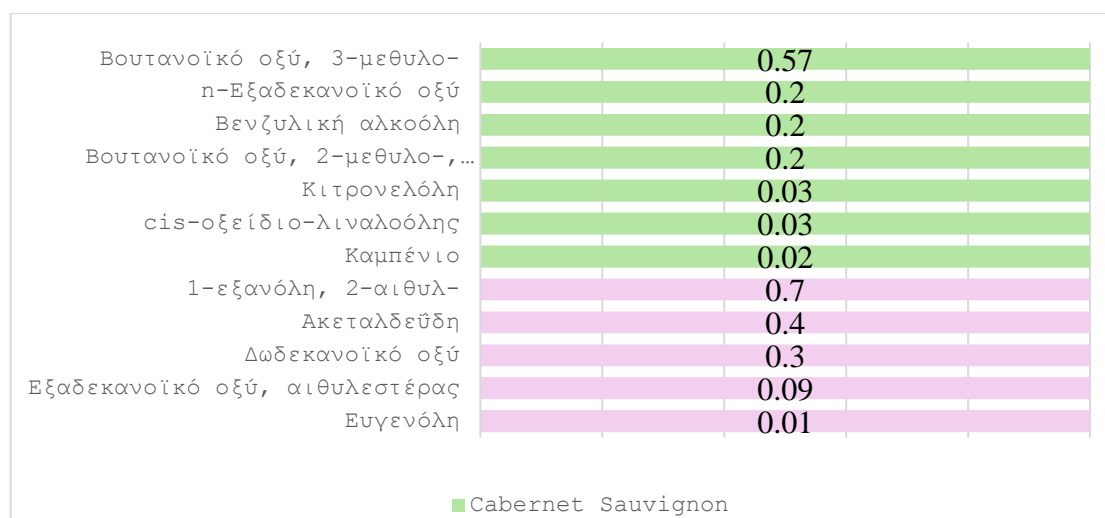
Στατιστικές διαφορές μεταξύ των οίνων Cabernet Sauvignon και Βλάχικο παρατηρούνται σε δύο ενώσεις, το 1-νονένιο και το διφαινύλιο, οι οποίες βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα στους οίνους Cabernet Sauvignon.

Οι υπόλοιπες ενώσεις βρίσκονται στα ίδια επίπεδα και στους δύο οίνους των δύο ποικιλιών. Η γλυκερίνη είναι μία από τις πιο άφθονες ενώσεις στον οίνο (Lubbers et al., 2001). Η trans-3-μεθυλ-4-οκτανόλη έχει ανιχνευθεί σε γλυκούς οίνους από το Μπορντό και σύμφωνα με τη βιβλιογραφία περιγράφεται ότι έχει αρώματα καρύδας και έχει συνδεθεί με την παλαιώση σε βαρέλια (Stamatoroulos et al., 2014, 2016) .

Πίνακας 21 (Συμπληρωματικός). Άλλες ενώσεις που προσδιορίστηκαν σε δείγματα οίνων της ποικιλίας Cabernet από τα οινοποιεία Κτήμα Χατζημιχάλη 2018 και Κατώγι Αβέρωφ 2018 και της ποικιλίας Βλάχικο από τα οινοποιεία Ζοίνος 2020 και Γκλίναβος 2020, ανάλυση με HS-SPME GC x GC ToF MS.

RT (min)	Ενώσεις	CS B 2018	CS A 2018	VLA D 2020	VLA Γ 2020
25,1651	1,3-κυκλοεξαδιένιο, 1-μεθυλο -4-(1-μεθυλαιθυλο)-	0,14	0,14	0,15	0,09
35,831	5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-	0,29	0,39	0,30	0,38
37,9976	τρανς-3-μεθυλ-4-οκτανόλη	0,07	0,07	0,04	0,04
39,7475	Διφαινύλιο	0,02	0,02	0,01	0,02
40,9974	Amberonne (ισομερές 3)	0,06	0,05	0,04	0,07
43,4972	1-τετραδεκένιο	0,42 *	0,47	0,38	0,25
	Σύνολο	1,00	1,14	0,92	0,84

* Μέσος όρος σε mg/L (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)



Εικόνα 42. Πτητικές ενώσεις που προσδιορίστηκαν μόνο σε Cabernet Sauvignon και μόνο σε Βλάχικο. Οι αριθμοί αναφέρονται σε συγκέντρωση σε mg/L (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

2.3 Σύγκριση των τεχνικών GC MS vs GC x GC ToF MS

Πίνακας 22. Πτητικές ενώσεις οίνου, ποικιλίας Cabernet Sauvignon και Βλάχικο, κοινές με τεχνική ανάλυσης HS SPME GC x GC ToF MS και HS SPME GC MS.

Ποικιλία	Cabernet Sauvignon		Βλάχικο	
	GC x GC ToF MS	GC MS	GC x GC ToF MS	GC MS
Αλκοόλες				
3-μεθυλο-1-βουτανόλη	37,6 ^a ± 0,5	253 ^b ± 13	14,8 ^a ± 1,4	186 ^b ± 12
1-εξανόλη	12,7 ^b ± 1,0	8,3 ^a ± 0,5	10 ^a ± 7	15 ^a ± 4
1-εξανόλη, 2-αιθυλ-	3,9 ^b ± 0,4	nd	1,54 ^b ± 0,06	0,7 ^a ± 0,2
1-οκτανόλη	1,41 ^b ± 0,10	0,4 ^a ± 0,1	0,66 ^b ± 0,04	0,2 ^a ± 0,1
2-μεθυλ-1-προπανόλη	5,4 ^a ± 0,5	14 ^b ± 6	2,1 ^a ± 0,3	8,0 ^b ± 0,4
Βενζυλική αλκοόλη	1,6 ^b ± 0,4	0,2 ^a ± 0,1	0,38 ^b ± 0,14	nd
4-αιθυλ-Φαινόλη	2,3 ^a ± 1,1	1,2 ^a ± 1,1	3,1 ^a ± 0,8	1,8 ^a ± 0,8
Φαινυλαιθυλική αλκοόλη	54 ^a ± 3	42 ^a ± 7	25 ^a ± 5	28 ^a ± 2
(S)-3-αιθυλο-4-μεθυλοπεντανόλη	1,8 ^a ± 0,5	1,1 ^a ± 0,7	0,59 ^a ± 0,12	0,25 ^a ± 0,28
Εστέρες				
Οξικός αιθυλεστέρας	2 ^a ± 14	82 ^b ± 11	9 ^a ± 3	128 ^b ± 7
Οξικό ισοβουτυλεστέρας	3,0 ^b ± 1,2	0,5 ^a ± 0,6	1,2 ^b ± 0,6	0,3 ^a ± 0,1
Βουτανοϊκός αιθυλεστέρας	11,0 ^b ± 0,5	0,7 ^a ± 0,2	3,1 ^b ± 1,1	0,9 ^a ± 0,2
2-μεθυλο-βουτανοϊκός αιθυλεστέρας	3,0 ^b ± 0,8	0,2 ^a ± 0,1	1,0 ^b ± 0,4	nd
3-μεθυλ-βουτανοϊκός αιθυλεστέρας	2,3 ^b ± 0,6	0,8 ^a ± 0,9	1,0 ^a ± 0,3	0,5 ^a ± 0,6
3-μεθυλ-1-Βουτανοϊκός οξικός εστέρες	24,6 ^a ± 0,8	18 ^a ± 6	12 ^a ± 2	11 ^a ± 7
Εξανοϊκός αιθυλεστέρας	22 ^a ± 5	22 ^a ± 2	12 ^a ± 7	13 ^a ± 7
2-υδροξυ-προπανοϊκός αιθυλεστέρας	9,9 ^a ± 2,9	10 ^a ± 3	6,4 ^a ± 0,5	11,5 ^b ± 1,5
Οκτανοϊκός αιθυλεστέρας	28,8 ^a ± 0,8	19 ^a ± 10	16,3 ^a ± 2,5	21 ^a ± 14
Δεκανοϊκός αιθυλεστέρας	21,9 ^b ± 0,9	5 ^a ± 2	9,7 ^b ± 0,9	5 ^a ± 2
Βουτανεδικός διαιθυλεστέρας	31 ^a ± 3	26 ^a ± 2	22 ^a ± 2	22 ^a ± 7
Δωδεκανοϊκός αιθυλεστέρας	2,4 ^b ± 0,4	0,1 ^a ± 0,0	1,06 ^b ± 0,11	0,3 ^a ± 0,1
Εξαδεκανοϊκός αιθυλεστέρας	0,14 ^a ± 0,12	nd	0,12 ^a ± 0,03	0,09 ^a ± 0,02
Πτητικά οξέα				
Οξικό οξύ	5,1 ^a ± 3,5	6,5 ^a ± 1,7	4,3 ^a ± 0,6	9 ^b ± 2
Εξανοϊκό οξύ	3,9 ^b ± 0,3	1,45 ^a ± 0,19	2,36 ^b ± 0,01	1,12 ^a ± 0,16
Οκτανοϊκό οξύ	3,50 ^a ± 0,14	3,4 ^a ± 0,8	2,11 ^a ± 0,08	2,9 ^a ± 0,6
Εννεακό οξύ	0,74 ^a ± 0,19	0,4 ^a ± 0,2	0,30 ^a ± 0,14	0,6 ^a ± 0,1
η-δεκανοϊκό οξύ	0,93 ^a ± 0,05	0,6 ^a ± 0,1	0,48 ^a ± 0,13	0,7 ^a ± 0,2
Δωδεκανοϊκό οξύ	0,24 ^b ± 0,04	nd	0,13 ^a ± 0,01	0,3 ^b ± 0,1

* Μέσος όρος ± Τυπική απόκλιση σε mg/L (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

nd: Δεν ανιχνεύτηκε

Μέσοι όροι που δεν παρουσιάζουν κοινό εκθέτη, έχουν στατιστική διαφορά

Στη πλειοψηφία των ενώσεων παρατηρείτε συμφωνία μεταξύ των δυο τεχνικών ανάλυσης GC x GC ToF MS και GC/MS, ωστόσο υπάρχουν και ενώσεις που παρατηρούνται διαφορές μεταξύ των δυο τεχνικών ανάλυσης. Οι ενώσεις Φαινυλαιθυλική αλκοόλη, 4-αιθυλ-φαινόλη, (s)-3-αιθυλο-4-μεθυλοπεντανόλη, 3-μεθυλ-1-βουτανοϊκός οξικός εστέρες, εξανοϊκός αιθυλεστέρας, 2-υδροξυ-προπανοϊκός αιθυλεστέρας, οκτανοϊκός αιθυλεστέρας, βουτανεδικός διαιθυλεστέρας, εξαδεκανοϊκός αιθυλεστέρας, οξικό οξύ, οκτανοϊκό οξύ, εννεακό οξύ και n-δεκανοϊκό οξύ δεν παρουσίασαν διαφορές με την μία ή την άλλη τεχνική ανάλυσης. Η τεχνική HS SPME GC MS ήταν σε θέση να ανιχνεύσει τις ενώσεις που βρίσκονταν σε μεγαλύτερη συγκέντρωση και είναι λίγο ή πολύ βασικές σε οίνους σε κατηγορίες όπως αλκοόλες και εστέρες όπως 3-μεθυλο-1-βουτανόλη, 2-μεθυλ-1-προπανόλη και οξικός αιθυλεστέρας όπου εμφάνισαν υψηλότερη συγκέντρωση με την τεχνική ανάλυσης GC/MS. Από την άλλη πλευρά η τεχνική δισδιάστατης χρωματογραφίας ήταν σε θέση με μεγαλύτερη ακρίβεια να προσδιορίσει τις ενώσεις 2-αιθυλ-1-εξανόλη, 1-οκτανόλη, βενζυλική αλκοόλη, οξικό ισοβουτυλεστέρας, βουτανοϊκός αιθυλεστέρας, 2-μεθυλο-βουτανοϊκός αιθυλεστέρας, 3-μεθυλο-βουτανοϊκός αιθυλεστέρας, δεκανοϊκός αιθυλεστέρας, δωδεκανοϊκός αιθυλεστέρας και εξανοϊκό οξύ όπου εμφάνισαν υψηλότερη συγκέντρωση με την τεχνική ανάλυσης GC x GC ToF MS.

Πίνακας 22'. Πτητικές ενώσεις οίνου, ποικιλίας Cabernet Sauvignon και Βλάχικο, κοινές με τεχνική ανάλυσης HS SPME GC x GC ToF MS και HS SPME GC MS.

Ενώσεις	Τεχνική ανάλυσης	HS SPME GC x GC ToF MS		HS SPME GC MS	
	Ποικιλίες	CS	VLA	CS	VLA
Αλκοόλες					
1-Βουτανόλη, 3-μεθυλο-		37,6 ^b ± 0,5	14,8 ^a ± 1,4	253 ^b ± 13	186 ^a ± 12
1-εξανόλη		12,7 ^a ± 1,0	10 ^a ± 7	8,3 ^a ± 0,5	15 ^b ± 4
1-εξανόλη, 2-αιθυλ-		3,9 ^b ± 0,4	1,54 ^a ± 0,06	nd	0,7 ± 0,2
1-οκτανόλη		1,41 ^b ± 0,10	0,66 ^a ± 0,04	0,4 ^a ± 0,1	0,2 ^a ± 0,1
1-προπανόλη, 2-μεθυλ-		5,4 ^b ± 0,5	2,1 ^a ± 0,3	14 ^b ± 6	8,0 ^a ± 0,4
Βενζυλική αλκοόλη		1,6 ^b ± 0,4	0,38 ^a ± 0,14	0,2 ± 0,1	nd
Φαινόλη, 4-αιθυλ-		2,3 ^a ± 1,1	3,1 ^a ± 0,8	1,2 ^a ± 1,1	1,8 ^a ± 0,8

Φαινυλαιθυλική αλκοόλη	54 ^b ± 3	25 ^a ± 5	42 ^b ± 7	28 ^a ± 2
3-Ethyl-4-methylpentan-1-ol	1.8 ^b ± 0.5	0.59 ^a ± 0.12	1,1 ^b ± 0,7	0,25 ^a ± 0,28
Εστέρες				
Οξικός αιθυλεστέρας	21 ^a ± 14	9 ^a ± 3	82 ^a ± 11	128 ^b ± 7
Οξικό ισοβουτύλιο	3,0 ^a ± 1,2	1,2 ^a ± 0,6	0,5 ^a ± 0,6	0,3 ^a ± 0,1
Βουτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	11,0 ^b ± 0,5	3,1 ^a ± 1,1	0,7 ^a ± 0,2	0,9 ^a ± 0,2
Βουτανοϊκό οξύ, 2-μεθυλο-, αιθυλεστέρας	3,0 ^b ± 0,8	1,0 ^a ± 0,4	0,2 ± 0,1	nd
Βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλο-, αιθυλεστέρας	2,3 ^b ± 0,6	1,0 ^a ± 0,3	0,8 ^a ± 0,9	0,5 ^a ± 0,6
1-Βουτανόλη, 3-μεθυλικός, οξικός	24,6 ^b ± 0,8	12 ^a ± 2	18 ^a ± 6	11 ^a ± 7
Εξανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	22 ^b ± 5	12 ^a ± 7	22 ^a ± 2	13 ^a ± 7
Προπανοϊκό οξύ, 2-υδροξυ-, αιθυλεστέρας	9,9 ^b ± 2,9	6,4 ^a ± 0,5	10 ^a ± 3	11,5 ^a ± 1,5
Οκτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	28,8 ^b ± 0,8	16,3 ^a ± 2,5	19 ^a ± 10	21 ^a ± 14
Δεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	21,9 ^b ± 0,9	9,7 ^a ± 0,9	5 ^a ± 2	5 ^a ± 2
Βουτανεδικό οξύ, διαιθυλεστέρας	31 ^b ± 3	22 ^a ± 2	26 ^a ± 2	22 ^a ± 7
Δωδεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	2,4 ^b ± 0,4	1,06 ^a ± 0,11	0,1 ^a ± 0,0	0,3 ^a ± 0,1
Εξαδεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας	0,14 ^a ± 0,12	0,12 ^a ± 0,03	nd	0,09 ± 0,02
Πτητικά οξέα				
Οξικό οξύ	5,1 ^a ± 3,5	4,3 ^a ± 0,6	6,5 ^a ± 1,7	9 ^a ± 2
Εξανοϊκό οξύ	3,9 ^b ± 0,3	2,36 ^a ± 0,01	1,45 ^b ± 0,19	1,12 ^a ± 0,16
Οκτανοϊκό οξύ	3,50 ^b ± 0,14	2,11 ^a ± 0,08	3,4 ^a ± 0,8	2,9 ^a ± 0,6
Εννεακό οξύ	0,74 ^b ± 0,19	0,30 ^a ± 0,14	0,4 ^a ± 0,2	0,6 ^a ± 0,1
n-δεκανοϊκό οξύ	0,93 ^b ± 0,05	0,48 ^a ± 0,13	0,6 ^a ± 0,1	0,7 ^a ± 0,2
Δωδεκανοϊκό οξύ	0,24 ^b ± 0,04	0,13 ^a ± 0,01	nd	0,3 ± 0,1

* Μέσος όρος ± Τυπική απόκλιση σε mg/L (ως 4-μεθυλο-2-πεντανόλη)

nd: Δεν ανιχνεύτηκε

Μέσοι όροι που δεν παρουσιάζουν κοινό εκθέτη, έχουν στατιστική διαφορά

Όπως ήταν αναμενόμενο η τεχνική ανάλυσης HS SPME GC x GC ToF MS αποδείχθηκε ποιο ακριβείας και με δυνατότητα ανίχνευσης περισσότερων ενώσεων, ακόμα και σε ίχνη, από ότι η τεχνική HS SPME GC MS. Αυτό γίνεται φανερό σε όλες τις οικογένειες ενώσεις αλκοόλες, εστέρες, οξέα, αλδεΐδες-κετόνες, τερπενικές ενώσεις, ενώσεις θείου και άλλες ενώσεις. Η τεχνική HS SPME GC x GC ToF MS μας έδωσε, τόσο πολύ περισσότερες πληροφορίες για τις κατηγορίες ενώσεων όπως οι αλκοόλες, οι εστέρες και τα οξέα, όσο και για κατηγορίες που διαφορετικά δεν θα μπορούσαμε να ανιχνεύσουμε, όπως τερπενικές ενώσεις, ενώσεις θείου, αλδεΐδες και κετόνες. Επιπρόσθετα, άλλο ένα στοιχείο που φανερώνει την αναλυτική δύναμη της

τεχνικής HS SPME GC x GC ToF MS είναι το γεγονός ότι ανιχνεύει περίπου 140 ενώσεις στους οίνους που αναλύσαμε σε αντίθεση με την HS SPME GC MS που ανιχνεύει μόλις περίπου 35 ενώσεις. Η HS SPME GC x GC ToF MS ανιχνεύει 4 φορές περισσότερες ενώσεις από ότι η HS SPME GC MS με τις ίδιες συνθήκες και στα ίδια δείγματα.

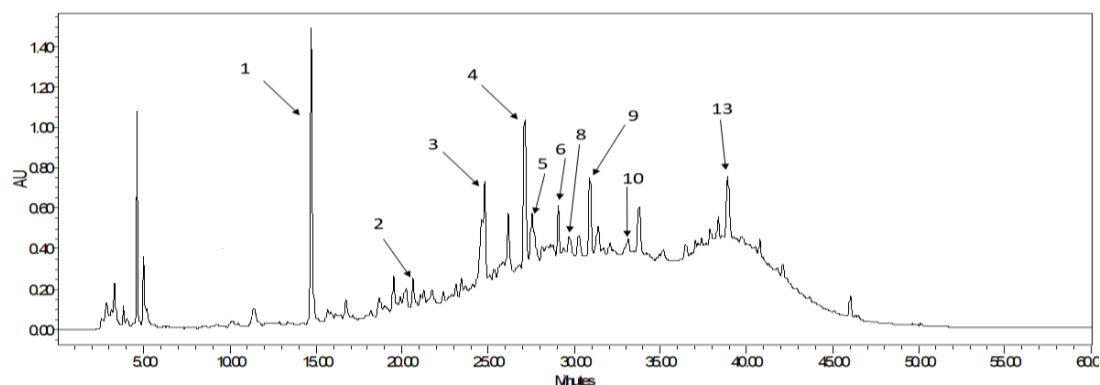
Πιο αναλυτικά, για τις αλκοόλες 1) 1-βουτανόλη, 3-μεθυλ-, 2) 1-προπανόλη, 2-μεθυλ-, 3) βενζυλική αλκοόλη, 4) φαινυλαιθυλική αλκοόλη και 5) 3-αιθυλ-4-μεθυλπενταν-1-όλη παρατηρείται συμφωνία, ότι η ποικιλία Cabernet Sauvignon σημείωσε υψηλότερες συγκεντρώσεις, αν και η απόδοση της κάθε τεχνικής διαφοροποιείτε. Ωστόσο, η τεχνική HS SPME GC x GC ToF MS ήταν σε θέση να μας δώσει στατιστική διαφορά, ως ποιο ακριβείας τεχνική, για τις ενώσεις: 1) 1-Hexanol, 2-ethyl- και 2) 1-Octanol. Αντίθετα, για την ένωση: 1-Hexanol με τεχνική HS SPME GC MS εμφανίζονται υψηλότερη σε ποικιλία Βλάχικο.

Επίσης, για τους εστέρες: 1) βουτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 2) βουτανοϊκό οξύ, 2-μεθυλ-, αιθυλεστέρας, 3) βουτανοϊκό οξύ, 3-μεθυλ-, αιθυλεστέρας, 4) 1-βουτανόλη, 3-μεθυλ-, οξικός, 5) Εξανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 6) προπανοϊκό οξύ, 2-υδροξυ-, αιθυλεστέρας, 7) οκτανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 8) δεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας, 9) βουτανοδιοϊκό οξύ, διαιθυλεστέρας και 10) δωδεκανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας μόνο η τεχνική HS SPME GC x GC ToF MS ήταν σε θέση να μας δώσει στατιστική διαφορά μεταξύ των δύο ποικιλιών. Ενώ, για την ένωση Ethyl Acetate οι απόψεις δίστανται.

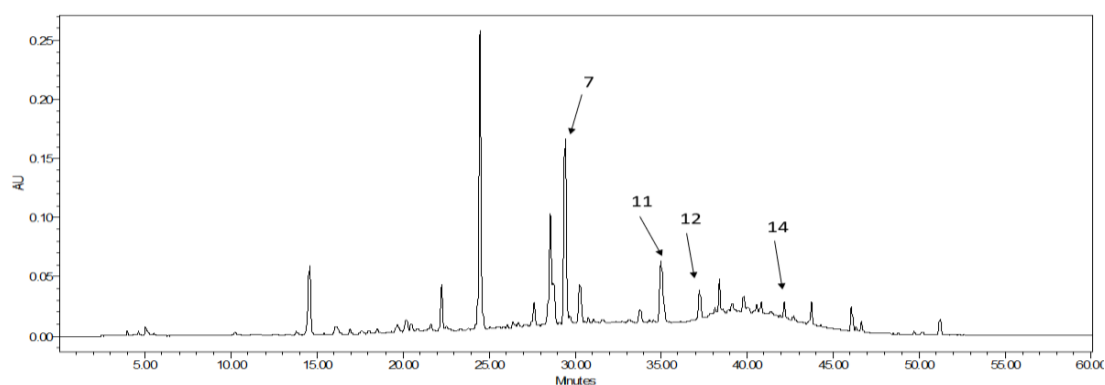
Τέλος, για τα πτητικά οξέα Εξανοϊκό οξύ και Οκτανοϊκό οξύ παρατηρείται συμφωνία ότι η ποικιλία Cabernet Sauvignon σημείωσε υψηλότερες συγκεντρώσεις.

3. Φαινολικές ενώσεις σε οίνο

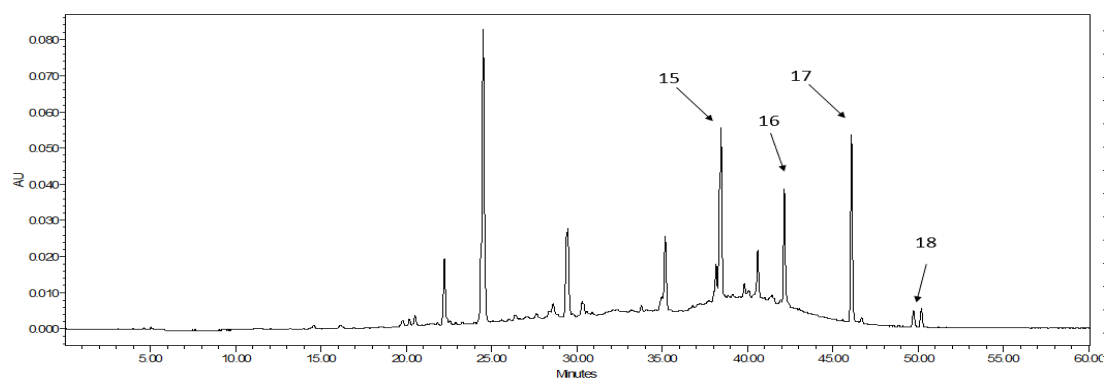
Μελετήθηκαν κρασιά Cabernet Sauvignon και Βλάχικο από δύο διαφορετικά οινοποιεία και δύο εσοδείες. Παρακάτω παρατίθενται τυπικά χρωματογράφημα και τα αποτελέσματα των φαινολικών ενώσεων.



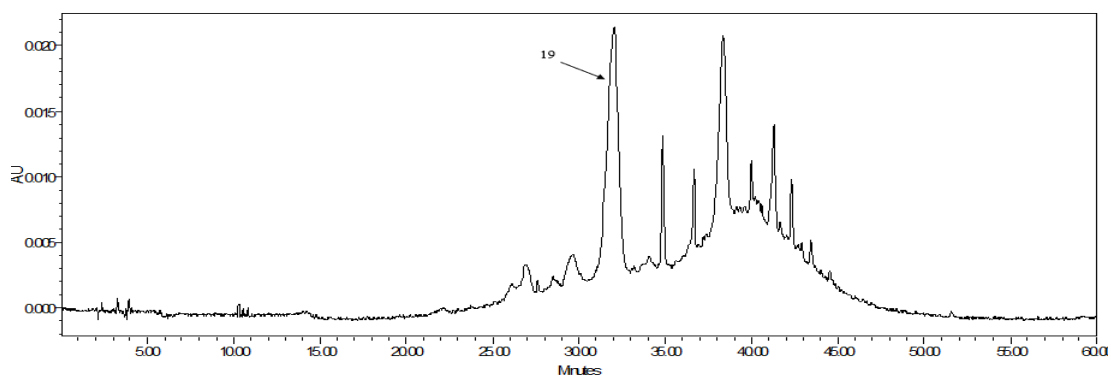
Εικόνα 43. Τυπικό χρωματογράφημα ποικιλίας Cabernet Sauvignon, αναλύθηκαν με HPLC-DAD, στα 210 nm. 1) Γαλλικό οξύ, 2) Προτοκατεχικό οξύ, 3) π-Υδροξυβενζοϊκό οξύ, 4) (+)-Κατεχίνη, 5) Χλωρογενικό οξύ, 6) Βανιλικό οξύ, 8) Συριγγικό οξύ, 9) (-)-Επικατεχίνη, 10) Βανιλίνη, 11) π-Κουμαρικό οξύ, 13) Ελλαγικό οξύ.



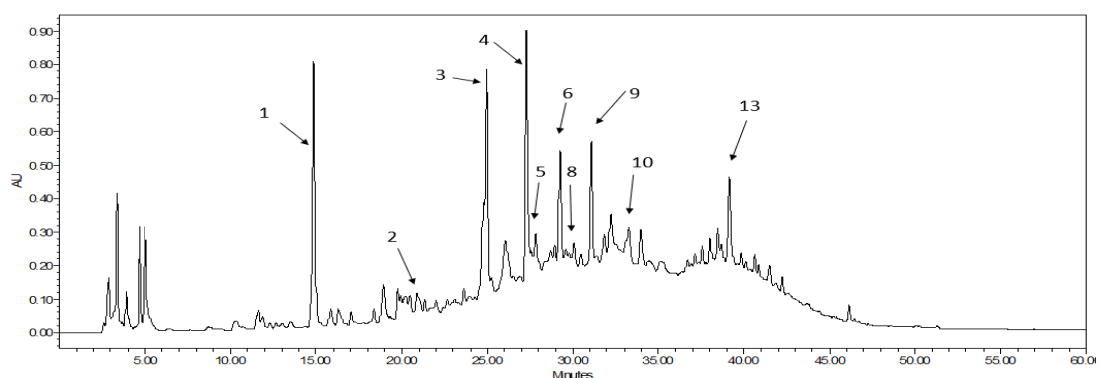
Εικόνα 44. Τυπικό χρωματογράφημα ποικιλίας Cabernet Sauvignon, , αναλύθηκαν με HPLC-DAD, στα 315 nm. 7) Καφεϊκό οξύ, 11) π-Κουμαρικό οξύ, 12) Φερουλικό οξύ, 14) ο-Κουμαρικό οξύ.



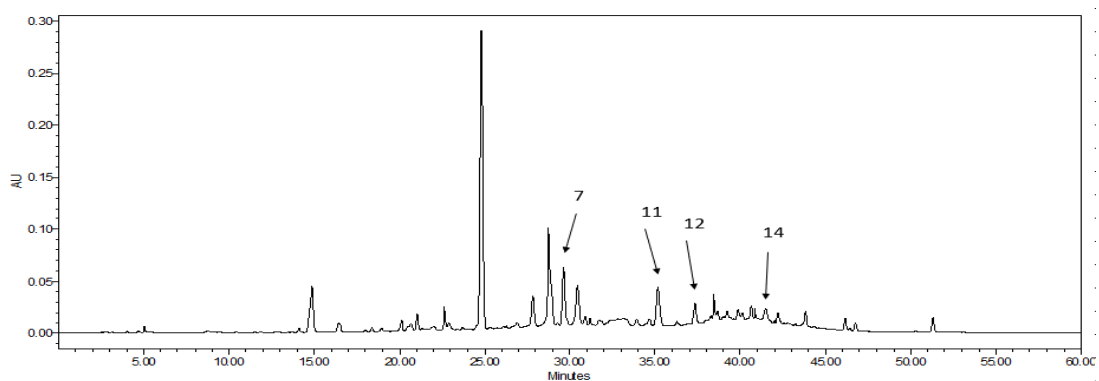
Εικόνα 45. Τυπικό χρωματογράφημα ποικιλίας Cabernet Sauvignon, , αναλύθηκαν με HPLC-DAD, στα 360 nm. 15) Ρουτίνη, 16) Μυρικετίνη, 17) Κερκετίνη, 18) Καμπφερόλη.



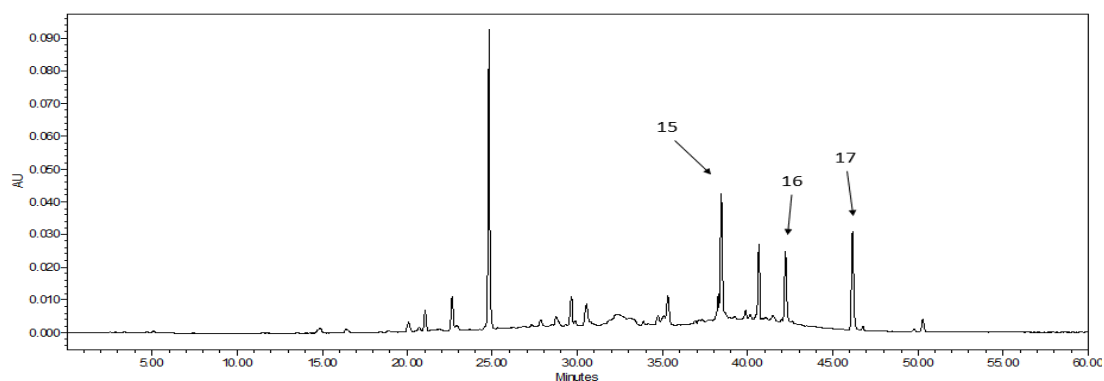
Εικόνα 46. Τυπικό χρωματογράφημα ποικιλίας Cabernet Sauvignon, , αναλύθηκαν με HPLC-DAD, στα 520 nm. 19) Μαλβιδίνη-3-Ο-γλυκοζίτης.



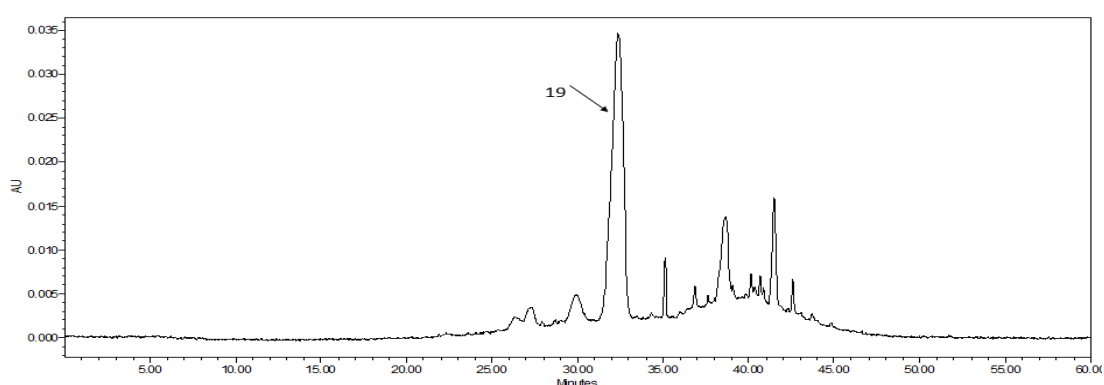
Εικόνα 47. Τυπικό χρωματογράφημα ποικιλίας Βλάχικο, , αναλύθηκαν με HPLC-DAD, στα 210 nm. 1) Γαλλικό οξύ, 2) Προτοκατεχικό οξύ, 3) π-Υδροξυβενζοϊκό οξύ, 4) (+)-Κατεχίνη, 5) Χλωρογενικό οξύ, 6) Βανιλλικό οξύ, 8) Συριγγικό οξύ, 9) (-)-Επικατεχίνη, 10) Βανιλίνη, 11) π-Κουμαρικό οξύ, 13) Ελλαγικό οξύ.



Εικόνα 48. Τυπικό χρωματογράφημα ποικιλίας Βλάχικο, , αναλύθηκαν με HPLC-DAD, στα 315 nm. 7) Καφεϊκό οξύ, 11) π-Κουμαρικό οξύ, 12) Φερουλικό οξύ, 14) ο-Κουμαρικό οξύ.



Εικόνα 49. Τυπικό χρωματογράφημα ποικιλίας Βλάχικο, , αναλύθηκαν με HPLC-DAD, στα 360 nm. 15) Ρουτίνη, 16) Μυρικετίνη, 17) Κερκετίνη.



Εικόνα 50. Τυπικό χρωματογράφημα ποικιλίας Βλάχικο, , αναλύθηκαν με HPLC-DAD, στα 520 nm. 19) Μαλβιδίνη-3-O-γλυκοζίτης.

Πίνακας 23. Φαινολικές ενώσεις, Cabernet Sauvignon από δυο οινοποιεία σε δυο διαφορετικές εσοδείες.

Ερυθροί οίνοι	CS A 17	CS A 18	CS B 17	CS B 18
Ενώσεις				
Γαλλικό οξύ	89,4 *	78,7	63,35	59,4
Πρωτοκατεχικό οξύ	10,407	6,35	12,13	11,88
p-υδροξυβενζοϊκό οξύ	7,6	21,1	8,1	9,35
Χλωρογενικό οξύ	5,43	37,3	22,43	19,2
Βανιλικό οξύ	3,93	10,09	23,3	24,5
Συριγγικό οξύ	10,2	8	5,25	4,87
Ελλαγικό οξύ	35,3	37,7	nd	nd
Καφεϊκό οξύ	15,6	17,4	15,7	18,9
p-κουμαρικό οξύ	3,97	1,42	5,09	3,7
Φερουλικό οξύ	1,9	4,52	1,61	1,8
o-κουμαρικό οξύ	nd	1,768	2,062	2,79
Ρουτίνη	1,98	2,44	3,21	1,42
Μυρικετίνη	3,98	4,46	6,09	5,68
Κερκετίνη	5,92	7,69	10,6	9,9
Καμπφερόλη	0,57	0,737	0,753	0,778
(+)-Κατεχίνη	136,9	84	138	127,5
(-)-Επικατεχίνη	27,4	17,1	21,3	20,9

Βανιλίνη	12,7	23	14,65	15,8
Μαλβιδίνη-3-Ο-γλυκοζίτης	20	11,17	48	52

* Μέσος όρος σε mg/L

nd: Δεν ανιχνεύτηκε

Δεν παρατηρήθηκε στατιστική διαφορά μεταξύ των οίνων ποικιλίας Cabernet Sauvignon τόσο μεταξύ διαφορετικών εσοδειών όσο και διαφορετικών οινοποιείων. Σε επίπεδο σημαντικότητας $p < 0,05$ δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση επομένως, θεωρήσαμε τα δείγματα οίνων ποικιλίας Cabernet Sauvignon ως ένα δείγμα για τις περαιτέρω επεξεργασίες και συγκρίσεις.

Πίνακας 24. Φαινολικές ενώσεις ποικιλίας Βλάχικο, από δυο οινοποιεία σε δυο διαφορετικές εσοδείες.

Ερυθροί οίνοι	VLA Γ 18	VLA Γ 20	VLA Δ 19	VLA Δ 20
Ενώσεις				
Γαλλικό οξύ	46,83 *	49,4	88,5	62,2
Πρωτοκατεχικό οξύ	3,406	3,35	6,3	4,13
p-υδροξυβενζοϊκό οξύ	15,54	22,4	5,13	23,4
Χλωρογενικό οξύ	3,78	9,14	21,1	8,9
Βανιλικό οξύ	9,7	2,23	3,77	6,7
Συριγγικό οξύ	4,31	3,78	4,5	2,14
Ελλαγικό οξύ	19,7	27,8	9,5	11,47
Καφεϊκό οξύ	4,824	5,67	3,35	5,983
p-κουμαρικό οξύ	1,26	2,76	2,05	3,34
Φερουλικό οξύ	1,154	1,565	3,77	1,32
ο-κουμαρικό οξύ	0,749	2,36	1,285	1,2
Ρουτίνη	7,22	9,3	4,151	2,43
Μυρικετίνη	0,871	2,78	2,247	2,56
Κερκετίνη	1,409	3,78	3,178	2,4
Καμπφερόλη	nd	nd	nd	nd
(+)-Κατεχίνη	60,3	92	91,73	103
(-)-Επικατεχίνη	12,9	18,146	21,72	11,4
Βανιλίνη	9,9	13,5	16,1	14,17
Μαλβιδίνη-3-Ο-γλυκοζίτης	17,4	87,2	23,6	53

* Μέσος όρος σε mg/L

nd: Δεν ανιχνεύτηκε

Δεν παρατηρήθηκε στατιστική διαφορά μεταξύ των οίνων ποικιλίας Βλάχικο τόσο μεταξύ διαφορετικών εσοδειών όσο και διαφορετικών οινοποιείων. Σε επίπεδο σημαντικότητας $p < 0,05$ δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση επομένως, θεωρήσαμε τα δείγματα οίνων ποικιλίας Βλάχικο ως ένα δείγμα για τις περαιτέρω επεξεργασίες και συγκρίσεις.

Πίνακας 25. Φαινολικές ενώσεις, Cabernet Sauvignon και Βλάχικο.

Ερυθροί οίνων	CS	VLA
Ενώσεις		
Γαλλικό οξύ	73 * ^a ± 14	62 ^a ± 19
Πρωτοκατεχικό οξύ	10 ^b ± 3	4,3 ^a ± 1,4
p-υδροξυβενζοϊκό οξύ	12 ^a ± 6	17 ^a ± 8
Χλωρογενικό οξύ	21 ^a ± 13	11 ^a ± 7
Βανιλικό οξύ	15 ^a ± 10	6 ^a ± 3
Συριγγικό οξύ	7 ^a ± 3	3,7 ^a ± 1,1
Ελλαγικό οξύ	18 ^a ± 21	17 ^a ± 8
Καφεϊκό οξύ	16,9 ^b ± 1,6	5 ^a ± 1,2
p-κουμαρικό οξύ	3,5 ^a ± 1,5	2,4 ^a ± 0,9
Φερουλικό οξύ	2,5 ^a ± 1,4	2 ^a ± 1,2
ο-κουμαρικό οξύ	1,7 ^a ± 1,2	1,4 ^a ± 0,7
Ρουτίνη	2,3 ^a ± 0,8	6 ^a ± 3
Μυρικετίνη	5,1 ^b ± 1	2,1 ^a ± 0,9
Κερκετίνη	9 ^b ± 2	2,7 ^a ± 1
Καμπφερόλη	0,7 ^b ± 0,1	nd
(+)-Κατεχίνη	122 ^a ± 25	87 ^a ± 18
(-)-Επικατεχίνη	22 ^a ± 4	16 ^a ± 5
Βανιλίνη	17 ^a ± 4	13 ^a ± 3
Μαλβιδίνη-3-O-γλυκοζίτης	33 ^a ± 20	45 ^a ± 32

* Μέσος όρος ± τυπική απόκλιση σε mg/L

nd: Δεν ανιχνεύτηκε

Μέσοι όροι που δεν παρουσιάζουν κοινό εκθέτη, έχουν στατιστική διαφορά

Η πλειοψηφία των φαινολικών ενώσεων δεν παρουσίασαν στατιστικές διαφορές, μεταξύ των δυο ερυθρών ποικιλιών και κυμαινόταν στα ίδια επίπεδα. Προσδιορίστηκαν ενώσεις από τις κατηγορίες, υδροξυβενζοϊκά οξέα, υδροξυκιναμωμικά οξέα, φλαβονόλες, φλαβαν-3-όλες, υδροξυβενζαλδεΐδες και ανθοκυάνες.

Από τα υδροξυβενζοϊκά οξέα, την υψηλότερη συγκέντρωση σημείωσε το γαλλικό οξύ με 73 mg/L και 62 mg/L για την ποικιλία Cabernet Sauvignon και Βλάχικο αντίστοιχα, καθιστώντας το, την πιο άφθονη ένωση. Επίσης, ενώσεις της ίδιας κατηγορίας, σε υψηλά επίπεδα παρέμενε το p-υδροξυβενζοϊκό, το χλωρογενικό, το ελλαγικό και το βανιλικό οξύ με συγκεντρώσεις 12, 21, 18 και 15 mg/L, έναντι 17, 11, 17 και 6 mg/L, αντίστοιχα. Ενώ, σε χαμηλότερη συγκέντρωση εμφανίστηκε το συριγγικό οξύ με 7 mg/L και 3,7, σε Cabernet και Βλάχικο, αντίστοιχα.

Από υδροξυκιναμωμικά οξέα, αυτό που ξεχώρισε ήταν το καφεϊκό οξύ με 16,9 mg/L, έναντι 5 mg/L καθιστώντας την άφθονη ένωση σε αυτή τη κατηγορία. Ακολουθούν το φερουλικό, και ο- και ο- κουμαρινό οξύ, με συγκεντρώσεις 2,5 mg/L, 3,5 mg/L και 1,7 mg/L, έναντι 2 mg/L, 2,4 mg/L και 1,4 mg/L αντίστοιχα για τις δυο ποικιλίες.

Από τις φλαβονόλες, ξεχώρισαν η μυρικετίνη και η κερκετίνη με συγκεντρώσεις 5,1 mg/L και 9 mg/L, έναντι, 2,1 mg/L και 2,7 mg/L, αντίστοιχα για τις ποικιλίες. Ακολούθησε η ρουτίνη με 2,3 mg/L και 6 mg/L, αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η Καμπφερόλη παρουσιάστηκε μόνο στη ποικιλία Cabernet Sauvignon με συγκέντρωση 0,7 mg/L.

Από τις φλαβαν-3-όλες, η (+)-κατεχίνη σημείωσε την υψηλότερη συγκέντρωση, με 122 mg/L και 87 mg/L αντίστοιχα, ενώ σε χαμηλότερα επίπεδα η (-)-επικατεχίνη με 22 mg/L και 16 mg/L αντίστοιχα.

Τέλος, υδροξυβενζαλδεΰδη, η βανιλίνη, σημείωσε συγκέντρωση 17 mg/L και 13 mg/L αντίστοιχα, ενώ η ανθοκυάνη, η μαλβιδίνη σημείωσε συγκέντρωση αρκετά υψηλά και στις δυο ποικιλίες, 33 mg/L και 45 mg/L αντίστοιχα.

Ωστόσο, όσες παρουσίασαν στατιστική διαφορά, παρατηρήθηκαν στη ποικιλία Cabernet Sauvignon. Μερικά παραδείγματα αυτών των ενώσεων είναι: Το Πρωτοκατεχικό οξύ, με 10 mg/L έναντι 4,3 mg/L, που ανήκει στη κατηγορία υδροξυβενζοϊκών οξέων. Ακόμα, το Καφεϊκό οξύ, με 16,9 mg/L έναντι 5mg/L, που ανήκει στη κατηγορία υδροξυκιναμμομικών οξέων. Τέλος, η Μυρικετίνη και η Κερκετίνη και η Καμπφερόλη, με 5,1 mg/L και 9 mg/L, έναντι 2,1 mg/L, 2,7 mg/L αντίστοιχα, που ανήκουν στη κατηγορία φλαβονολών.

Συμπεράσματα

Τυρί Φέτα

- Ενώσεις που πιθανόν να έχουν συνεισφορά στο άρωμα ν-καπροϊκός βυνιλεστέρας, η 3-μεθυλο-2-βουτενόλη (πρενόλη) και ο οκτανοϊκός μεθυλεστέρας.
- Κατά το 1^ο στάδιο (3-17 ημέρες) φαίνεται να αυξάνονται, τα λιπαρά οξέα με 4, 5, 6, 7, 8 και 10 άτομα άνθρακα. Καρβονυλικές ενώσεις, ακετοΐνη, 2-πεντανόνη, η 2 επτανόνη. Αλκοόλες, φαινυλαιθυλική αλκοόλη και 1-προπανόλη. Αιθυλεστέρες με 4, 6 και 8 άτομα άνθρακα. Αντίθετα, μειώνονται, οι τερπενικές ενώσεις και 1-οκτανόλη και 3-οκτανόλη. Σταθερό το οξικό οξύ.
- Κατά το 2^ο στάδιο (17-60 ημέρες) φαίνεται να αυξάνονται, το εξανοϊκό οξύ, η φαινυλαιθυλική αλκοόλη, η βουτανοϊκός αιθυλεστέρας και η 2-επτανόνη. Αντίθετα, μειώνονται το οξικό οξύ, η ακετοΐνη, η 2-πεντανόνη και η 1-προπανόλη. Σταθερά τα οξέα με 4, 8 και 10 άτομα άνθρακα και οι αιθυλεστέρες των 2 τελευταίων οξέων.
- Κατά το 3^ο στάδιο (60-120 ημέρες) φαίνεται να αυξάνονται τα ελεύθερα λιπαρά οξέα με 4, 6, 8 και 10 άτομα άνθρακα. Καρβονυλικές ενώσεις, ακετοΐνη, 2-πεντανόνη και 2-επτανόνη. Αλκοόλες, φαινυλαιθυλική αλκοόλη και 1-προπανόλη. Εστέρες, τερπένια και λακτόνες, βουτανοϊκός αιθυλεστέρας, α-πινένιο και δ-δωδεκαλακτόνη. Αντίθετα, μειώνεται το οξικό οξύ. Σταθερά οι αιθυλεστέρες με 6 και 8 άτομα άνθρακα

Στραγγιστό γιαούρτι

- Φαίνεται υψηλότερη συγκέντρωση βουτανοϊκού οξέος, ακετοΐνης, ακεταλδεΐδης, ακετόνης και προπανοϊκού οξέος στα γιαούρτια με υψηλότερο επίπεδο λίπους. Αντίθετα, η συγκέντρωση της ισοπροπυλικής αλκοόλης, του αιθυλεστέρα οξικού οξέος και της 4-μεθυλ-6-επτεν-3-όλης, είναι υψηλότερη σε αυτά με χαμηλότερο επίπεδο λίπους.
- Τα γιαούρτια, διαφορετικών περιοχών, είχαν διαφορετικά επίπεδα τερπενικών ενώσεων, α-πινένιο, π-κυμένιο, ο-κυμένιο και π-κρεσόλη.

Πτητικές ενώσεις ερυθρών οίνων

- Οι οίνοι Cabernet Sauvignon παρουσιάζουν ενώσεις όπως, 2-μέθυλ-βουτανοϊκός αιθυλεστέρας, 3-μεθυλ-βουτανοϊκό οξύ, βενζυλική αλκοόλη, ν-εξαδεκανοϊκό οξύ, καθώς επίσης καμφένιο, οξειδίο λιναλοόλης και κιτρονελλόλη.
- Οι οίνοι Βλάχικο παρουσιάζουν ενώσεις όπως, ακεταλδεΐδη, 2-αίθυλ-1-εξανόλη, εξαδεκανοϊκός αιθυλεστέρας και δωδεκανοϊκό οξύ, καθώς και ευγενόλη.
- Προσδιορίζονται πολλές περισσότερες ενώσεις με την δισδιάστατη χρωματογραφία, 4 φορές περισσότερες.

Φαινολικές ενώσεις ερυθρών οίνων

- Αρκετές φαινολικές ενώσεις παρουσιάζονται σε υψηλότερα επίπεδα σε Cabernet Sauvignon σε σχέση με το Βλάχικο και η καμπερόλη προσδιορίστηκε μόνο σε Cabernet Sauvignon.

Βιβλιογραφία

- Akcos, Y., Ezer, N., Çalis, I., Demirdamar, R., & Tel, B. C. (1999). Polyphenolic compounds of *Sideritis lycia* and their anti-inflammatory activity. *Pharmaceutical Biology*, 37(2), 118–122. <https://doi.org/10.1076/phbi.37.2.118.6081>
- Alonso, L., & Fraga, M. J. (2001). Simple and rapid analysis for quantitation of the most important volatile flavor compounds in yogurt by headspace gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatographic Science*, 39(7), 297–300. <https://doi.org/10.1093/chromsci/39.7.297>
- Alti-Palacios, L., Martínez, J., Teixeira, J. A. C., Câmara, J. S., & Perestrelo, R. (2023). Influence of cold pre-fermentation maceration on the volatilomic pattern and aroma of white wines. *Foods*, 12(6), 1135. <https://doi.org/10.3390/foods12061135>
- Andiç, S., Tunçtürk, Y., & Boran, G. (2015). Changes in volatile compounds of cheese. In *Processing and impact on active components in food* (pp. 231–239). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-404699-3.00028-7>
- Anifantakis, E. M. (1996). Traditional Feta cheese. In R. K. Robinson & A. Y. Tamime (Eds.), *Feta and related cheeses* (pp. 49). Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9781845698225.49>
- Antalick, G., Perello, M.-C., & De Revel, G. (2014). Esters in wines: New insight through the establishment of a database of French wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 65(3), 293–304. <https://doi.org/10.5344/ajev.2014.13133>
- Aslan, İ., Kılıç, T., Gören, A. C., & Topçu, G. (2006). Toxicity of acetone extract of *Sideritis trojana* and 7-epicandiciol, 7-epicandiciol diacetate and 18-acetylsideroxol against stored pests *Acanthoscelides obtectus* (Say), *Sitophilus granarius* (L.) and *Ephestia kuehniella* (Zell.). *Industrial Crops and Products*, 23(2), 171–176. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2005.05.006>
- Ayivi, R. D., & Ibrahim, S. A. (2022). Lactic acid bacteria: An essential probiotic and starter culture for the production of yoghurt. *International Journal of Food Science & Technology*, 57(11), 7008–7025. <https://doi.org/10.1111/ijfs.16076>
- Aznar, M., López, R., Cacho, J. F., & Ferreira, V. (2001). Identification and quantification of impact odorants of aged red wines from Rioja: GC-olfactometry, quantitative GC-MS, and odor evaluation of HPLC fractions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(6), 2924–2929. <https://doi.org/10.1021/jf0101945>
- Baroň, M., Kumšta, M., Prokeš, K., Tomášková, L., & Tomková, M. (2017). The inhibition of *Saccharomyces cerevisiae* population during alcoholic fermentation of grape must by octanoic, decanoic and dodecanoic acid mixture. *BIO Web of Conferences*, 9, 02025. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20170902025>

- Belmiro, T. M. C., Pereira, C. F., & Paim, A. P. S. (2017). Red wines from South America: Content of phenolic compounds and chemometric distinction by origin. *Microchemical Journal*, 133, 114–120. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.03.018>
- Bernays, E., & De Luca, C. (1981). Insect antifeedant properties of an iridoid glycoside: Ipolamiide. *Experientia*, 37(12), 1289–1290. <https://doi.org/10.1007/BF01948365>
- Biniari, K., Xenaki, M., Daskalakis, I., Rusjan, D., Bouza, D., & Stavrakaki, M. (2020). Polyphenolic compounds and antioxidants of skin and berry grapes of Greek *Vitis vinifera* cultivars in relation to climate conditions. *Food Chemistry*, 307, 125518. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125518>
- Bintsis, T., & Department of Agricultural Technology, TEI of West Macedonia, Florina, Greece. (2018). Lactic acid bacteria as starter cultures: An update in their metabolism and genetics. *AIMS Microbiology*, 4(4), 665–684. <https://doi.org/10.3934/microbiol.2018.4.665>
- Bintsis, T., & Robinson, R. K. (2004). A study of the effects of adjunct cultures on the aroma compounds of Feta-type cheese. *Food Chemistry*, 88(3), 435–441. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.01.057>
- Black, C. A., Parker, M., Siebert, T. E., Capone, D. L., & Francis, I. L. (2015). Terpenoids and their role in wine flavour: Recent advances: Terpenoids: Role in wine flavour. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 21, 582–600. <https://doi.org/10.1111/ajgw.12186>
- Boulton, R., Singleton, V. L., Bisson, L. F., & Kunkee, R. E. (1996). *Principles and practices of winemaking*. Springer Science & Business Media, New York, NY, USA.
- Bozoudi, D., Kondyli, E., Claps, S., Hatzikamari, M., Michaelidou, A., Biliaderis, C. G., & Litopoulou-Tzanetaki, E. (2018). Compositional characteristics and volatile organic compounds of traditional PDO Feta cheese made in two different mountainous areas of Greece. *International Journal of Dairy Technology*, 71(3), 673–682. <https://doi.org/10.1111/1471-0307.12497>
- Bravo, M. N., Silva, S., Coelho, A. V., Boas, L. V., & Bronze, M. R. (2006). Analysis of phenolic compounds in Muscatel wines produced in Portugal. *Analytica Chimica Acta*, 563(1–2), 84–92. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.11.054>
- Bruno, M., Piozzi, F., Arnold, N. A., Başer, K. H. C., Tabanca, N., & Kirimer, N. (2005). Kaurane diterpenoids from three *Sideritis* species. *Turkish Journal of Chemistry*, 29(1), Article 7. <https://journals.tubitak.gov.tr/chem/vol29/iss1/7>
- Buckingham, J., & Munasinghe, V. R. N. (2015). *Dictionary of flavonoids* (1st ed.). CRC Press, Boca Raton, FL, USA. <https://doi.org/10.1201/b18170>
- Califano, A. N., & Bevilacqua, A. E. (2000). Multivariate analysis of the organic acids content of Gouda-type cheese during ripening. *Journal of Food Composition and Analysis*, 13(6), 949–960. <https://doi.org/10.1006/jfca.2000.0930>

- Carpena, M., Fraga-Corral, M., Otero, P., Nogueira, R. A., Garcia-Oliveira, P., Prieto, M. A., & Simal-Gandara, J. (2020). Secondary aroma: Influence of wine microorganisms in their aroma profile. *Foods*, 10(1), 51. <https://doi.org/10.3390/foods10010051>
- Castellari, M., Sartini, E., Fabiani, A., Arfelli, G., & Amati, A. (2002). Analysis of wine phenolics by high-performance liquid chromatography using a monolithic type column. *Journal of Chromatography A*, 973(1–2), 221–227. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)01195-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)01195-0)
- Cerny, C., & Grosch, W. (1996). Evaluation of potent odorants in roasted beef by aroma extract dilution analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(7), 2352–2358. <https://doi.org/10.1021/jf950835n>
- Chen, C., Zhao, S., Hao, G., Yu, H., Tian, H., & Zhao, G. (2017). Role of lactic acid bacteria on the yogurt flavour: A review. *International Journal of Food Properties*, 20(sup1), S316–S330. <https://doi.org/10.1080/10942912.2017.1295988>
- Cheng, H. (2010). Volatile flavor compounds in yogurt: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50(10), 938–950. <https://doi.org/10.1080/10408390903044081>
- Chin, S.-T., Eyres, G. T., & Marriott, P. J. (2011). Identification of potent odourants in wine and brewed coffee using gas chromatography-olfactometry and comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1218(42), 7487–7498. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.06.039>
- Collins, Y. F., McSweeney, P. L. H., & Wilkinson, M. G. (2003). Lipolysis and free fatty acid catabolism in cheese: A review of current knowledge. *International Dairy Journal*, 13(11), 841–866. [https://doi.org/10.1016/S0958-6946\(03\)00109-2](https://doi.org/10.1016/S0958-6946(03)00109-2)
- Coombe, B. G., & Dry, P. R. (Eds.). (1998). *Viticulture Volume 1: Resources*. Wiley-Blackwell. Chichester, West Sussex, UK.
- Cushnie, T. P. T., & Lamb, A. J. (2005). Antimicrobial activity of flavonoids. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 26(5), 343–356. <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2005.09.002>
- Dan, T., Wang, D., Jin, R. L., Zhang, H. P., Zhou, T. T., & Sun, T. S. (2017). Characterization of volatile compounds in fermented milk using solid-phase microextraction methods coupled with gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Dairy Science*, 100(4), 2488–2500. <https://doi.org/10.3168/jds.2016-11528>
- Dan, T., Wang, D., Wu, S., Jin, R., Ren, W., & Sun, T. (2017). Profiles of volatile flavor compounds in milk fermented with different proportional combinations of *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *Bulgarius* and *Streptococcus thermophilus*. *Molecules*, 22(10), 1633. <https://doi.org/10.3390/molecules22101633>

- Davioud, E., Bailleul, F., Delaveau, P., & Debray, M. M. (1989). Iridoid glucosides and phenylpropanoid glycosides from *Deplanchea speciosa*. *Planta Medica*, 55(1), 87. <https://doi.org/10.1055/s-2006-961836>
- de la Fuente-Blanco, A., Sáenz-Navajas, M.-P., & Ferreira, V. (2016). On the effects of higher alcohols on red wine aroma. *Food Chemistry*, 210, 107–114. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.04.021>
- De Melo Pereira, G. V., Medeiros, A. B. P., Camara, M. C., Magalhães Júnior, A. I., De Carvalho Neto, D. P., Bier, M. C. J., & Soccol, C. R. (2019). Production and recovery of bioaromas synthesized by microorganisms. In *The role of alternative and innovative food ingredients and products in consumer wellness* (pp. 315–338). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816453-2.00011-5>
- De Villiers, A., Cabooter, D., Lynen, F., Desmet, G., & Sandra, P. (2011). High-efficiency high performance liquid chromatographic analysis of red wine anthocyanins. *Journal of Chromatography A*, 1218(29), 4660–4670. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.05.042>
- Delgado, F. J., González-Crespo, J., Cava, R., & Ramírez, R. (2011a). Changes in the volatile profile of a raw goat milk cheese treated by hydrostatic high pressure at different stages of maturation. *International Dairy Journal*, 21(3), 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2010.10.006>
- Delgado, F. J., González-Crespo, J., Cava, R., & Ramírez, R. (2011b). Formation of the aroma of a raw goat milk cheese during maturation analysed by SPME–GC–MS. *Food Chemistry*, 129(3), 1156–1163. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.05.096>
- Díaz-Maroto, M. C., Schneider, R., & Baumes, R. (2005). Formation pathways of ethyl esters of branched short-chain fatty acids during wine aging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(9), 3503–3509. <https://doi.org/10.1021/jf0480425>
- Du, X., & Cadwallader, K. R. (2014). Identification of predominant aroma compounds in cheese by GC-MS and GC-Olfactometry. *Journal of Dairy Science*, 97(12), 7354–7370. <https://doi.org/10.3168/jds.2014-8461>
- Duan, W.-P., Zhu, B.-Q., Song, R.-R., Zhang, B., Lan, Y.-B., Zhu, X., Duan, C.-Q., & Han, S.-Y. (2018). Volatile composition and aromatic attributes of wine made with *Vitis vinifera* L. cv Cabernet Sauvignon grapes in the Xinjiang region of China: Effect of different commercial yeasts. *International Journal of Food Properties*, 21(1), 1423–1441. <https://doi.org/10.1080/10942912.2018.1479860>
- Ebeler, S. E., & Thorngate, J. H. (2009). Wine chemistry and flavor: Looking into the crystal glass. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(18), 8098–8108. <https://doi.org/10.1021/jf9000555>

- Ezer, N., Sakar, M. K., Rodríguez, B., & Torre, M. C. D. (1992). Flavonoid glycosides and a phenylpropanoid glycoside from *Sideritis perfoliata*. *International Journal of Pharmacognosy*, 30(1), 61–65. <https://doi.org/10.3109/13880209209054633>
- Flamini, R., & Traldi, P. (2013). Mass spectrometry in grape and wine chemistry. *Mass Spectrometry Reviews*, 32(3), 156–170. <https://doi.org/10.1002/mas.21361>
- Forster, H., Niklas, H., & Lutz, S. (1980). Antispasmodic effects of some medicinal plants. *Planta Medica*, 40(12), 309–319. <https://doi.org/10.1055/s-2008-1074977>
- Furdikova, K., Bajnociova, L., Malik, F., & Spanik, I. (2017). Investigation of volatile profile of varietal Gewurztraminer wines using two-dimensional gas chromatography. *Journal of Food and Nutrition Research*, 56(1), 73–85.
- Gallardo-Escamilla, F. J., Kelly, A. L., & Delahunty, C. M. (2005). Influence of starter culture on flavor and headspace volatile profiles of fermented whey and whey produced from fermented milk. *Journal of Dairy Science*, 88(11), 3745–3753. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(05\)73060-5](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(05)73060-5)
- García-Muñoz, S., Vincent, M., Ryan, D., et al. (2008). Phenolic composition and antioxidant activity in red wines obtained from phenolic enriched grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(14), 5790–5798. <https://doi.org/10.1021/jf0734579>
- Gatzias, I. S., Karabagias, I. K., Kontominas, M. G., & Badeka, A. V. (2020). Geographical differentiation of feta cheese from northern Greece based on physicochemical parameters, volatile compounds, and fatty acids. *LWT*, 131, 109615. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109615>
- Georgala, A., Moschopoulou, E., Aktypis, A., Massouras, T., Zoidou, E., Kandarakis, I., & Anifantakis, E. (2005). Evolution of lipolysis during the ripening of traditional Feta cheese. *Food Chemistry*, 93(1), 73–80. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.09.007>
- Georgiev, M. G., Goranov, B., Ilyazova, A., Ibrahim, S., & Krastanov, A. (2021). Solid-phase micro extraction coupled with GC–MS for determination of the metabolite profile of newly isolated strains of *Lactobacillus delbrueckii* ssp. *Bulgaricus*. *Food Science and Applied Biotechnology*, 4(1), 38. <https://doi.org/10.30721/fsab2021.v4.i1.111>
- Gonçalves, J., Silva, C. L., Castilho, P. C., & Câmara, J. S. (2013). An attractive, sensitive and high-throughput strategy based on microextraction by packed sorbent followed by UHPLC-PDA analysis for quantification of hydroxybenzoic and hydroxycinnamic acids in wines. *Microchemical Journal*, 106, 129–138. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.05.037>
- Güler, Z. (2007). Changes in salted yoghurt during storage. *International Journal of Food Science & Technology*, 42(2), 235–245. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.01505.x>

- Hayek, S. A., Gyawali, R., Aljaloud, S. O., Krastanov, A., & Ibrahim, S. A. (2019). Cultivation media for lactic acid bacteria used in dairy products. *Journal of Dairy Research*, 86(4), 490–502. <https://doi.org/10.1017/S002202991900075X>
- He, Y., Wang, X., Li, P., Lv, Y., Nan, H., Wen, L., & Wang, Z. (2023). Research progress of wine aroma components: A critical review. *Food Chemistry*, 402, 134491. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134491>
- Hemme, D. H., Schmal, V., & Auclair, J. E. (1981). Effect of the addition of extracts of thermophilic lactobacilli on acid production by *Streptococcus thermophilus* in milk. *Journal of Dairy Research*, 48(1), 139–148. <https://doi.org/10.1017/S0022029900021555>
- Hu, Y., Zhang, L., Wen, R., Chen, Q., & Kong, B. (2022). Role of lactic acid bacteria in flavor development in traditional Chinese fermented foods: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 62(10), 2741–2755. <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1858269>
- Irigoyen, A., Ortigosa, M., Juansaras, I., Oneca, M., & Torre, P. (2007). Influence of an adjunct culture of *Lactobacillus* on the free amino acids and volatile compounds in a Roncal-type ewe's-milk cheese. *Food Chemistry*, 100(1), 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.09.011>
- Jackson, R. S. (2008). *Wine science: Principles and applications* (3rd ed.). Academic Press, London, England, UK.
- Jackson, R. S. (2014). Chemical constituents of grapes and wine. In *Wine Science* (pp. 347–426). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381468-5.00006-3>
- Jackson, R. S. (2014). *Wine science: Principles and applications* (4th ed.). Academic Press, San Diego, CA, USA.
- Jiménez-Lorenzo, R., Farines, V., Sablayrolles, J.-M., Camarasa, C., & Bloem, A. (2022). New insights into the origin of volatile sulfur compounds during wine fermentation and their evolution during aging. *Fermentation*, 8(4), 139. <https://doi.org/10.3390/fermentation8040139>
- Kallithraka, S., Mohdaly, A. A. A., Makris, D. P., & Kefalas, P. (2005). Determination of major antioxidants and polyphenols in grape pomace using solid-phase extraction and liquid chromatography–high-performance thin-layer chromatography. *Journal of Food Composition and Analysis*, 18(1), 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2004.09.002>
- Kallithraka, S., Salacha, M. I., & Tzourou, I. (2009). Changes in phenolic composition and antioxidant activity of white wine during bottle storage: Accelerated browning test versus bottle storage. *Food Chemistry*, 113(2), 500–505. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.07.086>
- Kaminarides, S., Stamou, P., & Massouras, T. (2007). Comparison of the characteristics of set type yoghurt made from ovine milk of different fat content. *International Journal of Food Science & Technology*, 42(9), 1019–1028. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.01320.x>

- Katsiari, M. C., Voutsinas, L. P., Alichanidis, E., & Roussis, I. G. (2000). Lipolysis in reduced sodium Feta cheese made by partial substitution of NaCl by KCl. *International Dairy Journal*, 10(5–6), 369–373. [https://doi.org/10.1016/S0958-6946\(00\)00067-4](https://doi.org/10.1016/S0958-6946(00)00067-4)
- Kekelidze, I., Ebelashvili, N., Japaridze, M., Chankvetadze, B., & Chankvetadze, L. (2018). Phenolic antioxidants in red dessert wine produced with innovative technology. *Annals of Agrarian Science*, 16(1), 34–38. <https://doi.org/10.1016/j.aasci.2017.12.005>
- Kennedy, J. A., & Waterhouse, A. L. (2000). Analysis of pigmented tannins in wine by HPLC. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(5), 1693–1699. <https://doi.org/10.1021/jf9909756>
- Kolb, B., & Ettre, L. S. (2006). *Static headspace-gas chromatography: Theory and practice*. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, USA.
- Komes, D., Ulrich, D., & Lovric, T. (2006). Characterization of odor-active compounds in Croatian Rhine Riesling wine, subregion Zagorje. *European Food Research and Technology*, 222(1–2), 1–7. <https://doi.org/10.1007/s00217-005-0094-y>
- Kondyli, E., Pappa, E. C., & Vlachou, A. M. (2012). Effect of package type on the composition and volatile compounds of Feta cheese. *Small Ruminant Research*, 108(1–3), 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.smallrumres.2012.06.014>
- Kourakou-Dragona, S. (2010). Vlachiko: A unique variety of Epirus. *Journal of Greek Viticulture*, 28(3), 211–225.
- Liu, S., Lou, Y., Li, Y., Zhao, Y., Laaksonen, O., Li, P., Zhang, J., Battino, M., Yang, B., & Gu, Q. (2023). Aroma characteristics of volatile compounds brought by variations in microbes in winemaking. *Food Chemistry*, 420, 136075. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.136075>
- Lubbers, S., Verret, C., & Voilley, A. (2001). The effect of glycerol on the perceived aroma of a model wine and a white wine. *LWT - Food Science and Technology*, 34(4), 262–265. <https://doi.org/10.1006/fstl.2001.0766>
- Marinaki, M., Sampsonidis, I., Lioupi, A., Arapitsas, P., Thomaidis, N., Zinoviadou, K., & Theodoridis, G. (2023). Development of two-level design of experiments for the optimization of a HS-SPME-GC-MS method to study Greek monovarietal PDO and PGI wines. *Talanta*, 253, 123987. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123987>
- Marquez, A., Serratos, M. P., Lopez-Toledano, A., & Merida, J. (2012). Colour and phenolic compounds in sweet red wines from Merlot and Tempranillo grapes chamber-dried under controlled conditions. *Food Chemistry*, 130(1), 111–120. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.07.010>
- Marriott, P. J., & Kinghorn, R. M. (2005). Two-dimensional gas chromatography with mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1071(1–2), 133–144.
- Marsili, R. T. (1999). *Flavor, fragrance, and odor analysis*. Marcel Dekker.

- Massouras, T., Pappa, E. C., & Mallatou, H. (2006). Headspace analysis of volatile flavour compounds of teleme cheese made from sheep and goat milk. *International Journal of Dairy Technology*, 59(4), 250–256. <https://doi.org/10.1111/j.1471-0307.2006.00268.x>
- Massouras, T., Zoidou, E., Baradaki, Z., & Karela, M. (2023). Physicochemical, microbiological and sensory characteristics of white brined cheese ripened and preserved in large-capacity stainless steel tanks. *Foods*, 12(12), 2332. <https://doi.org/10.3390/foods12122332>
- Mateus, N., & De Freitas, V. (2001). Evolution and stability of anthocyanin-derived pigments during Port wine aging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(11), 5217–5222. <https://doi.org/10.1021/jf0106547>
- McSweeney, P. L. H., & Sousa, M. J. (2000). Biochemical pathways for the production of flavour compounds in cheeses during ripening: A review. *Le Lait*, 80(3), 293–324. <https://doi.org/10.1051/lait:2000127>
- Meyer, A. S., Yi, O.-S., Pearson, D. A., Waterhouse, A. L., & Frankel, E. N. (1997). Inhibition of human low-density lipoprotein oxidation in relation to composition of phenolic antioxidants in grapes (*Vitis vinifera*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(5), 1638–1643. <https://doi.org/10.1021/jf960721a>
- Moreno-Arribas, M. V., & Polo, M. C. (2009). *Wine chemistry and biochemistry*. Springer, New York, NY, USA.
- Muñoz-Redondo, J. M., Ruiz-Moreno, M. J., Puertas, B., Cantos-Villar, E., & Moreno-Rojas, J. M. (2020). Multivariate optimization of headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of terpenoids in sparkling wines. *Talanta*, 208, 120483. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120483>
- Ott, A., Hugi, A., Baumgartner, M., & Chaintreau, A. (2000). Sensory investigation of yogurt flavor perception: Mutual influence of volatiles and acidity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(2), 441–450. <https://doi.org/10.1021/jf990432x>
- Oyeniran, A., Gyawali, R., Aljaloud, S. O., Krastanov, A., & Ibrahim, S. A. (2020). Probiotic characteristics and health benefits of the yogurt bacterium *Lactobacillus delbrueckii* sp. *bulgaricus*. *IntechOpen*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.86939>
- Papademas, P., & Bintsis, T. (2010). Making of traditional Greek cheeses. *Dairy Science & Technology*, 90(6), 783–796. <https://doi.org/10.1051/dst/2010015>
- Pawliszyn, J. (1997). *Solid phase microextraction: Theory and practice*. Wiley-VCH.
- Pawliszyn, J. (2012). *Handbook of solid phase microextraction*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands.
- Peralta, J. M., Ríos, N. S., & Mercado, E. G. (2015). Determination of volatile compounds in feta cheese by GC-MS using solid-phase microextraction (SPME). *Journal of Chromatography A*, 1415, 156-165. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.08.055>

- Pereira, V., Câmara, J. S., Cacho, J., & Marques, J. C. (2010). HPLC-DAD methodology for the quantification of organic acids, furans and polyphenols by direct injection of wine samples. *Journal of Separation Science*, 33(9), 1204–1215. <https://doi.org/10.1002/jssc.200900784>
- Perestrelo, R., Fernandes, A., Albuquerque, F. F., Marques, J. C., & Câmara, J. S. (2006). Analytical characterization of the aroma of Tinta Negra Mole red wine: Identification of the main odorants compounds. *Analytica Chimica Acta*, 563(1–2), 154–164. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.10.023>
- Pillonel, L., Badertscher, R., Froidevaux, P., & Bosset, J. O. (2002). Analytical methods for the determination of the geographic origin of Emmental cheese: Volatile compounds by GC/MS-FID and electronic nose. *European Food Research and Technology*, 215(3), 260–267. <https://doi.org/10.1007/s00217-002-0559-x>
- Ponder, A., Frąckowiak, M., Kruk, M., & Hallmann, E. (2024). Estimation of chemical compounds in selected Italian and French wines produced through organic and conventional methods. *Applied Sciences*, 14(6), 2466. <https://doi.org/10.3390/app14062466>
- Pourahmad, R., & Mazaheri Assadi, M. (2005). Yoghurt production by Iranian native starter cultures. *Nutrition & Food Science*, 35(6), 410–415. <https://doi.org/10.1108/00346650510633819>
- Revilla, E., & Ryan, J. M. (2000). Analysis of several phenolic compounds with potential antioxidant properties in grape extracts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(8), 3590–3597. <https://doi.org/10.1021/jf000228y>
- Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., & Dubourdieu, D. (2006). *Handbook of enology: The chemistry of wine stabilization and treatments*. John Wiley & Sons, Ltd, Oxford, England, UK. <https://doi.org/10.1002/0470010398>
- Robinson, J., & Harding, J. (2015). *The Oxford companion to wine* (4th ed.). Oxford University Press.
- Robinson, J., & Harding, J. (2015). *Wine grapes: A complete guide to 1,368 vine varieties, including their origins and flavours*. HarperCollins.
- Roussis, I. G., Lambropoulos, I., Tzimas, P., Gkoulioti, A., Marinos, V., Tsoupeis, D., & Boutaris, I. (2008). Antioxidant activities of some Greek wines and wine phenolic extracts. *Journal of Food Composition and Analysis*, 21(8), 614–621. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2008.02.011>
- Roussis, I. G., Voudouris, E. K., & Kontominas, M. G. (1988). Influence of lipolytic and proteolytic *Pseudomonas fluorescens* strain GR83 on the quality of Feta cheese. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 21(3), 131–136.
- Roussis, I.G., M. Patrianakou, και A. Drossiadis. (2016). Protection of Aroma Volatiles in a Red Wine with Low Sulphur Dioxide by a Mixture of Glutathione, Caffeic Acid and Gallic Acid. *South African Journal of Enology and Viticulture* 34, τχ. 2. <https://doi.org/10.21548/34-2-1103>.

- Roussis, Ioannis G., Ioannis Lambropoulos, και Despina Papadopoulou. (2005). Inhibition of the decline of volatile esters and terpenols during oxidative storage of muscat-white and xinomavro-red wine by caffeic acid and n-acetyl-cysteine. *Food Chemistry* 93, τχ. 3. 485–92. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.10.025>.
- Ruiz, J., Kiene, F., Belda, I., Fracassetti, D., Marquina, D., Navascués, E., Calderón, F., Benito, A., Rauhut, D., Santos, A., & Benito, S. (2019). Effects on varietal aromas during winemaking: A review of the impact of varietal aromas on the flavor of wine. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 103(18), 7425–7450. <https://doi.org/10.1007/s00253-019-10008-9>
- Sahingil, D., Hayaloglu, A. A., Simsek, O., & Ozer, B. (2014). Changes in volatile composition, proteolysis and textural and sensory properties of white-brined cheese: Effects of ripening temperature and adjunct culture. *Dairy Science & Technology*, 94(6), 603–623. <https://doi.org/10.1007/s13594-014-0185-2>
- Sarantinopoulos, P., Kalantzopoulos, G., & Tsakalidou, E. (2001). Citrate metabolism by *Enterococcus faecalis* FAIR-E 229. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(12), 5482–5487. <https://doi.org/10.1128/AEM.67.12.5482-5487.2001>
- Silva, L. R., Andrade, P. B., Valentão, P., Seabra, R. M., Trujillo, M. E., & Velázquez, E. (2005). Analysis of non-coloured phenolics in red wine: Effect of *Dekkera bruxellensis* yeast. *Food Chemistry*, 89(2), 185–189. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.02.019>
- Singh, T. K., Cadwallader, K. R., & Drake, M. (2007). Biochemical processes in the production of flavor in milk and milk products. In Y. H. Hui (Ed.), *Handbook of food products manufacturing* (1st ed., pp. 715–748). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9780470113554.ch78>
- Smit, G., Smit, B. A., & Engels, W. J. M. (2005). Flavour formation by lactic acid bacteria and biochemical flavour profiling of cheese products. *FEMS Microbiology Reviews*, 29(3), 591–610. <https://doi.org/10.1016/j.fmrre.2005.04.002>
- Smith, R. M. (2004). *Understanding mass spectra: A basic approach* (2nd ed.). John Wiley & Sons.
- Snyder, L. R., Kirkland, J. J., & Dolan, J. W. (2012). *Introduction to modern liquid chromatography* (3rd ed.). Wiley-Interscience.
- Stamatopoulos, P., Brohan, E., Prevost, C., Siebert, T. E., Herderich, M., & Darriet, P. (2016). Influence of chirality of lactones on the perception of some typical fruity notes through perceptual interaction phenomena in Bordeaux dessert wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(43), 8160–8167. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b03117>
- Stamatopoulos, P., Frérot, E., Tempère, S., Pons, A., & Darriet, P. (2014). Identification of a new lactone contributing to overripe orange aroma in Bordeaux dessert wines via perceptual interaction phenomena. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(12), 2469–2478. <https://doi.org/10.1021/jf405397c>

- Styger, G., Prior, B., & Bauer, F. F. (2011). Wine flavor and aroma. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 38(9), 1145–1159. <https://doi.org/10.1007/s10295-011-1018-4>
- Tao, Y., Li, H., Wang, H., & Zhang, L. (2008). Volatile compounds of young Cabernet Sauvignon red wine from Changli County (China). *Journal of Food Composition and Analysis*, 21(8), 689–694. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2008.05.007>
- Tarola, A. M., & Giannetti, V. (2007). Determination by LC of polyphenols in Italian red wine. *Chromatographia*, 65(5–6), 367–371. <https://doi.org/10.1365/s10337-006-0138-x>
- Thodis, P., Kosma, I. S., Nesseris, K., Badeka, A. V., & Kontominas, M. G. (2023). Evaluation of a new bulk packaging container for the ripening of Feta cheese. *Foods*, 12(11), 2176. <https://doi.org/10.3390/foods12112176>
- Tomás-Barberán, F. A., Gil, M. I., Ferreres, F., & Tomás-Lorente, F. (1992). Flavonoid p-coumaroylglucosides and 8-hydroxyflavone allosylglucosides in some labiatae. *Phytochemistry*, 31(9), 3097–3102. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(92\)83452-5](https://doi.org/10.1016/0031-9422(92)83452-5)
- Tsourounis, G., Tzia, C., & Papispyropoulos, V. (2016). Traditional Greek yogurt: A source of healthy nutrition. *Food Science and Technology International*, 22(7), 612–621.
- Tufariello, M., Pati, S., D'Amico, L., Bleve, G., Losito, I., & Grieco, F. (2019). Quantitative issues related to the headspace-SPME-GC/MS analysis of volatile compounds in wines: The case of Maresco sparkling wine. *LWT*, 108, 268–276. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.03.063>
- Vagenas, G., & Roussis, I. G. (2012). Fat-derived volatiles of various products of cows', ewes', and goats' milk. *International Journal of Food Properties*, 15(3), 665–682. <https://doi.org/10.1080/10942912.2010.498542>
- Valentin, L., Barroso, L. P., Barbosa, R. M., De Paulo, G. A., & Castro, I. A. (2020). Chemical typicality of South American red wines classified according to their volatile and phenolic compounds using multivariate analysis. *Food Chemistry*, 302, 125340. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125340>
- Varming, C., Andersen, M. L., & Poll, L. (2004). Volatile monoterpene compounds and their biogenesis in wine: A review. *Food Chemistry*, 83(1), 49-60. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(03\)00236-3](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(03)00236-3)
- Vilanova, M., & Oliveira, J. M. (2012). Influence of volatile compounds on the aroma of *Vitis vinifera* red wines from the northwest Iberian Peninsula. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(10), 2682-2690. <https://doi.org/10.1021/jf204211v>
- Vilanova, M., & Sieiro, C. (2006). Determination of volatile compounds in wines by solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry (SPME-GC-MS). *Journal of Chromatography A*, 1111(2), 267-273. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.01.019>

- Vilar, M. J., Peris, A. A., & Elmore, J. S. (2009). Volatile flavor compounds in yogurt: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 49(9), 650-670. <https://doi.org/10.1080/10408390802248735>
- Vilela-Moura, A., Schuller, D., Mendes-Faia, A., & Côrte-Real, M. (2008). Reduction of volatile acidity of wines by selected yeast strains. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 80(5), 881. <https://doi.org/10.1007/s00253-008-1616-x>
- Vinci, G., & Ruggieri, R. (2016). GC-MS analysis of volatile compounds in wines from grape varieties grown in Italy. *Journal of Food Science and Technology*, 53(2), 107-117. <https://doi.org/10.1007/s13197-015-1724-2>
- Vivó-Truyols, G., & Stoll, D. R. (2016). Comprehensive two-dimensional gas chromatography in food analysis: A critical review. *Analytical Chemistry*, 88(10), 513-533. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b04584>
- Wang, X., Zhu, L., Song, X., Jing, S., Zheng, F., Huang, M., Feng, S., & La, L. (2023). Characterization of terpenoids and norisoprenoids from base and retail Qingke Baijiu by GC × GC-TOFMS and multivariate statistical analysis. *Food Science and Human Wellness*, 12(1), 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.fshw.2023.01.003>
- Waterhouse, A. L., Sacks, G. L., & Jeffery, D. W. (2016). *Understanding wine chemistry*. Wiley-Blackwell.
- Waterhouse, A. L., Sacks, G. L., & Jeffery, D. W. (2016). *Understanding wine chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, Oxford, England, UK. <https://doi.org/10.1002/9781118730720>
- Wu, J., Tian, T., Liu, Y., Shi, Y., Tao, D., Wu, R., & Yue, X. (2018). The dynamic changes of chemical components and microbiota during the natural fermentation process in Da-Jiang, a Chinese popular traditional fermented condiment. *Food Research International*, 112, 457–467. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.06.021>
- Xi, Z., Tao, Y., Zhang, L., & Li, H. (2011). Impact of cover crops in vineyard on the aroma compounds of *Vitis vinifera* L. cv Cabernet Sauvignon wine. *Food Chemistry*, 127(2), 516–522. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.01.033>
- Zambetakis, G., & Diamantopoulos, P. (2018). Exploring the oenological potential of native Greek varieties: The case of Vlachiko. *Oenological Studies*, 45(1), 32–45.
- Zhang, L., Liu, Q., Li, Y., Liu, S., Tu, Q., & Yuan, C. (2023). Characterization of wine volatile compounds from different regions and varieties by HS-SPME/GC-MS coupled with chemometrics. *Current Research in Food Science*, 6, 100418. <https://doi.org/10.1016/j.crf.2022.100418>
- Zhang, Y.-C., Lin, Q.-B., Zhong, H.-N., & Zeng, Y. (2022). Identification and source analysis of volatile flavor compounds in paper packaged yogurt by headspace solid-phase microextraction-gas

chromatography-mass spectrometry. *Food Packaging and Shelf Life*, 34, 100947.
<https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100947>

Zhao, L., Feng, R., Ren, F., & Mao, X. (2018). Addition of buttermilk improves the flavor and volatile compound profiles of low-fat yogurt. *LWT*, 98, 9–17.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.08.029>

Zoecklein, B. W., Fugelsang, K. C., & Gump, B. H. (2010). Practical methods of measuring grape quality. In *Managing wine quality* (pp. 107–133). Elsevier.
<https://doi.org/10.1533/9781845699284.2.107>

Ελληνική βιβλιογραφία

Δημητρίου, Σπύρος, (2015), "Τα φαινολικά συστατικά του κρασιού και η σημασία τους στην παραγωγή και παλαίωση του", Διπλωματική εργασία, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, ΤΕΙ Πελοποννήσου, Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Πελαγία Κάτσου, Καλαμάτα, Ελλάδα: ΤΕΙ Πελοποννήσου.

Κουράκου - Δραγώνα, Σταυρούλα, (1998), "Θέματα Οινολογίας", Αθήνα, Ελλάδα: Εκδόσεις Τροχαλία.

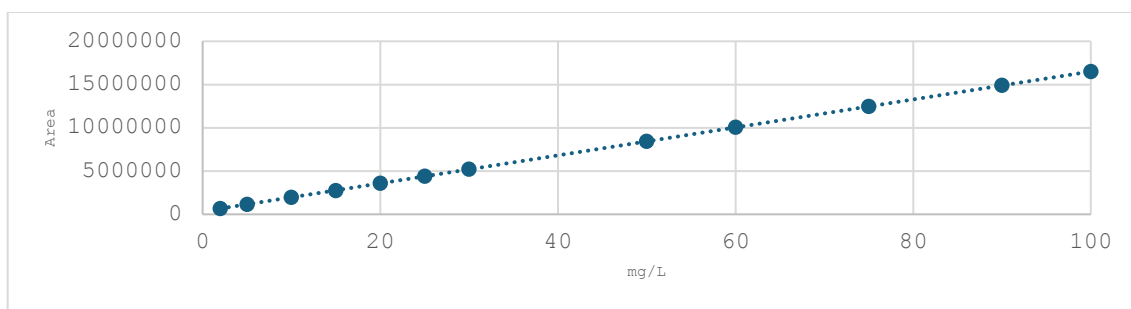
Λυνγκα. Σ. Μαριάννα (2019), " Προσδιορισμός ουσιών υπεύθυνων του αρώματος και χρήση τους ως δείκτες αυθεντικότητας και προέλευσης του τυριού φέτα". Διπλωματική εργασία, Τμήμα Γεωπονίας Αθήνα, Επιβλέπων καθηγητής: Θεοφύλακτος Μαρούρας.

Σουφλερός, Ευάγγελος Ηρ., (2015), "Οινολογία", Αθήνα, Ελλάδα: Εκδόσεις Σουφλερός, Ευάγγελος Ηρ.,

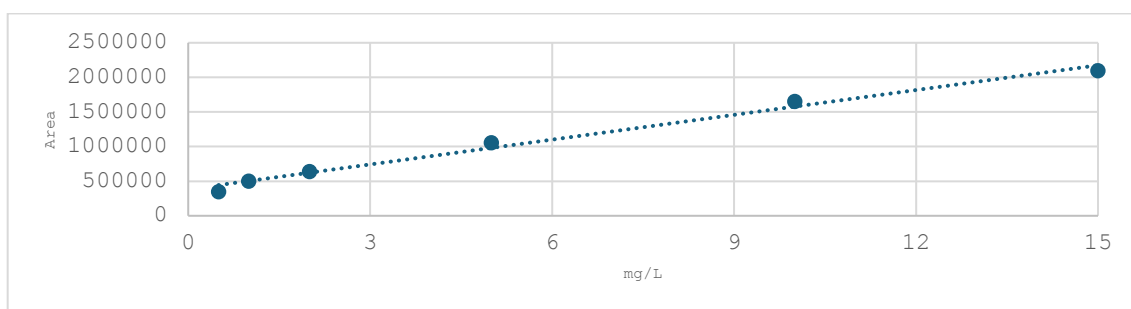
Συμεού, Ελένη Λ., (2010), "Μελέτη των φαινολικών συστατικών σταφυλιών και οίνου, Χίου και Νεμέας και της επίδρασης των ενζύμων και άλλων παραμέτρων σε αυτά", Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αιγαίου. Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Μ. Γαλιώτου Παναγιώτου, Μυτιλήνη, Ελλάδα: Πανεπιστήμιο Αιγαίου.

Τσακίρης, Αργύρης, (2017), "Οινολογία από το σταφύλι στο οίνο", Αθήνα, Ελλάδα: Εκδόσεις Ψύχαλος.

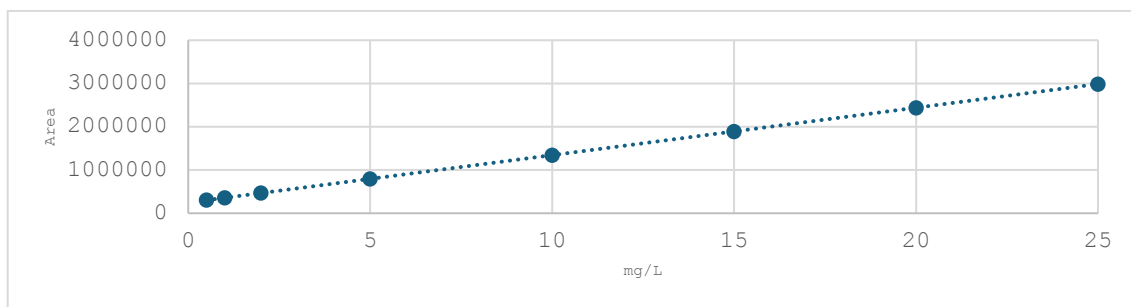
Παράρτημα



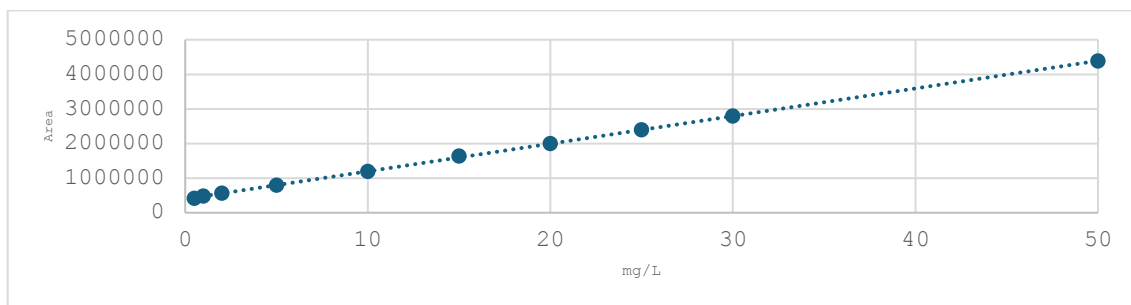
Εικόνα 1'. Καμπύλη βαθμονόμησης γαλλικού οξέος



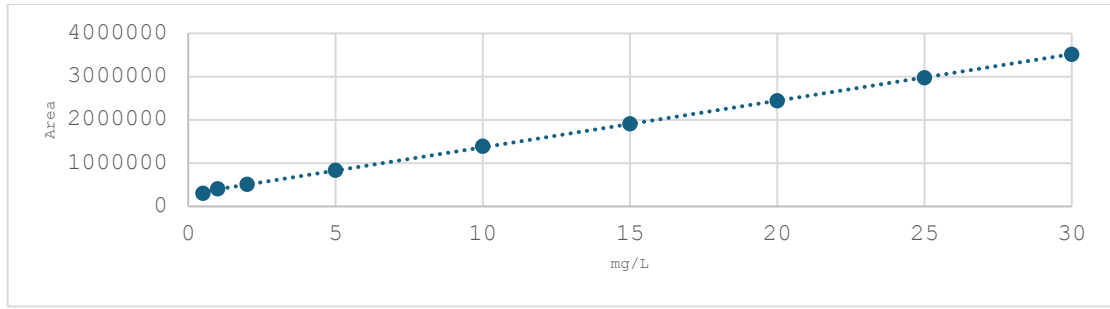
Εικόνα 2'. Καμπύλη βαθμονόμησης πρωτοκατεχικού οξέος



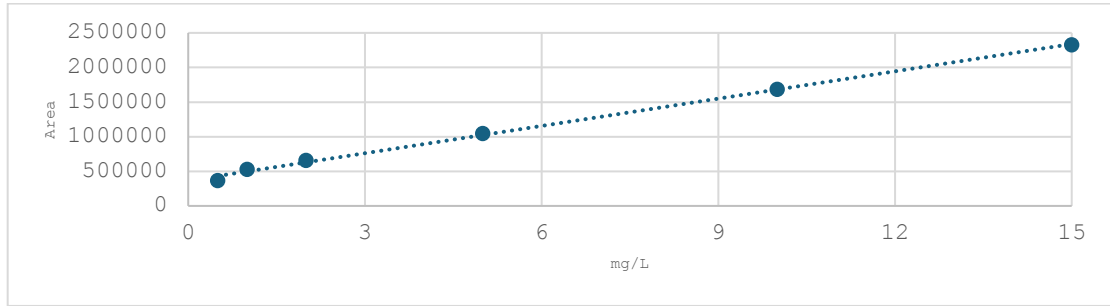
Εικόνα 3'. Καμπύλη βαθμονόμησης π-υδροξυβενζοϊκού οξέος



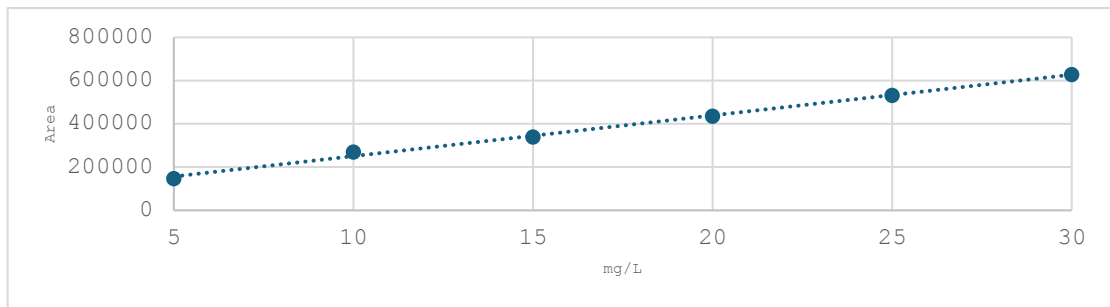
Εικόνα 4'. Καμπύλη βαθμονόμησης χλωρογενικού οξέος



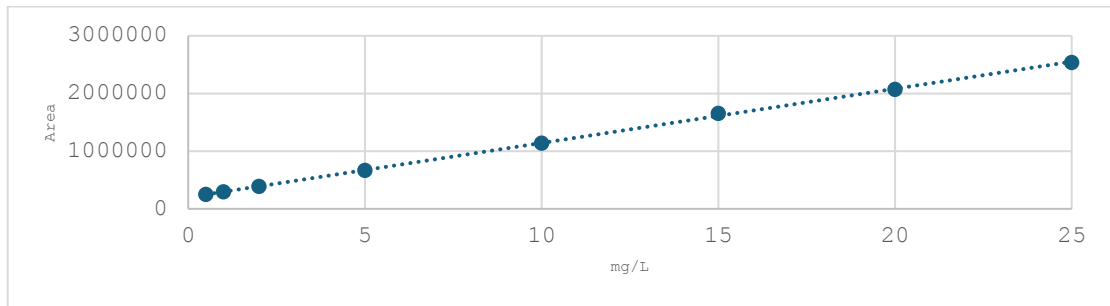
Εικόνα 5'. Καμπύλη βαθμονόμησης βανιλικού οξέος



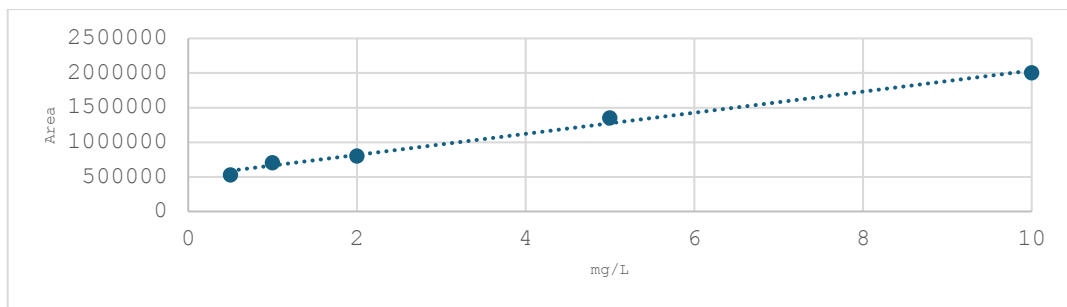
Εικόνα 6'. Καμπύλη βαθμονόμησης συριγγικού οξέος



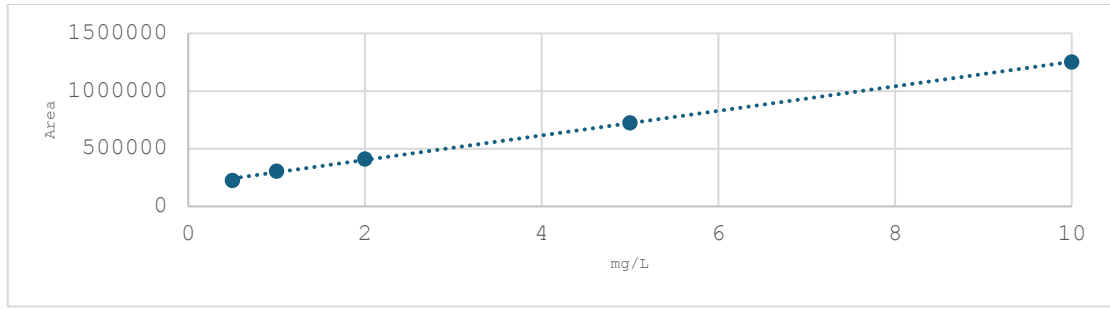
Εικόνα 7'. Καμπύλη βαθμονόμησης ελλαγικού οξέος



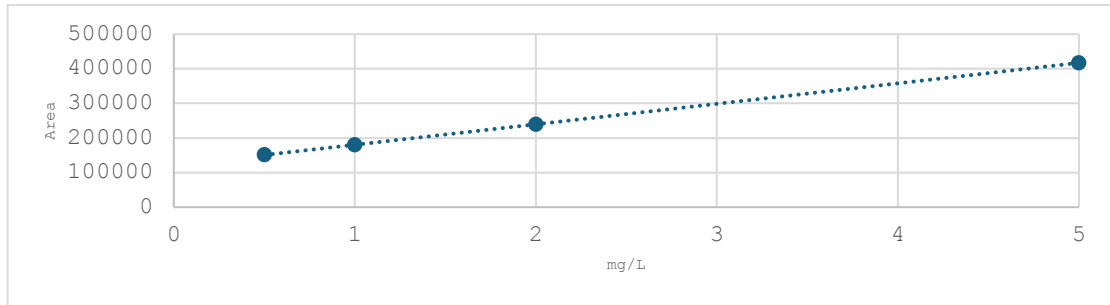
Εικόνα 8'. Καμπύλη βαθμονόμησης καφεϊκού οξέος



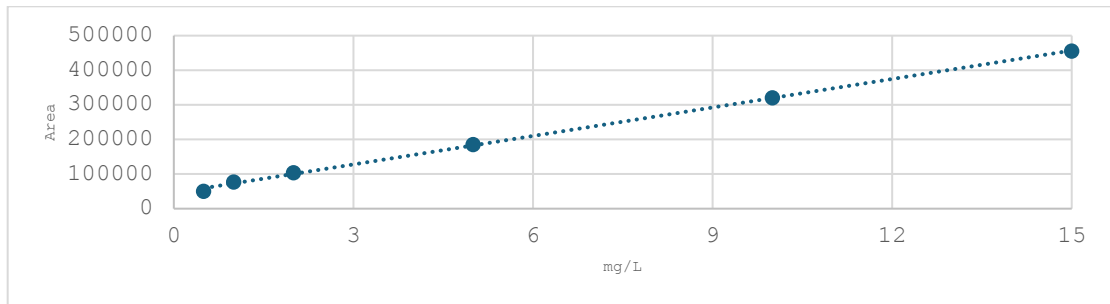
Εικόνα 9'. Καμπύλη βαθμονόμησης π-κουμαρικού οξέος



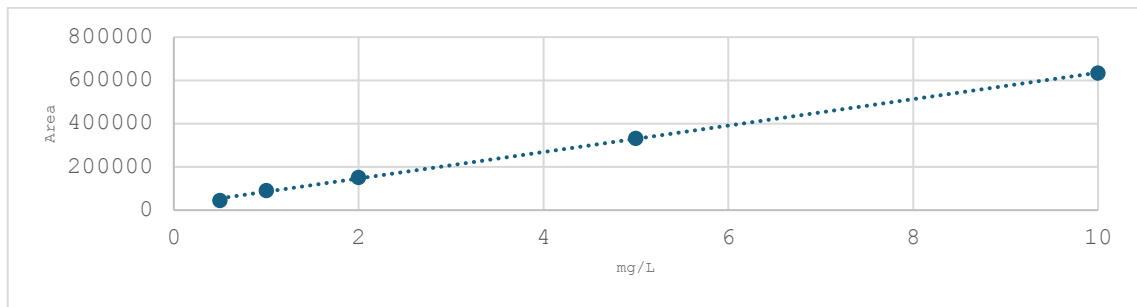
Εικόνα 10'. Καμπύλη βαθμονόμησης φερουλικού οξέος



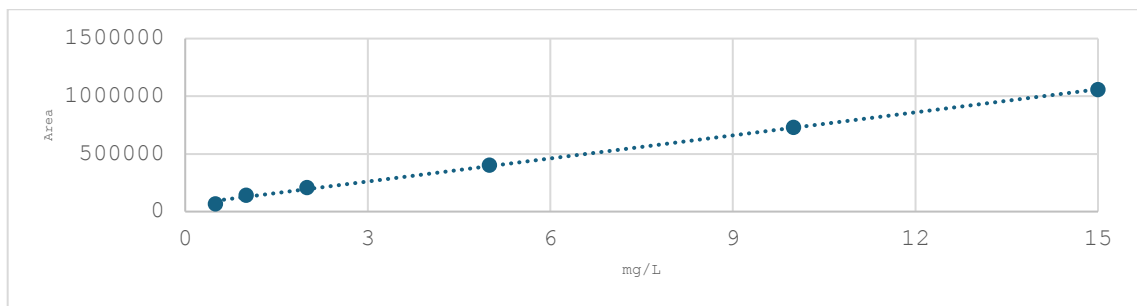
Εικόνα 11'. Καμπύλη βαθμονόμησης ο-κουμαρικού οξέος



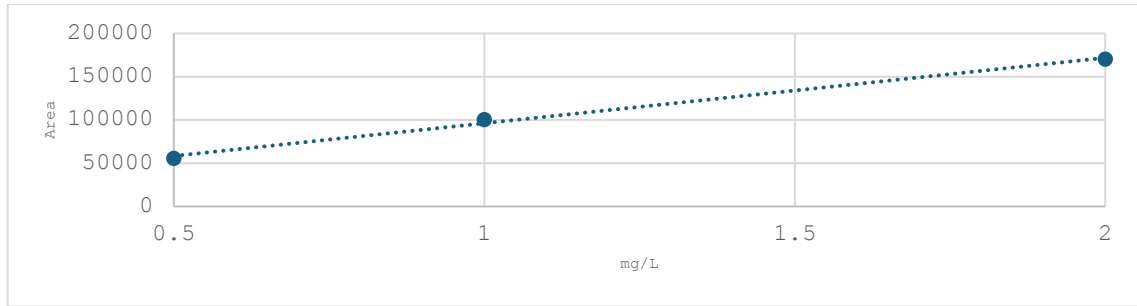
Εικόνα 12'. Καμπύλη βαθμονόμησης ρουτίνης



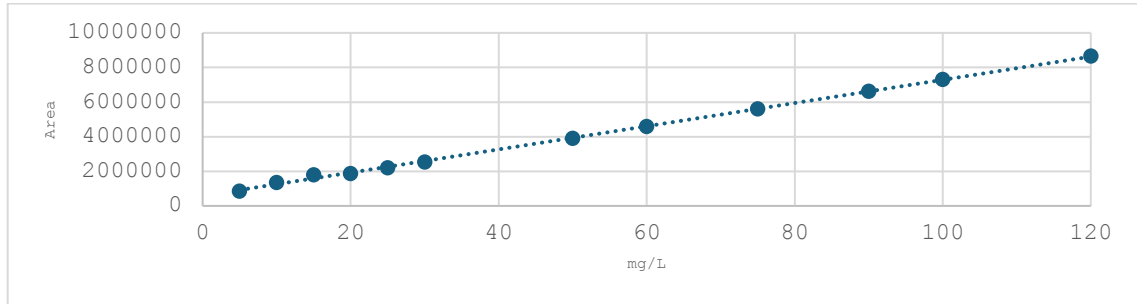
Εικόνα 13'. Καμπύλη βαθμονόμησης μυρικετίνης



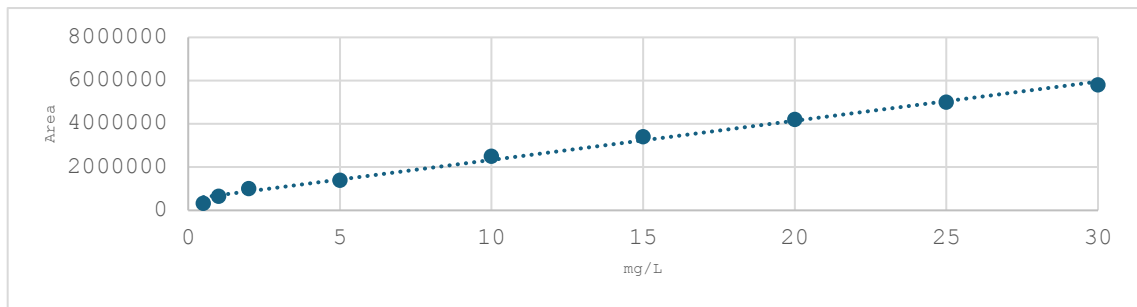
Εικόνα 14'. Καμπύλη βαθμονόμησης κερκετίνης



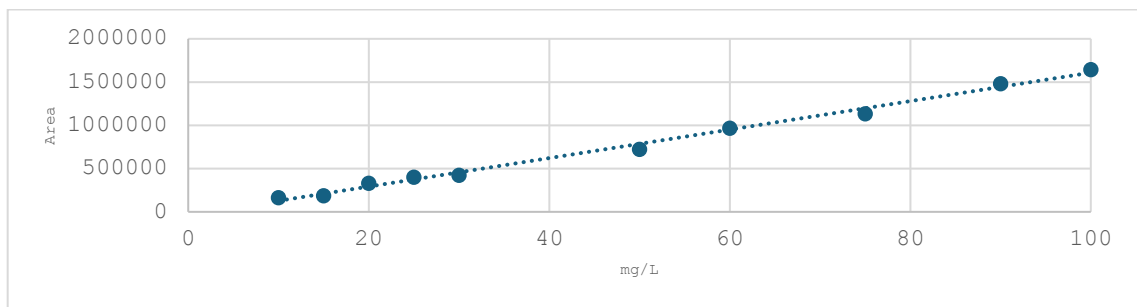
Εικόνα 15'. Καμπύλη βαθμονόμησης καμπερόλης



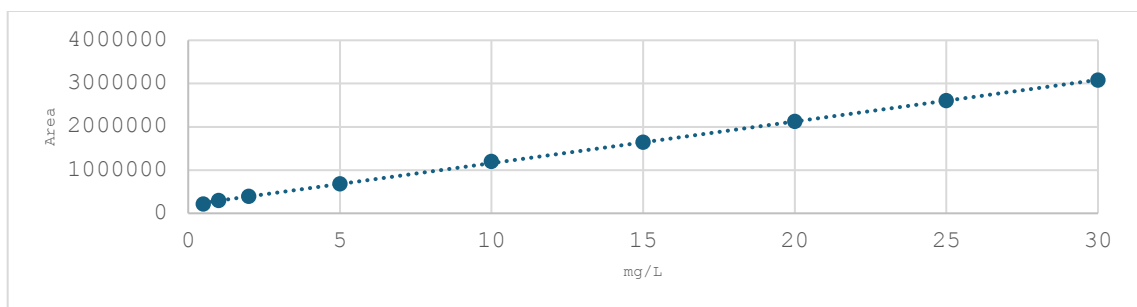
Εικόνα 16'. Καμπύλη βαθμονόμησης (+) κατεχίνης



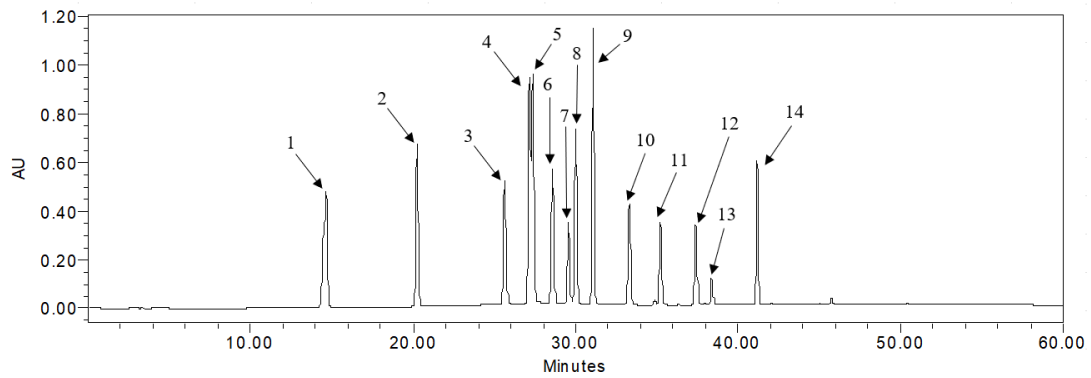
Εικόνα 17'. Καμπύλη βαθμονόμησης (-) επικατεχίνης



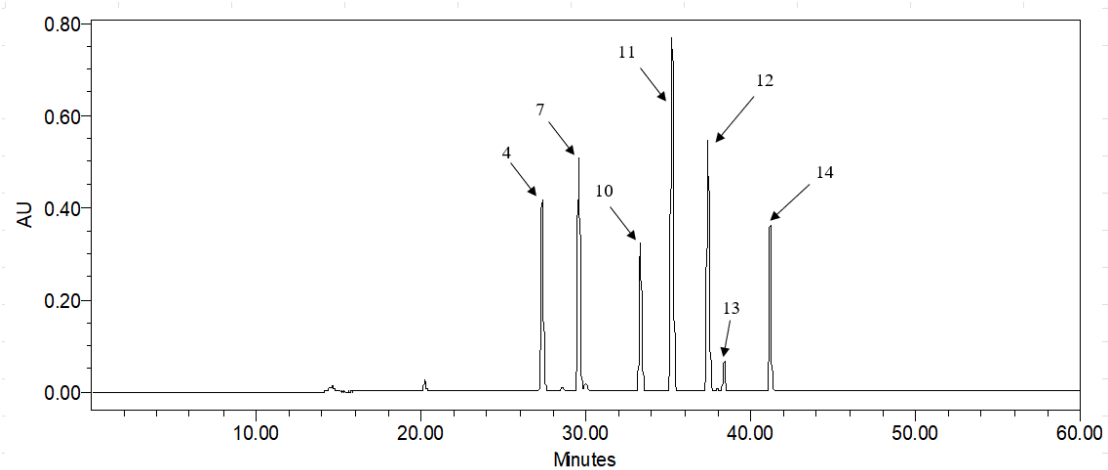
Εικόνα 18'. Καμπύλη βαθμονόμησης μαλβιδίνη-3-Ο-γλυκοζίτης



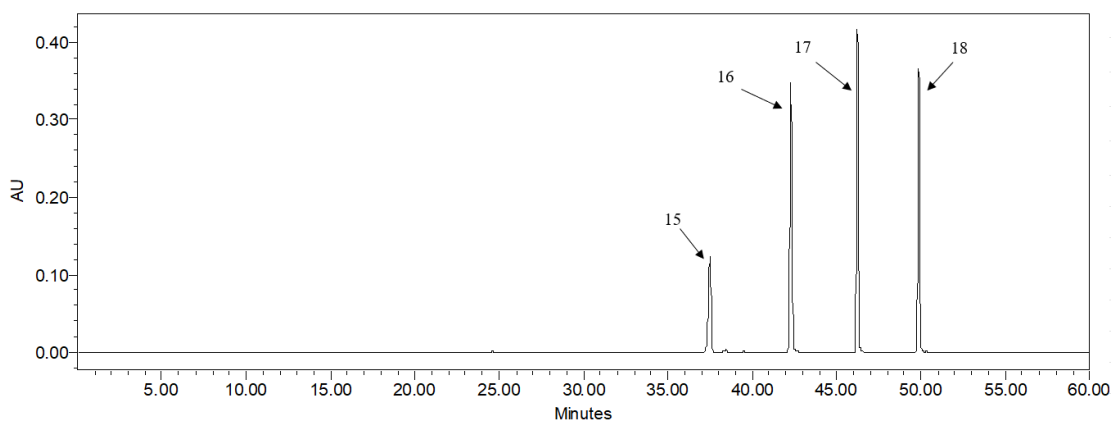
Εικόνα 19'. Καμπύλη βαθμονόμησης βανιλίνης



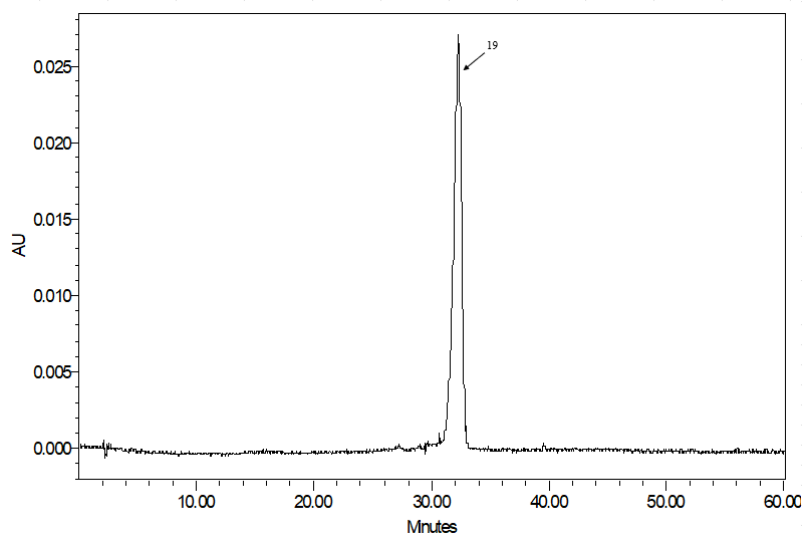
Εικόνα 26. Τυπικό χρωματογράφημα πρότυπων ενώσεων, με HPLC-DAD στα 210 nm. 1) Γαλλικό οξύ, 2) Προτοκατεχικό οξύ, 3) π-Υδροξυβενζοϊκό οξύ, 4) (+)-Κατεχίνη, 5) Χλωρογενικό οξύ, 6) Βανιλλικό οξύ, 7) Καφεϊκό οξύ, 8) Συριγγικό οξύ, 9) (-)-Επικατεχίνη, 10) Βανιλίνη, 11) π-Κουμαρικό οξύ, 12) Φερουλικό οξύ, 13) Ελλαγικό οξύ, 14) ο-Κουμαρικό οξύ.



Εικόνα 27. Τυπικό χρωματογράφημα πρότυπων ενώσεων, με HPLC-DAD στα 315 nm. 4) (+)-Κατεχίνη, 7) Καφεϊκό οξύ, 11) π-Κουμαρικό οξύ, 12) Φερουλικό οξύ, 13) Ελλαγικό οξύ, 14) ο-Κουμαρικό οξύ.



Εικόνα 28. Τυπικό χρωματογράφημα πρότυπων ενώσεων, με HPLC-DAD στα 360 nm. 15) Ρουτίνη, 16) Μυρικετίνη, 17) Κερκετίνη, 18) Καμπερόλη.



Εικόνα 29. Τυπικό χρωματογράφημα πρότυπων ενώσεων, με HPLC-DAD στα 520 nm. 19) Μαλβιδίνη-3-O-γλυκοζίτης.

Πίνακας 1'. Φαινολικές ενώσεις σε δείγματα ερυθρών οίνων ποικιλίας Cabernet Sauvignon και Βλάχικο ανά εσοδεία και ανά οινοποιείο.

Ενώσεις	CS 17	CS 18	CS A	CS B	VLA 18.19	VLA 20	VLA Γ	VLA Δ
Φαινολικές ενώσεις								
Γαλλικό οξύ	76 * ^a ± 18	69 ^a ± 14	84 ^b ± 8	61 ^a ± 3	68 ^a ± 29	56 ^a ± 9	48,1 ^a ± 1,8	75 ^b ± 19
Πρωτοκατεχικό οξύ	11,3 ^a ± 1,2	9 ^a ± 4	8 ^b ± 3	12 ^a ± 0,2	5 ^a ± 2	3,7 ^a ± 0,6	3,38 ^a ± 0,04	5,2 ^a ± 1,6
p-υδροξυβενζοϊκό οξύ	7,9 ^a ± 0,4	15 ^a ± 8	14 ^a ± 10	8,7 ^a ± 0,9	10 ^a ± 7	22,9 ^b ± 0,7	19 ^a ± 5	14 ^a ± 13
Χλωρογενικό οξύ	14 ^a ± 12	28 ^a ± 13	21 ^a ± 23	21 ^a ± 2	12 ^a ± 12	9,02 ^a ± 0,17	6 ^a ± 4	15 ^a ± 9
Βανιλικό οξύ	14 ^a ± 14	17 ^a ± 10	7 ^a ± 4	23,9 ^b ± 0,9	7 ^a ± 4	4 ^a ± 3	6 ^a ± 5	5 ^a ± 2
Συριγγικό οξύ	8 ^a ± 4	6 ^a ± 2	9,1 ^b ± 1,6	5,1 ^a ± 0,3	4,41 ^a ± 0,15	3 ^a ± 1,2	4 ^a ± 0,4	3,3 ^a ± 1,7
Ελλαγικό οξύ	18 ^a ± 25	19 ^a ± 27	36,5 [±] 1,7	nd	15 ^a ± 7	20 ^a ± 12	24 ^b ± 6	10,5 ^a ± 1,4
Καφεϊκό οξύ	15,63 ^a ± 0,06	18,2 ^b ± 1,1	16,5 ^a ± 1,3	17 ^a ± 2	4,1 ^a ± 1	5,8 ^a ± 0,2	5,2 ^a ± 0,6	4,7 ^a ± 1,9
p-κουμαρικό οξύ	4,5 ^a ± 0,8	2,6 ^a ± 1,6	2,7 ^a ± 1,8	4,4 ^a ± 1	1,7 ^a ± 0,6	3 ^b ± 0,4	2 ^a ± 1,1	2,7 ^a ± 0,9
Φερουλικό οξύ	1,78 ^a ± 0,2	3,2 ^a ± 1,9	3,2 ^a ± 1,9	1,7 ^a ± 0,14	2,5 ^a ± 1,8	1,44 ^a ± 0,17	1,4 ^a ± 0,3	2,5 ^a ± 1,7
ο-κουμαρικό οξύ	1 ^a ± 1,5	2,3 ^a ± 0,7	0,9 ^a ± 1,3	2,4 ^a ± 0,5	1 ^a ± 0,4	1,8 ^a ± 0,8	1,6 ^a ± 1,1	1,24 ^a ± 0,06
Ρουτίνη	2,6 ^a ± 0,9	1,9 ^a ± 0,7	2,2 ^a ± 0,3	2,3 ^a ± 1,3	6 ^a ± 2	6 ^a ± 5	8,3 ^b ± 1,5	3,3 ^a ± 1,2
Μυρικετίνη	5 ^a ± 1,5	5,1 ^a ± 0,9	4,2 ^a ± 0,3	5,9 ^b ± 0,3	1,6 ^a ± 1	2,67 ^a ± 0,16	1,8 ^a ± 1,4	2,4 ^a ± 0,2
Κερκετίνη	8 ^a ± 3	8,8 ^a ± 1,6	6,8 ^a ± 1,3	10,2 ^b ± 0,5	2,3 ^a ± 1,3	3,1 ^a ± 1	2,6 ^a ± 1,7	2,8 ^a ± 0,6
Καμπφερόλη	0,66 ^a ± 0,13	0,76 ^a ± 0,03	0,65 ^a ± 0,12	0,766 ^a ± 0,018	nd	nd	nd	nd
(+)-Κατεχίνη	137,2 ^a ± 0,5	106 ^a ± 31	111 ^a ± 37	132 ^a ± 7	76 ^a ± 22	98 ^a ± 8	76 ^a ± 23	97 ^a ± 8
(-)-Επικατεχίνη	24 ^a ± 4	19 ^a ± 3	22 ^a ± 7	21,1 ^a ± 0,3	17 ^a ± 6	15 ^a ± 5	16 ^a ± 4	17 ^a ± 7
Βανιλίνη	13,7 ^a ± 1,4	19 ^a ± 5	18 ^a ± 7	15,2 ^a ± 0,8	13 ^a ± 4	13,9 ^a ± 0,4	12 ^a ± 3	15,1 ^a ± 1,4

Μαλβιδίνη-3-O- γλυκοζίτης	34 ^a ± 20	31 ^a ± 29	16 ^a ± 6	50 ^b ± 3	21 ^a ± 4	70 ^b ± 24	52 ^a ± 49	39 ^a ± 21
------------------------------	----------------------	----------------------	---------------------	---------------------	---------------------	----------------------	----------------------	----------------------

* Μέσος όρος ± τυπική απόκλιση σε mg/L

nd: Δεν ανιχνεύτηκε

Μέσοι όροι που δεν παρουσιάζουν κοινό εκθέτη, έχουν στατιστική διαφορά