


ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΔΠΜΣ ΑΜΠΕΛΟΥΡΓΙΑ – ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ



**Μελέτη των πτητικών συστατικών που
συμμετέχουν στο άρωμα των οίνων από τις
ερυθρές ποικιλίες Ξινόμαυρο και
Μαυροτράγανο**

Μεταπτυχιακή ερευνητική μελέτη

ΔΗΜΟΥ Φ. ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2012

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΔΠΜΣ ΑΜΠΕΛΟΥΡΓΙΑ – ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ

**Μελέτη των πτητικών συστατικών που
συμμετέχουν στο άρωμα των οίνων από τις
ερυθρές ποικιλίες Ξινόμαυρο και
Μαυροτράγανο**

Εξεταστική επιτροπή:
Κοτσερίδης Γεώργιος (Επιβλέπων καθηγητής)
Κωμαΐτης Μιχαήλ
Μπινιάρη Αικατερίνη

Μεταπτυχιακή ερευνητική μελέτη

ΔΗΜΟΥ Φ. ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2012

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μελέτη αναλύθηκαν τα πτητικά συστατικά που συμμετέχουν στο άρωμα των οίνων από τις ερυθρές ποικιλίες Ξινόμαυρο και Μαυροτράγανο. Οι οίνοι προήλθαν από οινοποιεία της Βορείου Ελλάδος, στις περιοχές της Νάουσας και του Αμυνταίου, καθώς και από την Σαντορίνη, από διαφορετικές χρονιές παραγωγής.

Ταυτοποιήθηκαν τα πτητικά συστατικά που συμμετέχουν στο άρωμα των οίνων με τη χρήση αέριου χρωματογράφου και ολφακτομετρίας και παράλληλα με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας και φασματομετρίας μάζας.

Ελέγχθηκε η επίδραση του χρόνου παλαίωσης ανάλογα με τη χρονιά παραγωγής και του τύπου του οίνου. Η ποικιλία, ο τρόπος οινοποίησης, οι καλλιεργητικές τεχνικές αλλά και η παλαίωση του κάθε οίνου ήταν λογικό να μας παρουσιάσει τα ανάλογα αποτελέσματα, ξεχωριστά για κάθε οίνο.

Η ένταση των αρωματικών ήταν μεγαλύτερη στους ερυθρούς οίνους και ιδίως σε αυτούς με καλλιεργητικές τεχνικές που ‘στρέσαραν’ τον αμπελώνα καθώς και σε αυτούς που δεν είχαν υποστεί μεγάλη παλαίωση.

Λέξεις κλειδιά: Ξινόμαυρο, Μαυροτράγανο, πτητικά συστατικά, αέρια χρωματογραφία, ολφακτομετρία, φασματομετρία μάζας, διμέθυλο σουλφίδιο, εστέρες.

ABSTRACT

This study analyzed the volatile compounds involved in the aroma of wines from red varieties Xinomavro and Mavrotragano. The wines come from wineries in Northern Greece, in regions of Naoussa and Amyntaio and from Santorini, from different years of production.

Volatile components involved in the aroma of wines were identified using a gas chromatograph and olfaktometry while using the gas chromatography and mass spectrometry.

The aging effects of time depending on the year of production and the type of wine was checked. The variety, the way wine production, cultivation techniques and the aging of each wine was sensible to present the appropriate results for every wine.

The aromatic intensity was higher in red wines, especially those with cultural techniques that 'stressed' the vineyard as well as those who had aged for a short period.

Keywords: Xinomavro, Mavrotragano, volatile compounds, gas chromatography, olfaktometry, mass spectrometry, dimethyl sulfide, esters.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	σελ.1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1° ΑΡΩΜΑ	σελ.1
1.1 Το άρωμα στους οίνους.....	σελ.1
1.2 Κατηγορίες αρωμάτων.....	σελ.2
1.2.1 Πρωτογενές ή ποικιλιακό άρωμα.....	σελ.2
1.2.2 Δευτερογενές άρωμα.....	σελ.4
1.2.3 Τριτογενές άρωμα.....	σελ.4
1.3 Πτητικά συστατικά του οίνου.....	σελ.5
1.3.1 Πτητικά οργανικά οξέα.....	σελ.5
1.3.2 Αλκοόλες.....	σελ.6
1.3.3 Αλδεΐδες και κετόνες.....	σελ.6
1.3.4 Ακετάλες.....	σελ.7
1.3.5 Εστέρες.....	σελ.7
1.3.6 Τερπένια.....	σελ.7
1.3.7 Λακτόνες.....	σελ.8
1.3.8. Πτητικές Φαινόλες.....	σελ.8
1.3.9 Πυραζίνες.....	σελ.9
1.3.10 Ενώσεις που περιέχουν θείο.....	σελ.9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2° ΕΣΤΕΡΕΣ	σελ.12
2.1 Εισαγωγικά.....	σελ.12
2.2 Δομή.....	σελ.12
2.3 Παρουσία στο κρασί.....	σελ.12
2.4 Αρωματικά χαρακτηριστικά.....	σελ.12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3° ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΣΟΥΛΦΙΔΙΟ	σελ.15
3.1 Εισαγωγικά.....	σελ.15
3.2 Διμεθυλοσουλφίδιο (DMS).....	σελ.15

3.2.1 DMS και μπίρα.....	σελ.16
3.2.2 DMS και κρασί.....	σελ.16
3.2.3 Περιεκτικότητες του DMS στους οίνους.....	σελ.19
3.3 Πρόδρομες ενώσεις του DMS.....	σελ.20
3.4 Σημασία του διμέθυλο σουλφιδίου στο Ξινόμαυρο.....	σελ.22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4° ΜΕΘΟΔΟΙ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩ GC-SNIFFING.....	σελ.23
4.1 Εισαγωγικά.....	σελ.23
4.2 Γενικά χαρακτηριστικά της τεχνικής και των οργάνων GC-O.....	σελ.23
4.3 Μέθοδοι παρασκευής δείγματος.....	σελ.26
4.3.1 Μέθοδοι εκχύλισης διαλυτών.....	σελ.27
4.3.2 Μέθοδοι υπερκείμενης φάσης.....	σελ.28
4.3.3 Στερεά φάση μικροεκχύλισης (SPME).....	σελ.28
4.3.4 Κλασματική εκχύλιση.....	σελ.29
4.3.5 Επιλεκτικές τεχνικές εκχύλισης.....	σελ.30
4.3.6 Επιλέγοντας την κατάλληλη τεχνική της εκχύλισης.....	σελ.30
4.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα των αποτελεσμάτων.....	σελ.31
4.4.1 Συνθήκες ανίχνευσης.....	σελ.31
4.4.2 Συνθήκες χρωματογραφίας.....	σελ.32
II. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	σελ.34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5° ΞΙΝΟΜΑΥΡΟ.....	σελ.34
5.1 Εισαγωγικά.....	σελ.34
5.2 Περιγραφή του ξινόμαυρου.....	σελ.34
5.2.1 Χαρακτηριστικά της ποικιλίας.....	σελ.34
5.2.2 Αμπελογραφία.....	σελ.34
5.2.3 Καλλιέργεια του ξινόμαυρου.....	σελ.35
5.3 Παραγόμενοι οίνοι.....	σελ.35

5.4 Οι σημαντικότερες περιοχές καλλιέργειας του Ξινόμαυρου.....	σελ.37
5.4.1 Νάουσα.....	σελ.37
5.4.2 Αμύνταιο.....	σελ.38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6° ΜΑΥΡΟΤΡΑΓΑΝΟ.....	σελ.40
6.1 Λίγα λόγια για το μαυροτράγανο.....	σελ.40
6.2 Περιγραφή του μαυροτράγανου.....	σελ.40
6.2.1 Αμπελογραφικοί χαρακτήρες και φαινολικά στάδια.....	σελ.40
6.2.2 Καλλιέργεια του μαυροτράγανου.....	σελ.42
6.3 Παραγόμενοι οίνοι.....	σελ.42
6.4 Περιοχές καλλιέργειας του μαυροτράγανου.....	σελ.43
6.4.1 Σαντορίνη.....	σελ.43
6.4.2 Τήνος.....	σελ.45
6.4.3 Επανωμή.....	σελ.46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7° ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ.....	σελ.48
7. 1 Ουσίες και υλικά που χρησιμοποιήθηκαν.....	σελ.48
7. 1.1 Οίνοι που αναλύθηκαν.....	σελ.48
7.1.1.α Ροζέ οίνοι.....	σελ.48
7.1.1.β Ερυθροί οίνοι.....	σελ.48
7.1.2 Αντιδραστήρια και αναλώσιμα υλικά.....	σελ.48
7.2 Εκπαίδευση πάνω στα αρωματικά.....	σελ.49
7.2.1 Δημιουργία συνθετικού οίνου (model wine).....	σελ.50
7.3 Προσδιορισμός χρόνου συγκράτησης & επαναληψιμότητα.....	σελ.50
7.3.1 Εύρεση χρόνου συγκράτησης.....	σελ.50
7.4 Προετοιμασία δειγμάτων και ανάλυση των αρωματικών συστατικών στους οίνους.....	σελ.52
7.4.1 Ανάλυση των αρωματικών συστατικών των οίνων με την τεχνική μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase Microextraction - SPME).....	σελ.52
7.5 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα.....	σελ.54

III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	σελ.59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8° ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	σελ.59
8.1 Ξινόμαυρο.....	σελ.59
8.2 Μαυροτράγανο.....	σελ.64
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9° ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	σελ.66
9.1 Ξινόμαυρο.....	σελ.66
9.2 Μαυροτράγανο.....	σελ.67
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10° ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	σελ.69
10.1 Ξινόμαυρο.....	σελ.69
10.2 Μαυροτράγανο.....	σελ.69
10.3 Τα αρωματικά και στις δυο ποικιλίες.....	σελ.69
IV. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	σελ.70

I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο ΑΡΩΜΑ

1.1 Το άρωμα στους οίνους

Όταν ένας γευσιγνώστης έρχεται για πρώτη φορά σε επαφή με ένα ποτήρι κρασί, συνηθίζεται να περιγράφεται πρώτα το χρώμα και ύστερα το άρωμα του οίνου. Ωστόσο, το άρωμα είναι αυτό που παίζει τον πρωταγωνιστικό ρόλο, όσον αφορά την προτίμηση του κρασιού από τον καταναλωτή. Το άρωμα του οίνου μπορεί να δώσει για παράδειγμα την αίσθηση της απογοήτευσης εάν υπάρχει κάποιο ελάττωμα ή την αίσθηση της ικανοποίησης όταν είναι αρεστό από τον καταναλωτή, οπότε και το κρασί είναι σε αυτή την περίπτωση αποδεκτό.

Ο οίνος περιέχει διάφορες πτητικές χημικές ενώσεις, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την διαμόρφωση του αρώματός του. Η ανθοσμία που αναπτύσσεται στον κενό χώρο ενός ποτηριού που περιέχει κρασί, καθώς και το άρωμα που ολοκληρώνει την συνολική γεύση του οίνου κατά τη διάρκεια της κατάποσης, οφείλονται στα αρωματικά συστατικά. Το γεγονός ότι υπάρχουν εκατοντάδες αρωματικές ουσίες, από διάφορες κατηγορίες χημικών ενώσεων, καθιστά δύσκολη την αποσαφήνιση των κριτηρίων που θα μπορούσαν να ορίσουν ένα συστατικό ως αρωματικό (Jackson 2002).

Απαραίτητη ιδιότητα ενός συστατικού ώστε να είναι αρωματικό αποτελεί η πτητικότητά του, η οποία επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες του οίνου. Μερικοί από αυτούς είναι η περιεκτικότητα του μέσου σε σάκχαρα, ο αλκοολικός τίτλος και η θερμοκρασία. Βέβαια, σημαντικό ρόλο παίζουν και τα μη πτητικά συστατικά. Έτσι, οι μαννοπρωτεΐνες για παράδειγμα, δεσμεύουν σημαντικά αρωματικά συστατικά, όπως τη β-ιονόνη και τον εξανοϊκό αιθυλεστέρα, καθώς επίσης αυξάνουν την πτητικότητα άλλων όπως του οκτανοϊκού αιθυλεστέρα και του δεκανοϊκού αιθυλεστέρα (Jackson 2002).

Πάνω από 400 πτητικά συστατικά έχουν εντοπιστεί σε οίνους, μέσω της ενόργανης ανάλυσης και με τη χρήση της αέριας χρωματογραφίας. Μάλιστα, αρκετά από αυτά έχουν προσδιοριστεί ποσοτικά σε μεγάλο αριθμό κρασιών. Διακρίνονται σε μικρές έως πολύ μικρές συγκεντρώσεις και εκφράζονται σε ppm (mg/l), ppb (μg/l) και ppt (nm/l). Καθοριστικό ρόλο στο αρωματικό δυναμικό δύναται να έχουν συστατικά που βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, αντίθετα με άλλα που μπορεί να είναι σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις και να εξασφαλίζουν μικρή συμβολή σε αυτό. Το παραπάνω φαινόμενο εξηγείται σύμφωνα με το κατώφλι αντίληψης, την μικρότερη δηλαδή συγκέντρωση στην οποία μπορεί να αναγνωριστεί κάποιο αρωματικό και χαρακτηρίζει την κάθε ουσία (Jackson 2002; Ribereau-Gayon P et al 2006).

Το σταφύλι, η αλκοολική ζύμωση και η παλαίωση αποτελούν τους κύριους παράγοντες, υπεύθυνους για την διαμόρφωση των πτητικών-αρωματικών ενώσεων που συναντώνται στους οίνους. Ακόμη, η παρουσία κάποιων ενώσεων μπορεί να

οφείλεται στον τύπο του κρασιού όπως είναι τα κρασιά που προέρχονται από σταφύλια τα οποία έχουν προσβληθεί από τον *Botrytis cinerea*. Το αρωματικό δυναμικό του κάθε οίνου διαφέρει λόγω των συστατικών και των συγκεντρώσεών τους που υπάρχουν μέσα σε αυτόν, όπως και λόγω της συμβολής των διαφόρων μηχανισμών που πραγματοποιούνται κατά την όλη διαδικασία από το σταφύλι μέχρι το κρασί, οι οποίοι είναι:

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

Το είδος των πτητικών και οι διαφορετικές συγκεντρώσεις που βρίσκονται στους ολοκληρωμένους οίνους συνθέτουν έναν ιδιαίτερο και ξεχωριστό αρωματικό χαρακτήρα για κάθε κρασί (Ribereau-Gayon P et al 2006).

1.2 Κατηγορίες Αρωμάτων

Στον οίνο διακρίνονται τρεις κατηγορίες αρωματικών ενώσεων, ανάλογα με την προέλευσή τους. Έτσι, ως πρωτογενή αρώματα, χαρακτηρίζονται αυτά που προέρχονται από το σταφύλι και διατηρούνται στο κρασί, ως δευτερογενή αυτά που αναπτύσσονται κατά την αλκοολική ζύμωση και ως τριτογενή αυτά που εμφανίζονται στην παλαίωση, τόσο στο βαρέλι όσο και στο μπουκάλι.

Αυτό που διαφοροποιεί το κρασί σε τόσο μεγάλο βαθμό, σε σχέση με την πρώτη ύλη παραγωγής του, τον μούστο, δεν είναι τίποτε άλλο από τον συνδυασμό του δευτερογενούς και του τριτογενούς αρώματος. Παρ' όλα αυτά, την ταυτότητα σε έναν οίνο τη δίνει το πρωτογενές άρωμα, καθώς τα αρωματικά συστατικά του σταφυλιού είναι αυτά που παίζουν τον κύριο ρόλο στην ποιότητα και στον τύπο του κρασιού.

1.2.1 Πρωτογενές ή ποικιλιακό άρωμα

Πέρα από τα πτητικά που βρίσκονται στο σταφύλι, το πρωτογενές άρωμα περιλαμβάνει και τα αρώματα που προέρχονται από την επεξεργασία των σταφυλιών, όπως από την έκθλιψη. Στα φρέσκα κρασιά συναντάμε συχνά τέτοια αρώματα, λουλουδιών και φρούτων, που οφείλονται κυρίως στην παρουσία των τερπενίων. Ωστόσο, όταν το σταφύλι δεν έχει ωριμάσει καλά, συχνά οδηγεί κατά την έκθλιψη σε μη επιθυμητά αρώματα, εξαιτίας της παρουσίας εξαολών που δίνουν χορτώδεις

οσμές. Παρόμοια φαινόμενα έχουμε και στην περίπτωση των βοστρύχων (Clarke Ron. J. & Bakker J., 2004; Grainger Keith, 2009; Jackson Ron S., 2002).

Το αρωματικό δυναμικό που παρουσιάζει ο μούστος πριν την οινοποίηση είναι πιθανό να διαφέρει από τα αρώματα που χαρακτηρίζουν τελικά ένα κρασί. Υπεύθυνα γι αυτή τη διαφορά θεωρούνται τα πρόδρομα συστατικά του σταφυλιού, που ακόμα και σε άοσμη μορφή μετατρέπονται σε αρωματικά κατά την οινοποίηση και μαζί με τα υπόλοιπα αρωματικά του σταφυλιού προσδίδουν το ποικιλιακό άρωμα στους οίνους (Clarke Ron. J. & Bakker J., 2004; Jackson Ron S., 2002).

Πρωτεύον χαρακτηριστικό της ποιότητας ενός οίνου αποτελεί το ιδιαίτερο ποικιλιακό άρωμά του. Το χαρακτηριστικό άρωμα της κάθε ποικιλίας δεν εκφράζεται πάντα και όταν εκφράζεται δεν έχει την ίδια ένταση. Ο κλώνος, οι περιβαλλοντικές και οι καλλιεργητικές συνθήκες, όπως επίσης η πείρα και οι ικανότητες του οινολόγου επηρεάζουν όλα μαζί τον βαθμό έκφρασης (Jackson Ron S., 2002; Ribereau-Gayon P. et al, 2006).

Στις περισσότερες περιπτώσεις, για την κάθε ποικιλία υπάρχει κάποιο συγκεκριμένο άρωμα το οποίο τείνει να αποτελεί γνώρισμά της. Αυτό μπορεί να συνδέεται με την παρουσία ενός ή περισσότερων συστατικών, ενώ μερικές φορές μπορεί να μην οφείλεται σε κάποια συγκεκριμένη ομάδα ή σύνολο χημικών ενώσεων, αλλά σε ποσοτικές διαφορές (Clarke Ron. J. & Bakker J., 2004; Jackson Ron S., 2002).

Για τον χημικό προσδιορισμό του ποικιλιακού αρώματος απαιτούνται ορισμένες προϋποθέσεις. Αρχικά, οι μέθοδοι εκχύλισης θα πρέπει να μην επηρεάζουν τα υπό μελέτη συστατικά, τα οποία θα πρέπει να υπάρχουν σε ικανές συγκεντρώσεις ώστε να μπορεί να γίνει η απομόνωση και η ταυτοποίησή τους. Όταν τα συστατικά βρίσκονται σε πτητική μορφή, τόσο στο κρασί όσο και στο σταφύλι, η απομόνωση αποτελεί εύκολη διαδικασία. Ωστόσο στο σταφύλι, οι ενώσεις αυτές βρίσκονται συνήθως σε μη πτητική μορφή και απελευθερώνονται μόνο κατά την έκθλιψη, μέσω της δράσης των ζυμών ή κατά τη διάρκεια της παλαίωσης, ενώ ακόμα και με τη χρήση πιο εξελιγμένων τεχνικών, η ανίχνευσή τους είναι δύσκολη (Clarke Ron. J. & Bakker J., 2004; Jackson Ron S., 2002; Ribereau-Gayon P. et al, 2006).

Τα συστατικά που συμβάλλουν στο πρωτογενές άρωμα του οίνου μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τρεις κατηγορίες. Την πρώτη αποτελούν οι ενώσεις που αυξάνουν το χαρακτηριστικό και το ποικιλιακό άρωμα οπότε και κατέχουν εξέχουσα σημασία στο άρωμα του οίνου. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν ενώσεις, όπως η 2- μεθοξύ-3-ισοβουτυλική-πυραζίνη, που δίνουν χορτώδη αρώματα, όπως πιπεριάς και φασολιού, στις ποικιλίες Cabernet sauvignon και Sauvignon blanc. Χαρακτηριστική για το Pinotage αποτελεί ο ισοαμυλικός αιθυλεστέρας και για το πικάντικο άρωμα των κρασιών από την ποικιλία Gewürztraminer η παρουσία της 4 βινύλ-γουαϊκόλη σε συνδυασμό με τερπένια, εστέρες και λακτόνες. Οι περισσότερες ενώσεις του θείου έχουν άσχημη και πολλές φορές ενοχλητική μυρωδιά. Όμως κάποιες από αυτές αποτελούν κύριο συστατικό για το ποικιλιακό άρωμα ορισμένων ποικιλιών. Έτσι, στο

ποικιλιακό άρωμα των ποικιλιών Sauvignon blanc και Colombard συνεισφέρει και η 4-μέθυλ-4-θείοπενταν-2-ονη (Clarke Ron. J.& Bakker J., 2004; Jackson Ron S., 2002).

Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι ενώσεις που συνεισφέρουν στην πολυπλοκότητα, αλλά δεν είναι μοναδικές και χαρακτηριστικές για την ποικιλία. Στα περισσότερα λευκά κρασιά διαφόρων ποικιλιών, παρουσιάζονται οξικοί εστέρες των ανώτερων αλκοολών που προσδίδουν φρουτώδες άρωμα και οι οποίοι αποτελούν παράδειγμα αυτής της κατηγορίας. Ακόμη, τα συστατικά των παλαιωμένων οίνων που συνθέτουν το μπουκέτο υπάγονται και αυτά στην ίδια ομάδα. Άξιο αναφοράς, αποτελεί το γεγονός ότι κάποιες ενώσεις του θείου φαίνεται να παίρνουν μέρος στο αρωματικό δυναμικό του Sauvignon blanc και άλλων λευκών ποικιλιών, χωρίς να είναι οι χαρακτηριστικές του αρώματός τους, σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες των παραπάνω ποικιλιών (Jackson Ron S., 2002; Moreira N. et al, 2002).

Οι ενώσεις της τελευταίας κατηγορίας αποτελούν την πλειοψηφία των αρωματικών συστατικών που υπάρχουν στους οίνους και δεν επηρεάζουν τον αρωματικό χαρακτήρα. Τα πτητικά αυτά βρίσκονται σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις από το κατώφλι αντίληψης και δεν έχουν τη δυνατότητα να επηρεάσουν το άρωμα ή το μπουκέτο του οίνου.

Αρκετές και ιδιαίτερα γνωστές, με χαρακτηριστικό άρωμα, ποικιλίες δεν έχουν κάποιο συγκεκριμένο πτητικό συστατικό που να συμμετέχει στον αρωματικό τους χαρακτήρα. Το Chardonnay και το Pinot noir αποτελούν παράδειγμα τέτοιων ποικιλιών. Ποσοτικές οι διαφορές και όχι ποιοτικές, είναι πολύ πιθανό να είναι αυτές, στις οποίες οφείλεται η παραπάνω ιδιαιτερότητα. Η περίσσεια ενώσεων μπορεί να προέρχονται από το σταφύλι ή να παρουσιάζουν αύξηση κατά την ωρίμανση. Κατά την παλαίωση, πολλά συστατικά που εμφανίζονται μπορεί να είναι ίδια με κάποια που βρίσκονται ήδη στο σταφύλι. Για το λόγο αυτό, η ποικιλιακή έκφραση κάποιων ποικιλιών αυξάνεται με την παλαίωση (Jackson Ron S., 2002).

1.2.2 Δευτερογενές άρωμα

Τα δευτερογενή αρώματα αποτελούν ποιοτικά και ποσοτικά, τον μεγαλύτερο αριθμό των πτητικών του κρασιού. Δημιουργούνται κατά τη διάρκεια των ζυμώσεων, με την επίδραση των ζυμών και των μικροοργανισμών.

Στα φρέσκα κρασιά απαντώνται συχνά εστέρες, οι οποίοι δίνουν αρώματα φρούτων, κυρίως αχλαδιού και μπανάνας. Οι εστέρες αυτοί παράγονται σε αρκετή συγκέντρωση κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης.

Ακόμη, δευτερογενή αρώματα είναι και αυτά που παράγονται κατά τη μηλογαλακτική ζύμωση (Clarke Ron. J. & Bakker J., 2004; Grainger Keith, 2009).

1.2.3 Τριτογενές άρωμα

Διάφορες χημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται μετά το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης και κατά τη διάρκεια της παλαίωσης. Έτσι, οι συγκεντρώσεις των τερπενίων και των εστέρων μειώνονται, καθώς και οι πτητικές φαινόλες μετατρέπονται σε μη πτητικές μορφές. Ταυτόχρονα, παράγονται νέες πτητικές ενώσεις που θα αποτελέσουν το τριτογενές άρωμα του κρασιού. Για την περιγραφή του αρώματος των παλαιωμένων οίνων συνηθίζεται να χρησιμοποιείται ο όρος μπουκέτο.

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

Προκειμένου να επιτευχθεί ο καλύτερος συνδυασμός του αρώματος με τη γεύση, στα περισσότερα κόκκινα κρασιά είναι απαραίτητη και η παλαίωση σε μπουκάλι.

Κατά την παλαίωση, ένα πιο πολύπλοκο και ίσως πιο 'βαρύ' άρωμα έρχεται να αντικαταστήσει το μέχρι πρότινος έντονο, φρουτώδες και λουλουδένιο άρωμα, που χαρακτηρίζει τους νέους οίνους. Ζωικά αρώματα, αρώματα δέρματος, χόματος, καμένου ξύλου, πύρου καθώς και λαχανικών, όπως βρασμένου λάχανου, καλαμποκιού και πολλών άλλων μπορεί να χαρακτηρίζουν ένα παλαιωμένο κρασί.

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

1.3 Πτητικά συστατικά του οίνου

Χάρη στα πτητικά συστατικά ολοκληρώνεται η γεύση του κρασιού, καθώς συμβάλλουν σε σημαντικό βαθμό στον οργανοληπτικό του χαρακτήρα. Οι κυριότερες κατηγορίες των παρατίθενται πιο κάτω. Επίσης, γίνεται αναφορά και για κάποιες ενώσεις που θεωρούνται χαρακτηριστικές της κάθε κατηγορίας.

1.3.1 Πτητικά οργανικά οξέα

Τα πτητικά οργανικά οξέα συμμετέχουν σε μεγάλο βαθμό στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων διαμορφώνοντας το άρωμα τους.

Το οξικό οξύ αποτελεί το σημαντικότερο πτητικό οξύ που συναντάμε στους οίνους. Έχει τη μυρωδιά ξυδιού και συνδέεται κυρίως με άσχημες οσμές, ελαττώματα και προσβολή του οίνου από οξικά βακτήρια. Αν και πρόκειται για υποπροϊόν των ζυμών και των βακτηρίων, μπορεί να αυξηθεί η συγκέντρωσή του και κατά την παλαίωση σε βαρέλι από την υδρόλυση των ημικυτταρινών (Jackson Ron S., 2008). Παρ' όλο που

σε μικρές συγκεντρώσεις συμβάλλει στην πολυπλοκότητα του μπουκέτου, σε συγκεντρώσεις που περνάνε τα 300 mg/l, θεωρείται πολύ σημαντικό ελάττωμα του οίνου. Τα βουτυρικό οξύ, φορμικό οξύ και προπανικό οξύ με οσμές βουτύρου, πιπεριού και σόγιας αντίστοιχα, συμπληρώνουν τον αριθμό των διαφόρων οξέων που μπορεί να υπάρχουν στο κρασί, τα οποία όμως σπάνια βρίσκονται πάνω από το κατώφλι αντίληψης (Jackson Ron S., 2002).

1.3.2 Αλκοόλες

Κύρια αλκοόλη, που παρουσιάζεται στους οίνους και συμβάλλει τόσο στη γεύση όσο και στο άρωμα αυτών, αποτελεί η αιθανόλη. Ωστόσο, ως σημαντικότερες αλκοόλες θεωρούνται οι ανώτερες, οι οποίες έχουν την ιδιότητα να επηρεάζουν κατά πολύ το άρωμα των οίνων. Χαρακτηρίζονται από έντονο άρωμα και μπορεί να εμπεριέχουν από τρία έως έξι άτομα άνθρακα.

Κάποιες από αυτές είναι 2-μεθυλ-1-προπανόλη (ισοβουτυρική αλκοόλη), 2-μεθυλ-1-βουτανόλη και 3-μεθυλ-1-βουτανόλη(ισοαμυλική αλκοόλη) με αρώματα καμένου και ζυμέλαιου, εξανόλες με χορτώδες άρωμα και η 2-φαινυλαιθανόλη με άρωμα τριαντάφυλλου (Jackson Ron S., 2002; 2008).

Οι περισσότερες είναι υποπροϊόντα των ζυμών και των βακτηρίων.

Κατά κανόνα έχουν άσχημη οσμή και σε μεγάλες συγκεντρώσεις, μπορεί να υποβαθμίσουν τρομερά το άρωμα του κρασιού. Σε χαμηλές όμως συγκεντρώσεις, προσφέρουν πολυπλοκότητα στο μπουκέτο (Jackson Ron S., 2002).

1.3.3 Αλδεΐδες και κετόνες

Κύρια αλδεΐδη του κρασιού αποτελεί η ακεταλδεΐδη. Εμφανίζεται κατά την αλκοολική ζύμωση και μπορεί να φτάσει η συγκέντρωσή της μέχρι και το 90% του συνόλου των αλδεϊδών. Εάν βρίσκεται πάνω από κάποια συγκέντρωση, το κρασί θεωρείται ότι έχει ελάττωμα. Σε συνδυασμό με άλλα οξειδωμένα συστατικά συμμετέχει στο μπουκέτο των οίνων sherry και άλλων οξειδωμένων κρασιών. Στο σταφύλι η παρουσία των αλδεϊδών είναι εμφανής. Ωστόσο, κατά τη διαδικασία της οινοποίησης οξειδώνονται στις αντίστοιχες αλκοόλες (Clarke Ron. J. & Bakker J., 2004).

Στα 'ψημένα κρασιά' συχνές είναι οι εμφανίσεις της φουρφουράλης και της 5-υδροξυ-μεθυλ-2-φουρανικής αλδεΐδης, οι οποίες χαρακτηρίζονται από το ιδιαίτερο άρωμα καραμέλας που αφήνουν στην αντίληψη του γευσιγνώστη (Jackson Ron S., 2002). Οι φαινολικές αλδεΐδες κινναμαλδεΐδη και βανιλίνη εμφανίζονται στα κρασιά που παλαιώνουν σε βαρέλι και παίρνουν μέρος στο τριτογενές άρωμα. Χαρακτηριστική στα κρασιά των σταφυλιών Gamay, αποτελεί η παρουσία της βενζαλδεΐδης, η οποία έχει διαφορετική προέλευση από τις προηγούμενες και προσδίδει στο κρασί άρωμα πικραμυγδάλου.

Κατά τη διάρκεια της ζύμωσης παράγονται και κάποιες κετόνες, ελάχιστες όμως επηρεάζουν τον αρωματικό χαρακτήρα. Το διακετύλιο σε χαμηλή συγκέντρωση δίνει αρώματα βουτύρου, φιστικιού και ψημένου. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις δίνει άσχημη οσμή βουτύρου και γάλακτος και συνδέεται με την προσβολή από γαλακτικά βακτήρια (Jackson Ron S., 2002). Οι κετόνες β-δαμασκηνόνη και α,β-ιονόνες με αρώματα τριαντάφυλλο και βιολέτας αντίστοιχα, προέρχονται από το σπάσιμο των σταφυλιών και απαντώνται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα στα κόκκινα από ότι στα λευκά κρασιά (Clarke Ron. J. & Bakker J., 2004). Οι λακτόνες του ξύλου αποτελούν κετόνες που εμφανίζονται μετά την ωρίμανση σε βαρέλι (Grainger Keith, 2009; Jackson Ron S., 2002).

1.3.4 Ακετάλες

Οι ακετάλες προκύπτουν κατά την αντίδραση μίας αλδεϋδης με το υδροξύλιο δύο αλκοολών. Χαρακτηρίζονται από χορτώδη οσμή. Εμφανίζονται κυρίως στα sherry και στα brandy, καθώς η παρουσία τους οφείλεται κατά κύριο λόγο είτε μέσω μετατροπής κατά την οξειδωτική παλαίωση είτε κατά την διάρκεια της απόσταξης (Jackson Ron S., 2002).

1.3.5 Εστέρες

Μέχρι σήμερα έχουν απομονωθεί και ταυτοποιηθεί περισσότεροι από 160 εστέρες στο κρασί. Οι περισσότεροι είναι σε ίχνη και έχουν είτε χαμηλή πτητικότητα είτε ήπια οσμή. Παρ' όλα αυτά, οι πιο κοινοί βρίσκονται πάνω από το κατώφλι αντίληψης, έχουν φρουτώδες άρωμα και συμβάλλουν στο άρωμα των φρέσκων κρασιών. Οξέα, που μπορεί να είναι και μη αρωματικά, αντιδρούν με την αιθανόλη οπότε δημιουργούνται οι εστέρες. Εμφανίζονται κυρίως κατά την αλκοολική ζύμωση και αποτελούν το δευτερογενές άρωμα του κρασιού. Δεν αποκλείεται, ωστόσο, να δημιουργηθούν και στο στάδιο της παλαίωσης.

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

Η ισοαμυλική αλκοόλη και η ισοβουτυρική αλκοόλη αποτελούν ανώτερες αλκοόλες, από τις οποίες έχουν σχηματιστεί ο ισοαμυλικός αιθυλεστέρας και το οξικό βενζύλιο. Οι εστέρες αυτοί απαντώνται κυρίως στα νεαρά κρασιά. Ο ισοαμυλικός αιθυλεστέρας χαρακτηρίζεται από το ιδιαίτερο άρωμα μπανάνας και το οξικό βενζόλιο διακρίνεται για το άρωμα μήλου που αφήνει στην ατμόσφαιρα, του κενού του ποτηριού.

Ενώ οι μικρού μοριακού βάρους εστέρες έχουν φρουτώδη αρώματα (ανανά, μπανάνα, μήλο), όσο αυξάνεται η ανθρακική αλυσίδα, το άρωμα αλλάζει σε σαπούνη, κεριά και σε λάδι, όταν παίρνουν μέρος τα λιπαρά οξέα C₁₆ και C₁₈. Η ύπαρξη τέτοιων εστέρων, στους οποίους ανήκουν οι εξανοϊκός αιθυλεστέρας και οκτανοϊκός

αιθυλεστέρας, συχνά αποτελούν δείκτες ποιότητας για τα κόκκινα κρασιά (Jackson Ron S., 2002).

1.3.6 Τερπένια

Η χαρακτηριστική μυρωδιά των λουλουδιών, των φρούτων, των σπόρων, του ξύλου και των φύλλων οφείλεται στα τερπένια. Βρίσκονται σε διάφορες συγκεντρώσεις στα σταφύλια, διατηρούνται κατά την οινοποίηση και συμβάλλουν στο πρωτογενές και στο ποικιλιακό άρωμα του οίνου (Clarke Ron. J. & Bakker J. 2004; Jackson Ron S., 2002). Από τα 44 τερπένια που έχουν ταυτοποιηθεί μέχρι σήμερα στον οίνο, μόνο τα 6 θεωρούνται ότι συμβάλλουν στο άρωμα των κρασιών.

Χημικά αποτελούνται από δύο ή περισσότερα τμήματα που έχουν το σκελετό του ισοπρενίου (5 άτομα C). Στο κρασί, μας ενδιαφέρουν τα μονοτερπένια (10 άτομα C) και τα σεσκιτερπένια (15 άτομα C). Τα μονοτερπένια απαντώνται σε διάφορες μορφές, ως απλοί υδρογονάνθρακες, ως αλδεΐδες, ως αλκοόλες, ως οξέα ή ως εστέρες. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον από άποψη αρωμάτων παρουσιάζουν οι αλκοόλες των μονοτερπενίων, όπως οι λιναλόλη, α-τερπινεόλη, γερανιόλη και η κιτρονελόλη. Τα αρώματα που εκλύονται είναι εσπεριδοειδών, λουλουδιών και κυρίως τριαντάφυλλου (Jackson Ron S., 2002).

Τα τερπένια δεν επηρεάζονται από τις ζυμώσεις, ωστόσο η προσβολή των σταφυλιών από το βοτρυτή, μειώνει την περιεκτικότητά τους στις ράγες και επηρεάζει το ποικιλιακό άρωμα. Η μορφή και η αναλογία των τερπενίων αλλάζει αρκετά κατά τη διάρκεια των περιόδων της ωρίμανσης και της παλαίωσης. Κάποιες αλκοόλες μορφοποιούνται, δίνουν οξείδια με πολύ μεγαλύτερο κατώφλι αντίληψης και δεν παίρνουν μέρος στον αρωματικό χαρακτήρα του οίνου. Άλλα πάλι τερπένια μετατρέπονται σε κετόνες, όπως οι α- και β-ιονόνη που δίνουν άρωμα βιολέτας (Jackson Ron S., 2002). Ειδικότερα οι λιναλόλη, γερανιόλη και η κιτρονελόλη μειώνονται αισθητά όσο αυξάνεται ο χρόνος παλαίωσης (Jackson Ron S., 2008).

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

1.3.7 Λακτόνες

Η εσωτερική εστεροποίηση μεταξύ των ομάδων του καρβοξυλίου και του υδροξυλίου, πολλές φορές μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό κυκλικών εστέρων, που καλούνται λακτόνες (Jackson Ron S., 2002). Δημιουργούνται στους οίνους όπου υπάρχουν πολλές πηγές. Η γ-βουτυρολακτόνη αυξάνεται κατά τη ζύμωση, καθώς λακτόνες έχουν βρεθεί και στα σταφύλια Riesling, Merlot και Jura (sotolon) (Clarke Ron. J. & Bakker J., 2004). Στα βοτρυνομένα κρασιά και στα sherry, χαρακτηριστική λακτόνη αποτελεί η sotolon (4,5-διμέθυλο-3-υδρόξυ-2-φουρανόνη), η οποία δίνει αρώματα καρυδιού και καραμελωμένης ζάχαρης.

Στους οίνους, οι πιο συχνές λακτόνες που συναντώνται, είναι αυτές που εκχυλίζονται από το ξύλο του βαρελιού και ονομάζονται δρύινες λακτόνες. Περνάνε στον οίνο κατά τη διάρκεια της παλαίωσης και έχουν αρώματα ξύλου και καρύδας. Σε αυτές ανήκουν οι trans-ουίσκι λακτόνη και cis-ουίσκι λακτόνη.

1.3.8. Πτητικές Φαινόλες

Οι τανίνες και οι ανθοκυάνες πρωταγωνιστούν στην ομάδα των φαινολικών και είναι συνυφασμένες με τη γεύση και το χρώμα του οίνου. Οι πτητικές φαινόλες είναι αυτές που συμμετέχουν στο άρωμα των οίνων. Βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις στο γλεύκος, αλλά αυξάνονται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης και της ωρίμανσης στο βαρέλι. Οι πιο σημαντικές είναι οι βινυλ-φαινόλες και οι αιθυλ-φαινόλες.

Η 4-βινυλγουαϊκόλη (άρωμα γαρυφάλλου) και η 4-βινυλφαινόλη (φαρμακευτικά αρώματα) ανήκουν στις βινύλ-φαινόλες. Εμφανίζονται στην αλκοολική ζύμωση με τη δράση των ζυμών. Γενικά συνεισφέρουν στο άρωμα του οίνου, προκαλούν δυσοσμία όμως όταν οι συγκεντρώσεις τους υπερβούν τα 725 $\mu\text{g/l}$. Κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης έχουμε την εμφάνιση των αιθύλ-φαινολών, 4-αιθυλφαινόλη (οσμή στάβλου και αλόγου) και 4-αιθυλγουαϊκόλη (οσμή καπνιστού και πικάντικου). Η παρουσία τους είναι επιθυμητή μέχρι τις συγκεντρώσεις των 400 $\mu\text{g/l}$ (Clarke Ron. J. & Bakker J., 2004; Jackson Ron S., 2002).

Η χρήση των δρύινων βαρελιών για την παλαίωση των οίνων είναι υπεύθυνη για την παρουσία και άλλων πτητικών φαινολών όπως είναι η ευγενόλη σε αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις και οι κρεσόλες σε μικρότερες. Η παρουσία των φαινολών αυτών εξαρτάται από το κάψιμο του βαρελιού, δηλαδή αν δεν έχει υποστεί κάψιμο ή αν το κάψιμό του είναι λίγο ή πολύ (Clarke Ron. J. & Bakker J., 2004). Άλλες ενώσεις που αυξάνονται όσο αυξάνεται το ποσοστό καύσης του βαρελιού, είναι η φουρφουράλη, ενώ στην ίδια ομάδα των φαινολικών αλδεϋδών ανήκουν η βανιλίνη και η συριγκαλδεϋδή με άρωμα βανίλιας και η βενζαλδεϋδή με άρωμα αμυγδάλου.

1.3.9 Πυραζίνες

Οι πυραζίνες είναι ετεροκυκλικές ενώσεις που στο μόριό τους περιέχουν N. Πέρα από τα σταφύλια, απαντώνται και σε πολλά λαχανικά και φρούτα. Παράγονται δε από το μεταβολισμό των αμινοξέων. Όσον αφορά την αρωματικότητα, έχουν πολύ χαμηλό κατώφλι αντίληψης (μέχρι και 1ng/l αν διαλυθούν στο νερό), ωστόσο παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του ποικιλιακού αρώματος σε πολλές ποικιλίες.

Αρώματα πράσινης πιπεριάς, σπαραγγιού και γενικά παρουσία χορτώδη χαρακτήρα, χαρακτηρίζουν τις μεθόξυπυραζίνες, όπως είναι οι 2-μεθόξυ-3-ισοπροπυλ-πυραζίνη, 2-μεθόξυ-3-σεκβουτυλ-πυραζίνη και 2-μεθόξυ-3-ισοβούτυλ-πυραζίνη (Ribereau-Gayon P. et al, 2006). Υπεύθυνη για το ποικιλιακό άρωμα των Cabernet Sauvignon, Sauvignon blanc και Merlot αποτελεί η 2-μεθόξυ-3-ισοβούτυλ-πυραζίνη (Clarke Ron. J. & Bakker J., 2004; Jackson Ron S., 2002). Ακόμη, έχει ανιχνευτεί στα σταφύλια

και στα κρασιά και άλλων ποικιλιών, όπως Cabernet Franc, Pinot Noir, Gewürztraminer, Chardonnay και Riesling (Ribereau-Gayon P. et al, 2006). Βρίσκεται κυρίως στο φλοιό των ραγών και εκχυλίζεται κατά την οινοποίηση των κόκκινων σταφυλιών.

1.3.10 Ενώσεις που περιέχουν θείο

Οι περισσότερες οργανικές ενώσεις που περιέχουν θείο, όπως και το υδρόθειο (H_2S), βρίσκονται συνήθως σε χαμηλές συγκεντρώσεις στους οίνους. Ορισμένες από αυτές δύναται να συμβάλλουν στην περιπλοκότητα του μπουκέτου των οίνων (Jackson Ron S., 2000). Γενικά όμως, οι ενώσεις αυτές θεωρούνται υπεύθυνες για πολλές δυσοσμίες.

Το H_2S εμφανίζεται κατά τη ζύμωση, την ωρίμανση ή την παλαίωση σε φιάλη (Jackson Ron S., 2008). Σε χαμηλές συγκεντρώσεις αποτελεί μέρος του δευτερογενούς αρώματος και χαρακτηρίζει τα κρασιά που μόλις ζύμωσαν. Σε αυξημένες συγκεντρώσεις δίνει την οσμή κλούβιου αυγού (Jackson Ron S., 2002), ενώ η περιεκτικότητά του μειώνεται με αερισμό (Jackson Ron S., 2008).

Οι θειούχες ενώσεις που βρίσκονται στο κρασί μπορεί να προέρχονται από τον μεταβολισμό αμινοξέων, πεπτιδίων ή πρωτεϊνών, που στο μόριό τους περιέχουν θείο. Οι δυσοσμίες λόγω των θειούχων ενώσεων έχουν συνδεθεί με την αυτόλυση των νεκρών κυττάρων των ζυμών. Επίσης, η έκθεση στο φως μπορεί να ενεργοποιήσει την παραγωγή θειούχων ενώσεων. Παράδειγμα αποτελεί το *gout de lumiere* στη σαμπάνια, που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του διμέθυλο σουλφιδίου, δίνοντας την οσμή βρασμένου λάχανου και γαρίδας (Jackson Ron S., 2000; 2002).

Οι μερκαπτάνες ή θειόλες αποτελούν τις πιο απλές οργανικές ενώσεις του θείου που μπορεί να βρεθούν στο κρασί. Πρόκειται για θειούχα ανάλογα των αλκοολών, που στη θέση του υδροξυλίου έχουν την ομάδα SH (Αλεξάνδρου Ν.Ε. & Βάρβογλη Α.Γ., 1986). Μία από αυτές είναι η αιθανοθειόλη, η οποία σε χαμηλές συγκεντρώσεις δίδει αρώματα κρεμμυδιού και καμένου λάστιχου, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις αντίστοιχα οσμή περιττωμάτων. Άλλες θειόλες, όπως η 2-μερκαπτοαιθανόλη, η μεθανοθειόλη και η αιθανοδιθειόλη, δίνουν οσμές καμένης γης, βρασμένου λάχανου και λάστιχου αντίστοιχα (Jackson Ron S., 2002).

Οι μερκαπτάνες αιθανικός-2-θειο-αιθυλεστέρας και αιθανικός-3-θειοπροπυλεστέρας έχουν ανιχνευτεί στα κρασιά από σταφύλια Sauvignon blanc και Semillon. Είναι δε υπεύθυνες για την οσμή καμένου και ψημένου κρέατος. Γενικά, στη δεκαετία του 90, στο Sauvignon blanc ταυτοποιήθηκαν πολλές θειόλες που συμμετέχουν στο άρωμά του. Κάποιες ακόμα είναι η 4-θειο-4-μεθυλπεντα-2-όλη (άρωμα φλούδας πορτοκαλιού), η 3-θειοεξανόλη (άρωμα γκρέιπφρουτ), και η 4-μέθυλ-4-θειοπενταν-2-όνη με τον αιθανικό-3-θειοεξυλεστέρα, που συμβάλλουν στην οσμή πυξαριού σε ορισμένα κρασιά (Jackson Ron S., 2002).

Λόγω της αυξημένης πτητικότητάς τους και της υψηλής δραστηριότητας του -SH, παρουσία οξυγόνου, οι θειόλες οξειδώνονται εύκολα σε δισουλφίδια (Mestres M. et al, 1997).

Τα σουλφίδια είναι ενώσεις που περιέχουν θείο στο μόριό τους μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα. Κάποια από αυτά είναι το διμέθυλο σουλφίδιο (αρώματα από σπαράγγι, λάχανο, βρασμένο καλαμπόκι), το διαίθυλο σουλφίδιο (άρωμα σκόρδου), το διμέθυλο δισουλφίδιο (αρώματα λάχανου, κρεμμυδιού), το διαίθυλο δισουλφίδιο (άσχημη μυρωδιά κρεμμυδιού) (Mestres M. et al, 2000; Moreno-Arribas M.v. & Polo M.C., 2009; Fedrizzi B. et al., 2007).

Κατά τον μεταβολισμό των ζυμών συνήθως παράγονται οι θειούχες ενώσεις, οι οποίες εξαρτώνται από την περιεκτικότητα του μούστου σε αζωτούχες ενώσεις (Moreira N. et al., 2002). Ο χρόνος παλαίωσης, ιδιαίτερα στη φιάλη, επηρεάζει τις συγκεντρώσεις τους στους οίνους και συνήθως αυξάνονται με την αύξηση του (Fedrizzi B. et al., 2007; Jackson Ron S., 2008). Σχεδόν όλες οι ενώσεις δεν επηρεάζονται από την ποικιλία, με εξαίρεση το διμέθυλο σουλφίδιο που συμμετέχει στο ποικιλιακό άρωμα ορισμένων οινών, όπως των Syrah και Grenache noir (Fedrizzi B. et al., 2007; Segurel M. et al., 2004).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο ΕΣΤΕΡΕΣ

2.1 Εισαγωγικά

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι εστέρες όλων των ειδών θεωρούνται πολύ σημαντικοί στον αρωματικό χαρακτήρα των οίνων, και είναι συνήθως δευτερογενή αρώματα, τα οποία προέρχονται από τη ζύμωση, και κάποιες φορές τριτογενή αρώματα που προέρχονται από την παλαίωση, όπου αλκοολικο-οξικές διαδικασίες μπορούν να πραγματοποιηθούν.

2.2 Δομή

Οι εστέρες προκύπτουν από τον συνδιασμό οργανικών αλκοολών R^1OH με οργανικά οξέα R^2COOH [πχ. $R^1-O-C(=O)-R^2$] με αποβολή νερού. Τα R^1 και R^2 είναι συνήθως αλκύλια ή κάποιες φορές ραγδαίοι αρυλικοί μονοεστέρες στους οίνους, αλλά κάποιοι διόξινοι εστέρες είναι επίσης παρόντες.

2.3 Παρουσία στο κρασί

Από περιοχές κορυφών από ίχνη χρωματογραφίας GC, έχει βρεθεί ότι περίπου το 38% από όλα τα πτητικά συστατικά που ανιχνεύθηκαν ήταν εστέρες, κυρίως αλειφατικοί σε κόκκινο κρασί από σταφύλια Mourvedre στην νότια Γαλλία, και παρομοίως (35%) για ένα Syrah κόκκινο κρασί. Υπήρχαν λίγοι εστέρες, σε μικρό ποσοστό, στον αρχικό μούστο (Vernin et al., 1993).

Από τους πολυάριθμους εστέρες (163) που έχουν δημοσιευθεί (Montedoro & Bertuccioli, 1986), οι 109 θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως πτητικοί, αλλά μόλις 59 από αυτούς έχουν πολυαναφερθεί σε δημοσιεύσεις. Σε διαφορετικές χρονικές περιόδους 22 από αυτούς έχουν καταμετρηθεί (Bertrand, 1975; Ribereau-Gayon, 1978). Αυτά τα δεδομένα, που καλύπτουν ένα μεγάλο αριθμό οίνων, είναι ενδιαφέρον καθώς δείχνουν υψηλή περιεκτικότητα σε εστέρες σε λευκούς οίνους από ότι σε ερυθρούς, κάτι που ταιριάζει στις γνωστές επιδράσεις που έχουμε από τις χρησιμοποιούμενες χαμηλές θερμοκρασίες οινοποίησης.

Να σημειωθεί ότι οι εστέρες κυρίως εκφράζονται σε ppm, σε αντίθεση με άλλα πτητικά συστατικά που συνήθως εκφράζονται σε επίπεδα ppb. Κάποιες αλλαγές στο περιεχόμενο συμβαίνουν με την μηλογαλακτική ζύμωση, όταν εφαρμοστεί (πχ. αύξηση γαλακτικού αιθυλίου).

2.4 Αρωματικά χαρακτηριστικά

Είναι γενικά παραδεκτό ότι οι χαμηλότεροι αλειφατικοί αιθυλεστέρες δίνουν φρουτώδεις νότες διαφόρων ειδών (κυρίως τροπικά φρούτα, μπανάνα, ανανά, μήλου, αλλά και αχλαδιών, κλπ.) μέχρι περίπου την αιθυλική επτανόνη ($C_2 + C_7 = C_9$), ενώ οι ανώτεροι ομολόγοι εστέρες τείνουν να έχουν χαρακτηριστικά λιπαρά, σαπουνιού, και κεριού. Άλλοι εστέρες, όπως ο βενζοϊκός αιθυλεστέρας, ο ισοαμυλικός αιθυλεστέρας και ο οξυικός αιθυλεστέρας θα δείξουν επίσης σημαντικά φρουτώδη

χαρακτηριστικά. Ωστόσο, κανένας από αυτούς τους εστέρες δεν φαίνεται να προσφέρει μια σειρά από άλλα φρουτώδη χαρακτηριστικά που έχουν βρεθεί σε πολλά κρασιά, όπως αυτά των μούρων, των φραγκοστάφυλων και των δαμάσκηνων.

Υπάρχουν κάποια ποσοτικά δεδομένα όσον αφορά το κατώφλι αντίληψης της οσμής και της γεύσης για το περιβάλλον του νερού, αλλά πολύ λίγα για το κρασί με ποσοστό περιεκτικότητας σε αλκοόλ 10-15%. Είναι προφανές ότι μερικές ενώσεις εστέρων έχουν υψηλούς συντελεστές καταμερισμού, και έχουν πολύ χαμηλό κατώφλι αντίληψης, ακόμη και σε αλκοολούχα διαλύματα, αλλά άλλοι δεν θα έχουν. Είναι δύσκολο να καθοριστεί μια εύλογη επιστημονική βάση της αξιολόγησης του αρώματος. Αν και δεν είναι πολλοί οι εστέρες που μπορούν να δείξουν FUs ή Δείκτες αρώματος μεγαλύτερα από 1,0, σε ένα δεδομένο κρασί, ένας συνδυασμός των 'φρουτώδη' εστέρων μπορεί να δώσει και ένα συνδυασμό υψηλής αξίας, όπως αναγνωρίζεται από γευσιγνώστες, και, ομοίως, οι σαπουνεστέρες από αιθύλια οκτανικού μέχρι και του λαυρικού. Ο χαρακτήρας ενός λευκού κρασιού μπορεί να αλλάξει, από τη θερμοκρασία ζύμωσης και άλλους παράγοντες, οι χαμηλότερες θερμοκρασίες που ευνοούν το σχηματισμό των 'φρουτώδη' εστέρων, η οποία είναι ιδιαίτερα σημαντική στους νέους, λευκούς οίνους, συμβάλλοντας στον 'φρουτώδη' χαρακτήρα τους (Ribereau-Gayon et al., 2001). Στα κόκκινα κρασιά εφαρμόζεται υψηλότερη θερμοκρασία ζύμωσης. Η χρήση του SO₂ στην οινοποίηση (Aldave et al., 1993) και στις διαδικασίες διαύγασης είναι επίσης σημαντική. Από αυτά τα δεδομένα, μπορεί να φανεί ότι ο οξικός αιθυλεστέρας, λόγω των ποσοτήτων που απαντώνται συχνά (παρά το σχετικά υψηλό κατώφλι αντίληψης οσμής και γεύσης), θα μπορούσε να είναι ένα σημαντικό αρωματικό συστατικό των κρασιών. Ωστόσο, η συγκέντρωση οξικού αιθυλεστέρα μεταξύ 50-80 mg ανά λίτρο κρασιού, θεωρείται ως επιθυμητή, θέτοντας τα 125 mg ανά λίτρο κρασιού ως γευστικό όριο, και θεώρησαν ότι τα 160 mg ανά λίτρο κρασιού συμβάλλουν στην ανάπτυξη μιας 'σκληρής – τραχειάς' γεύσης (Ribereau-Gayon, 1978). Ο οξικός αιθυλεστέρας αναφέρεται επίσης και ως πιθανός παράγοντας συμβολής της εξουδετέρωσης της γεύσης του οίνου. Το οξικό οξύ προέρχεται σε μεγάλο βαθμό από ανεπιθύμητες αλλοιώσεις (μικροοργανισμών) από *Acetobacter*. Ο γαλακτικός αιθυλεστέρας εμφανίζεται γενικά σε σχετικά μεγάλες ποσότητες, ιδιαίτερα μετά την παλαίωση, όταν το γαλακτικό οξύ διαμορφώθηκε σε οποιαδήποτε μηλογαλακτική ζύμωση του γαλακτικού οξέος, και / ή από την τυχαία ανάπτυξη βακτηρίων του γαλακτικού οξέος. Δεν θεωρείται, ωστόσο, ότι συμβάλλει πολύ στο άρωμα κρασιού. Ομοίως, ο σουκινικός διαιθυλεστέρας είναι ένας άλλος εστέρας των οίνων, του οποίου η συγκέντρωση αυξάνεται μετά την παλαίωση των οίνων, και, όπως έχει ήδη σημειωθεί, είναι εκπρόσωπος του υψηλού ποσοστού του αρώματος σε απόσταγματα οίνων (Vernin et al., 1993).

Δεδομένου ότι οι περισσότεροι από τους εστέρες προκύπτουν από τις ζυμώσεις από τις ζύμες (αν και όχι απαραίτητα από τον *S. cerevisiae*), συναντώνται επίσης και στην μύρα και τα οινοπνευματώδη ποτά όπως το sake (κρασί από ρύζι). Ακόμα οι εστέρες είναι πολύ σημαντικοί στην σύνθεση του μπράντυ (προϊόν από απόσταγμα οίνου).

ΕΣΤΕΡΕΣ	Οσμή/γεύση
Βουτυρικός μεθυλεστέρας (methyl butyrate)	Φράουλα, κόκκινα φρούτα
Ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας (ethyl isobutyrate)	Φράουλα, κόκκινα φρούτα
Βουτυρικός αιθυλεστέρας (ethyl butyrate)	Κεράσι, μήλο, ανανάς
Οξικός βουτυλεστέρας (butyl acetate)	Κόκκινα φρούτα
Βουτυρικός 2-αιθυλμεθυλεστέρας (ethyl 2 methyl butyrate)	Φράουλα, μήλο
Ισοβαλερικός αιθυλεστέρας (ethyl isovalerate)	Μήλο, κεράσι
Οξικός ισοαμυλεστέρας (isoamyl acetate)	Μπανάνα
Καπροικός αιθυλεστέρας (ethyl hexanoate ή ethyl caproate)	Ανανάς , μήλο
Οξικός εξιλικοεστέρας (hexyl acetate)	Κεράσι, μήλο
Καπρυλικός αιθυλεστέρας (ethyl caprylate)	Αχλάδι, μήλο, ανανάς
Οξικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας (2 phenyl ethyl acetate)	Τριαντάφυλλο, μέλι
Δεκανικός αιθυλεστέρας (ethyl decanoate)	Κόκκινα φρούτα
Σιναμικός αιθυλεστέρας (ethyl cinnamate)	Λουλούδια, κόκκινα φρούτα
Δωδεκανικός αιθυλεστέρας (ethyl dodecanoate ή ethyl laurate)	Δαμάσκηνο, κόκκινα φρούτα

Πίνακας 2.1 Οι 14 κύριοι εστέρες που ταυτοποιήθηκαν στους οίνους Μαυροτράγανο και Ξινόμαυρο του πειράματος, καθώς και ο αρωματικός τους χαρακτήρας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΣΟΥΛΦΙΔΙΟ

3.1 Εισαγωγικά

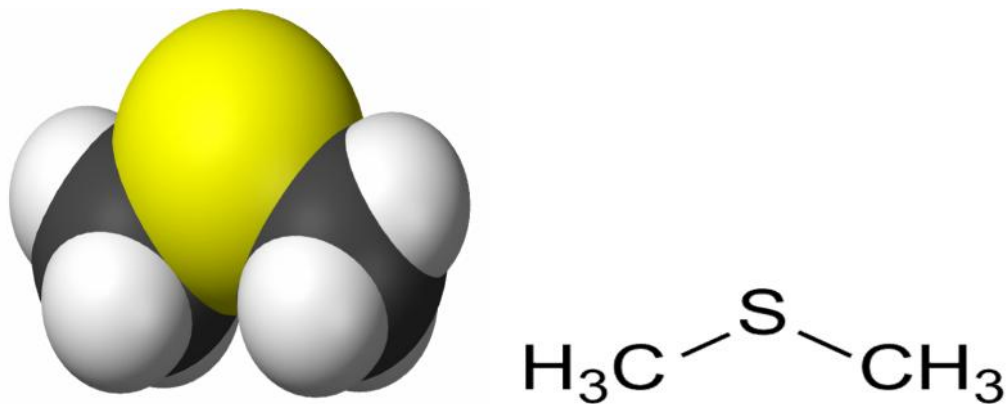
Τα πτητικά συστατικά με θείο στο μόριό τους παίζουν σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του αρώματος των τροφίμων και ποτών. Συναντώνται σε μεγάλη ποικιλία φαγητών όπως είναι το ψάρι, τα πουλερικά, το κόκκινο κρέας, τα μανιτάρια και πολλά λαχανικά καθώς και σε αλκοολούχα ποτά όπως η μπίρα, το ουίσκι, το κρασί, το ρούμι. Από οινολογικής πλευράς η παρουσία τους συχνά συνδέεται με δυσοσμίες και συνήθως οφείλεται σε λάθη και παραλείψεις στις οινολογικές πρακτικές που έχουν εφαρμοστεί (Mestres M. et al., 1997; 1998).

Τα περισσότερα από αυτά έχουν ανεπιθύμητες οσμές που μπορούν να χαρακτηριστούν ως λάστιχο, κρεμμύδι, σκόρδο, λάχανο. Ωστόσο, υπάρχουν κάποια που θεωρούνται ότι έχουν θετική επίδραση στους οίνους. Ένα από αυτά και το οποίο θα αναπτυχθεί στη συνέχεια είναι το διμέθυλο σουλφίδιο (dimethyl sulfide) (Mestres M. et al., 1997). Για λόγους ευκολίας θα αναφέρεται ως DMS.

3.2 Διμεθυλοσουλφίδιο (DMS)

Το διμεθυλοσουλφίδιο είναι πτητική ένωση που περιέχει στο μόριό της θείο, με σημείο ζέσεως τους 37 °C και χημικό τύπο (CH₃)₂S (εικόνα 3.1). Έχει χαρακτηριστική μυρωδιά και η προσφορά του στο άρωμα μπορεί να θεωρηθεί θετική ή αρνητική ανάλογα με τη συγκέντρωση που βρίσκεται (Loscosa N. et al., 2008). Συναντάται σε αρκετά τρόφιμα ζωικής προέλευσης κρέας, τυρί (Loscosa N. et al., 2008), γάλα (Breedon D.C. & Juvik J.A., 1992) σε πολλά φυτικής όπως εσπεριδοειδή, πεπόνι, ντομάτα (Loscosa N. et al., 2008; Segurel M.A. et al., 2004), μέντα (Rowe, D.J., 2005), μαγειρεμένο σπαράγγι (Segurel M.A. et al., 2004), καλαμπόκι (Breedon D.C. & Juvik J.A., 1992), δημητριακά (Loscosa N. et al., 2008), αλλά και σε πολλά αλκοολούχα ποτά (Breedon D.C. & Juvik J.A., 1992; Loscosa N. et al., 2008; Nykanen L. & Suomalainen H., 1983; Segurel M.A. et al., 2004; 2005).

Επίσης, το DMS είναι η πιο σημαντική θειούχος ένωση που απελευθερώνεται από το φυτοπλαγκτόν στους ωκεανούς και αποτελεί το 10 - 30 % της συνολικής εκπομπής των θειούχων ενώσεων στην ατμόσφαιρα (Baptista L. et al., 2008).



Εικόνα 3.1 Διμεθυλοσουλφίδιο

3.2.1 DMS και μπίρα

Το DMS ειδικά στη μπίρα παίζει σημαντικό ρόλο στο άρωμά της. Έχουν γίνει αναλύσεις σε μπίρες και έχουν ταυτοποιηθεί ως πρόδρομες του η S-μέθυλ-μεθειονίνη (S-methylmethionine-SMM) και το διμέθυλο σουλφοξείδιο (DMSO) πολύ πριν ταυτοποιηθούν στο κρασί (De Mora S. J. et al., 1986; Loscosa N. et al., 2008; Nykanen L. & Suomalainen H., 1983; Segurel M.A. et al., 2004). Σε έρευνα που έγινε σε καναδικές μπίρες σε μεγαλύτερες ποσότητες βρίσκεται στις ξανθές μπίρες και κυμαίνεται από 60 - 215 µg/L. Ενδεικτικά αναφέρονται κάποιες ποσότητες που προσδιορίστηκαν σε αμερικάνικες μπίρες που κυμαίνονται από 59 - 106 µg/L και σε ευρωπαϊκές μεταξύ 48 - 114 µg/L (Nykanen L. & Suomalainen H., 1983).

3.2.2 DMS και κρασί

Στα κρασιά το διμεθυλοσουλφίδιο έχει εντοπιστεί στις περισσότερες ποικιλίες σε Ευρώπη (De Mora S. J. et al., 1986; Fedrizzi B. et al., 2007; Segurel M.A. et al., 2004), Αυστραλία (Spedding D.J. et al., 1980), Αμερική (Marais J., 1979), Νότια Αφρική (Spedding D.J. et al., 1980) και κυμαίνεται συνήθως σε συγκεντρώσεις από 0 - 480µg/L (De Mora S. J. et al., 1986; Fedrizzi B. et al., 2007; Segurel M.A. et al., 2004) αλλά μπορεί να φτάσει και μέχρι τα 910µg/L (De Mora S. J. et al., 1987). Υπάρχει τόσο σε λευκούς όσο και σε ερυθρούς οίνους και παίρνει μέρος στην πολυπλοκότητα του μπουκέτου (Marais J., 1979; Segurel M.A. et al., 2004; Spedding D.J. et al., 1980). Στα λευκά κρασιά δεν είναι επιθυμητή η παρουσία του σε μεγάλες συγκεντρώσεις, καθώς δίνει την αίσθηση έντονου και ενοχλητικού αρώματος (Marais J., 1979). Επίσης, σε γευσιγνωσία από το πανεπιστήμιο Auckland της Νέας

Ζηλανδίας, για την επίδραση του DMS στο μπουκέτο των οίνων, τα αποτελέσματα παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Οι δοκιμαστές προτίμησαν τα κρασιά που περιείχαν χαμηλές συγκεντρώσεις του διμεθυλοσουλφιδίου σε σχέση με αυτά που είχαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αλλά και σε σχέση με αυτά που δεν περιείχαν καθόλου. Κατέληξαν στο ότι μικρή περιεκτικότητα σε DMS λειτουργεί θετικά στην ποιότητα των οίνων (Spedding, D.J. & Raut, P., 1982). Το χαρακτηριστικό άρωμα που δίνει η παρουσία του διμέθυλοσουλφιδίου στον οίνο μπορεί να θεωρείται τυπικό μιας ποικιλίας και επιθυμητό από ορισμένους καταναλωτές, ωστόσο, υπάρχει και μια μερίδα ανθρώπων που το θεωρούν ελάττωμα (De Mora. et al., 1987).

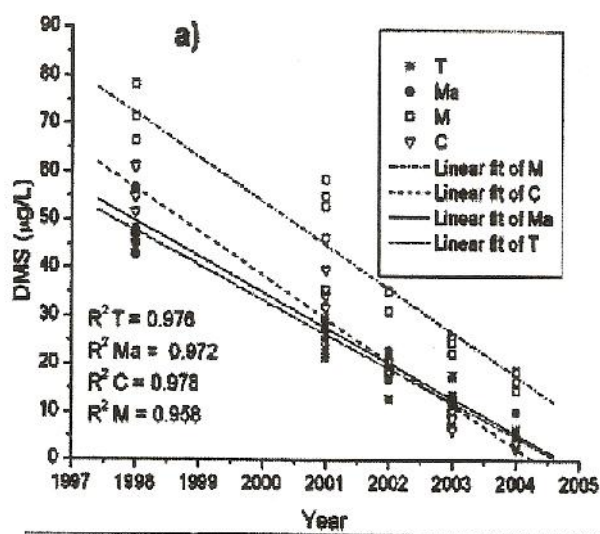
Το κατώφλι αντίληψης του DMS είναι πολύ χαμηλό και ορίζεται για τα κόκκινα κρασιά ως 27 μg/L (Segurel M.A. et al., 2004) ενώ για τα λευκά στα 25 μg/L (De Mora. et al., 1986; Spedding, D.J. & Raut, P., 1982). Ωστόσο, σε κρασιά της Αυστραλίας από την ποικιλία Cabernet Sauvignon αναφέρετε ως κατώφλι αντίληψης η συγκέντρωση των 60 μg/L. Κατέληξαν σε αυτό ύστερα από τριγωνικό τεστ και πιθανόν να οφείλετε στο γεγονός ότι τα κρασιά τις ποικιλίας αυτής έχουν ιδιαίτερα πολύπλοκο άρωμα καθώς και λόγω της συμβολής των αρωμάτων του βαρελιού που ανέβασαν το κατώφλι αντίληψης (D.J. & Raut, P., 1982).

Το άρωμά του έχει χαρακτηριστεί ως μυρωδιά γαρίδας, βρασμένο λάχανο (Jackson Ron S., 2002), καλαμπόκι, σπαράγγι, μελάσα (Ferreira A.C.S. et al., 2003; Moreno-Arribas M.V. & Polo M.C., 2009), κυδώνι και τρούφα (Mestres M. et al., 2000; Moreno-Arribas M.V. & Polo M.C., 2009) σε συγκεντρώσεις κοντά στο κατώφλι αντίληψης, ενώ σε αυξημένες συγκεντρώσεις δίνει μια πιο μεταλλική αίσθηση στο άρωμα (Ferreira A.C.S. et al., 2003; Mestres M. et al., 2000; Moreno-Arribas M.V. & Polo M.C., 2009). Πολλοί ερευνητές υποστηρίζουν ότι συμβάλει θετικά στο μπουκέτο του οίνου και ότι τονίζει, στους ερυθρούς κυρίως, τη μυρωδιά από τα κόκκινα φρούτα όταν βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις (De Mora. et al., 1987; Lopez R. et al., 2007; Moreno-Arribas M.V. & Polo M.C., 2009; Segurel M.A. et al., 2004). Συγκεκριμένα, από την *Segurel et al.* 2004, αναφέρεται ότι η παρουσία του είναι θετική στους οίνους από σταφύλια της ποικιλίας Cabernet Sauvignon και τονίζει το φρουτώδες άρωμα σε παλαιωμένα Syrah, ωστόσο, έστω και ίχνη από DMS σε κόκκινα κρασιά της ποικιλίας Pinot θεωρείτε ελάττωμα.

Η συγκέντρωση του DMS αυξάνεται κατά τη ζύμωση (De Mora S. J. et al., 1986) και την παλαίωση των οίνων κυρίως στη φιάλη (Fedrizzi B. et al., 2007; Loscosa N. et al., 2008; Segurel M. et al., 2005; Spedding D.J. et al., 1980), ενώ επηρεάζεται και από τη θερμοκρασία παλαίωσης (Ferreira A.C.S. et al., 2003; Marais J., 1979; Segurel M. et al., 2005).

Από το 1979 ήταν αποδεδειγμένη η αύξηση της συγκέντρωσης του DMS ανάλογα με το χρόνο αποθήκευσης, σύμφωνα με μελέτη που έγινε από τον *Marais J.* σε λευκά κρασιά των ποικιλιών Colombar, Riesling, Chenin blanc και επαληθεύτηκε και από

τον *Fedrizzi et al.* το 2007 (εικόνα 3.2). Το 1987 οι *De Mora et al.* σε ανάλυση κόκκινων κρασιών από την Αυστραλία βρισκουν διακυμάνσεις μεταξύ των διάφορων οίνων που δεν συνδέονται με τα χρόνια παλαίωσης. Έτσι, σε ορισμένους οίνους με περισσότερα χρόνια παλαίωσης η συγκέντρωση του DMS είναι χαμηλότερη από οίνους με λιγότερα χρόνια παλαίωσης, για την ίδια ποικιλία. Καταλήγουν ότι οι διαφορές που παρατηρούνται από χρονιά σε χρονιά πιθανόν να οφείλονται σε διαφορετική σύσταση των σταφυλιών, στις καλλιεργητικές τεχνικές και στις τεχνικές οινοποίησης που χρησιμοποιούνται.



Εικόνα 3.2 Επίδραση της ποικιλίας και του χρόνου παλαίωσης σε οίνους των ξένων ποικιλιών (T) Teroldego, (Ma) Marzemino, (C) Chardonnay, (M) Merlot

Ο *Marais J.* (1979), ασχολήθηκε και με την επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης και απέδειξε ότι για πάνω από τους 20°C και μέχρι τους 30°C η συγκέντρωση του DMS αυξάνεται αναλογικά, ενώ για θερμοκρασίες μικρότερες των 20°C δεν υπήρχε αύξηση της συγκέντρωσης του DMS. Αργότερα, σε πείραμα που έγινε σε κρασί της ποικιλίας Syrah με προσομοίωση παλαίωσης (model aging) το οποίο έμεινε για 24 μέρες σε θερμοκρασία 45°C είχαμε αύξηση του DMS από 36,9µg/L σε 213,9µg/L (*Segurel M. et al.*, 2005). Ωστόσο, στα κρασιά Porto δεν υπήρχε ιδιαίτερη αύξηση του DMS με την αύξηση της θερμοκρασίας, αντιθέτως η μεγαλύτερη αύξηση υπήρξε σε χαμηλή θερμοκρασία (15 °C) αλλά μόνο όταν η περιεκτικότητα σε οξυγόνο ήταν αυξημένη. Οι *Ferreira et al.*, το 2003 απέδειξαν τη σχέση της συγκέντρωσης του DMS με την παρουσία οξυγόνου καθώς χωρίς αυτό παρέμενε σε χαμηλά επίπεδα.

Στα φρέσκα κρασιά η συγκέντρωση του DMS είναι σε χαμηλά επίπεδα (*Mestres M. et al.*, 2000; *Spedding D.J. et al.*, 1980; *Flamini, R.*, 2008) και μπορεί να αυξηθεί ανάλογα με τις συνθήκες παλαίωσης αλλά εξαρτάται και από την ποικιλία (*Fedrizzi B. et al.*, 2007; *Flamini, R.*, 2008). Παρότι στα σταφύλια βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, έχει συνδεθεί η παρουσία του DMS στον τελειωμένο οίνο με την

ποικιλία (Fedrizzi B. et al., 2007). Σε ορισμένα κρασιά θεωρείτε ότι παίρνει μέρος στη σύσταση του ποικιλιακού αρώματός τους όπως Syrah και Grenache noir (Segurel M. et al., 2004) αλλά και στο Merlot (Fedrizzi B. et al., 2007). Σε κακές συνθήκες συντήρησης και αυξημένες θερμοκρασίες μπορεί να έχουμε μεγάλες συγκεντρώσεις που όχι μόνο δεν συνεισφέρουν, αλλά καλύπτουν το ποικιλιακό άρωμα ορισμένων οίνων (Jackson Ron S., 2002).

Η περιεκτικότητα του DMS στους οίνους επηρεάζεται από την ποικιλία και συνήθως στα ερυθρά ξηρά βρίσκεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (Fedrizzi B. et al., 2007; Ferreira A.C.S. et al., 2003) σε σχέση με τα λευκά ή τα γλυκά κρασιά (Ferreira A.C.S. et al., 2003 ; Lopez R. et al., 2007). Τα γλυκά κρασιά τύπου porto δεν παρουσίασαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του διμέθυλο σουλφιδίου από 50 $\mu\text{g/L}$ παρόλο που είχαν μεγάλη διάρκεια παλαίωσης, μέχρι και 30 χρόνια (Ferreira A.C.S. et al., 2003).

3.2.3 Περιεκτικότητες του DMS στους οίνους

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο οι συγκεντρώσεις του DMS στον οίνο διαφέρουν ανάλογα με την ποικιλία, την παλαίωση και την περιοχή όπου καλλιεργούνται. Στη συνέχεια αναφέρονται οι περιεκτικότητες του DMS από αναλύσεις χυμών σταφυλιού και οίνων, από διαφορετικές ποικιλίες και σε διαφορετικές περιοχές.

Σε χυμό από σταφύλια λευκών και ερυθρών ποικιλιών στη Νέα Ζηλανδία οι συγκεντρώσεις του DMS ήταν μη ανιχνεύσιμες για τις ποικιλίες Cabernet sauvignon, Pinot noir, Gewurztraminer και σε κάποιες άλλες έφταναν μέχρι τα 32 $\mu\text{g/L}$ (Spedding D.J. et al., 1980), ενώ στις ποικιλίες Syrah και Grenache noir που αναλύθηκαν δεν ξεπερνούσαν τα 5 $\mu\text{g/L}$ (Segurel M. et al., 2004).

Στα φρέσκα κρασιά τύπου porto (από τις ποικιλίες Touriga Nacional, Touriga Francesa, Tinta Roriz, Tinto Cae και Tinta Barroca) κυμαίνεται από 0-25 $\mu\text{g/L}$ και στα παλαιωμένα (παλαίωση για 10,20 και 30 χρόνια) από 0-50 $\mu\text{g/L}$ (Ferreira A.C.S. et al., 2003). Σε ισπανικά κρασιά βρέθηκαν συγκεντρώσεις για λευκά 9-65 $\mu\text{g/L}$ ενώ σε κόκκινα 18-106 $\mu\text{g/L}$ (Lopez R. et al., 2007). Σε οίνους των περιοχών Oregon και California ανιχνεύτηκαν οι συγκεντρώσεις του DMS και ενδεικτικά αναφέρονται για μερικές ποικιλίες Pinot noir 14 $\mu\text{g/L}$, Cabernet Sauvignon 45-67 $\mu\text{g/L}$, Gamay 9 $\mu\text{g/L}$, Chardonnay 27- 52, $\mu\text{g/L}$, Pinot grigio 17-35 $\mu\text{g/L}$ (Fang Yu & Qian M. C., 2005).

Τέλος, σε οίνους των ποικιλιών Syrah και Grenache noir φρέσκους και παλαιωμένους οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται μεταξύ 6-46 $\mu\text{g/L}$ (Segurel M. et al., 2004) πολύ χαμηλότερες από αυτές που ανιχνεύτηκαν σε ερυθρούς οίνους της Αυστραλίας, όπου οι συγκεντρώσεις του Cabernet Sauvignon κυμαίνονταν μεταξύ 42 - 910 $\mu\text{g/L}$ (De Mora. et al., 1987 ; Segurel M. et al., 2004). Η συγκέντρωση 910 $\mu\text{g/L}$ DMS σε οίνο είναι η μεγαλύτερη που έχει καταγραφεί και αναφέρεται μόνο σε ένα δείγμα (De Mora. et al., 1987).

3.3 Πρόδρομες ενώσεις του DMS

Το DMS όπως αναφέρεται από πολλούς ερευνητές αυξάνεται κατά την αλκοολική ζύμωση και την παλαίωση. Οι μικρές περιεκτικότητες στο μούστο σε σχέση με τις μεγάλες συγκεντρώσεις που συναντώνται στα κρασιά κάνουν βέβαιη την παρουσία πρόδρομων ενώσεων στα σταφύλια από τα οποία προέρχονται.

Παρόλο που τα μονοπάτια βιοσύνθεσης του διμέθυλο σουλφιδίου στο κρασί δεν ήταν γνωστά, η S-μέθυλ-μεθειονίνη (SMM) θεωρήθηκε υποψήφια πρόδρομη από τα μέσα της δεκαετίας του '70 (Marais J., 1979), καθώς και το διμέθυλο σουλφοξείδιο (DMSO) λίγο αργότερα (Spedding D.J. et al., 1980). Οι δύο αυτές ουσίες ταυτοποιήθηκαν ως πρόδρομες του DMS για τη μπίρα στις αρχές της δεκαετίας του '80 όχι όμως και για το κρασί (De Mora S. J. et al., 1986).

Οι αναφορές για την αύξηση του DMS στη διάρκεια της οινοποίησης και ειδικά της ζύμωσης δεν έλαβαν καμία προσοχή μέχρι το 1986. Σύμφωνα με τον *De Mora et al.* οι ζύμες *Saccharomyces cerevisiae* R92 μπορούν να παράγουν DMS κυρίως κατά την συμπαραμονή του οίνου με τις οινολάσπες, καθιστώντας την κυστεΐνη ως πρόδρομη ένωση (De Mora S. J. et al., 1986; 1987; Moreira N. et al., 2002). Αντίθετα, η μεθειονίνη που εξετάστηκε στο ίδιο πείραμα δεν αποτελεί πρόδρομη, καθώς δεν μπορεί να δώσει DMS ούτε με τη δράση των ζυμών κατά την αλκοολική ζύμωση (De Mora S. J. et al., 1986), αλλά ούτε και με τη δράση των γαλακτικών βακτηρίων κατά τη μηλογαλακτική (Pripiis-Nicolau L. et al., 2004). Τα επόμενα χρόνια στη βιβλιογραφία αναφέρεται η χρήση από τις ζύμες για την παραγωγή DMS και άλλων αμινοξέων που περιέχουν θείο όπως γλουταθειόνη και κυστίνη (Moreira N. et al., 2002; Swan, H. B., 2000), καθώς και παραγώγων της μεθειονίνης (Segurel M. et al., 2004).

Αρκετοί ερευνητές ασχολήθηκαν με την ταυτοποίηση των πρόδρομων ουσιών του διμέθυλο σουλφιδίου χωρίς όμως ακριβή αποτελέσματα. Κάποιες μελέτες δείχνουν ότι οι ζύμες μπορούν να παράγουν DMS από το DMSO με τη δράση της DMSO-ρεδουκτάσης (Ferreira A.C.S. et al., 2003; Moreira N. et al., 2002) και έχουν αναφερθεί συγκεντρώσεις του DMSO σε οίνους της Αυστραλίας μέχρι και 1230 μg/L (Segurel M. et al., 2005). Άλλες μελέτες αντιλέγουν την υπόθεση αυτή, καθώς δεν έχουν βρεθεί ποσότητες του DMSO σε σταφύλια από τα οποία προέρχονται κρασιά με μεγάλες ποσότητες ελεύθερου DMS (Ferreira A.C.S. et al., 2003; Moreno-Arribas M.V. & Polo M.C., 2009). Υποστηρίζοντας αυτή την άποψη ο *Ferreira et al.* (2003) αναφέρουν ότι υπάρχει κάποια σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων του DMS και μιας άλλης ένωσης, χωρίς ιδιαίτερο ενδιαφέρον για το άρωμα του οίνου, της διμέθυλο σουλφόνης και υποθέτουν ότι μπορεί να οφείλεται σε κοινές πρόδρομες ενώσεις. Μέχρι σήμερα δεν έχει διευκρινιστεί πλήρως ο ακριβής τρόπος εμφάνισης του DMS στα φρέσκα κρασιά.

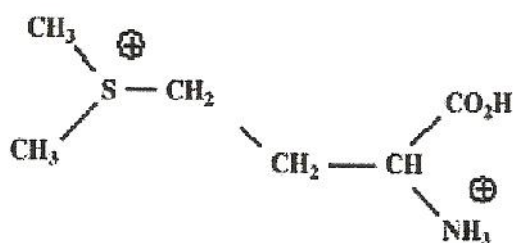
Για τον υπολογισμό της ποσότητας του DMS που πιθανώς θα απελευθερωθεί κατά την παλαίωση (δυναμικό DMS ,Potential Dimethyl Sulphide - PDMS)

χρησιμοποιήθηκαν έμμεσοι μέθοδοι προσδιορισμού. Μετά από χημική επεξεργασία των δειγμάτων στις κατάλληλες συνθήκες επιτυγχάνεται να μετατραπούν οι πρόδρομες ενώσεις σε DMS ώστε να μπορούν να μετρηθούν ποσοτικά (Segurel M. et al., 2004; 2005).

Με τις μεθόδους αυτές οι ποσότητες PDMS που υπολογίζονταν δεν μπορούσαν να δικαιολογηθούν μόνο από την παρουσία του DMSO το οποίο για αρκετό διάστημα ήταν η μόνη πρόδρομη που είχε ταυτοποιηθεί.

Πολλές ενώσεις προτάθηκαν ως πρόδρομες του DMS. Κάποιες από αυτές είναι το σουλφοξείδιο της μεθειονίνης (MSO), η S-μεθυλο-μεθειονίνη (SMM ή βιταμίνη U) και dimethylsulfonium propanoic acid (DMSPA). Το MSO μαζί με το DMSO συμβάλλουν ελάχιστα στην ποσότητα του DMS που προκύπτει κατά τη διάρκεια της παλαίωσης σε φιάλη και συνεισφέρουν μόνο κατά τη διάρκεια της ζύμωσης (Segurel M. et al., 2005). Το ποσοστό του DMS που παράγεται κατά τη ζύμωση και στη συνέχεια παραμένει στον οίνο μετά από αυτή είναι χαμηλό λόγω του ότι είναι αρκετά πτητικό και κυρίως γιατί απομακρύνεται από CO₂ (Moreno-Arribas M.V. & Polo M.C., 2009). Το DMSPA δύσκολα λειτουργεί ως πρόδρομη του DMS καθώς δεν το επιτρέπουν οι συνθήκες οινοποίησης (Segurel M. et al., 2005).

Η SMM εξετάστηκε πιο διεξοδικά από τους Segurel et al., μαζί με τις πρόδρομες που προαναφέραμε, το 2005 (Segurel M. et al., 2005). Λίγα χρόνια μετά ταυτοποιήθηκε ως κύρια πρόδρομη του διμέθυλο σουλφιδίου από τους Loscosa et al. το 2008, σε σταφύλια της ποικιλίας Petit manseng από την περιοχή της Γαλλίας με τη μέθοδο MALDI-TOF-MS. Μεγάλες συγκεντρώσεις, μέσω ειδικής επεξεργασίας των δειγμάτων, βρέθηκαν στα σταφύλια τις συγκεκριμένης ποικιλίας έως και 4460 μg/L SMM. Ωστόσο, σε δείγμα τις ίδιας ποικιλίας βρέθηκε συγκέντρωση μόλις 3,2 μg/L SMM από σταφύλια που είχαν τρυγηθεί πολύ όψιμα, και έρχεται σε αντίθεση με αναφορές που έγιναν παλιότερα ότι κρασιά από όψιμο τρύγο έχουν ως γνώρισμα τις αυξημένες ποσότητες DMS μετά την αποθήκευσή τους σε φιάλη για κάποια χρόνια (Moreno-Arribas M.V. & Polo M.C., 2009).



Εικόνα 3.3 Χημική δομή της S-methylmethionine στο pH του κρασιού

Η πορεία της SMM ξεκινάει από το σταφύλι και περνάει στον οίνο στα πρώτα στάδια της οινοποίησης. Την περίοδο που το κρασί είναι σε κλειστό μπουκάλι, κατά την αποθήκευσή του, έχουμε αύξηση και συσσώρευση του DMS καθώς απελευθερώνεται σταδιακά από την SMM μέσω αντιδράσεων διάσπασης που συμβαίνουν συχνά κατά

τη διάρκεια της συντήρησης των οίνων (Moreno-Arribas M.V. & Polo M.C., 2009; Segurel M. et al., 2004; 2005).

Παρόλο που βρέθηκαν μεγάλες συγκεντρώσεις SMM στους μούστους, το δυνητικό DMS (PDMS) που υπολογίζεται στα φρέσκα κρασιά είναι χαμηλότερο και υπάρχουν υποθέσεις για το τι μπορεί να συμβαίνει κατά την πορεία της από το σταφύλι στο κρασί. Σε πρόσφατη έρευνα έχει αποδειχτεί ότι η SMM μεταφέρεται στα κύτταρα των ζυμών από δύο περμεάσες και οι ζύμες είναι ικανές να τη χρησιμοποιήσουν σαν πηγή θείου. Συγκεκριμένη έρευνα για τον *Saccharomyces cerevisiae* δεν έχει γίνει, αλλά η υπόθεση αυτή θα δικαιολογούσε τα διαφορετικά επίπεδα PDMS στους μούστους και στα φρέσκα κρασιά (Moreno-Arribas M.V. & Polo M.C., 2009).

Μέχρι και σήμερα δεν είναι πλήρως γνωστή η προέλευση του διμέθυλο σουλφιδίου. Αυξάνεται κατά τη διάρκεια τις αλκοολικής ζύμωσης και τις παλαιώσης, ταυτόχρονα όμως εξαρτάται τόσο από την ποικιλία, τις καλλιεργητικές τεχνικές αλλά και τις συνθήκες αποθήκευσης του οίνου στη φιάλη. Η S-μέθυλ-μεθειονίνη (εικόνα 3.3) ταυτοποιήθηκε ως κύρια πρόδρομη ένωση, ενώ μικρή συμβολή έχουν το διμέθυλο σουλφοξείδιο, το σουλφοξείδιο της μεθειονίνης και πολλά άλλα αμινοξέα όπως κυστεΐνη, γλουταθειόνη και κυστίνη. Ωστόσο, δεν έχουν διευκρινιστεί όλα τα σημεία που αφορούν τις πρόδρομες ενώσεις και τον ακριβή τρόπο που επηρεάζονται οι συγκεντρώσεις τους από τα στάδια της οινοποίησης και για το λόγο αυτό απαιτείται περαιτέρω μελέτη.

3.4 Σημασία του διμέθυλο σουλφιδίου στο Ξινόμαυρο

Όπως προαναφέραμε το διμέθυλο σουλφίδιο αυξάνεται κυρίως κατά την παλαιώση των οίνων στη φιάλη και αποτελεί χαρακτηριστικό αρωματικό συστατικό ορισμένων ποικιλιών. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις που ανιχνεύτηκαν στις διάφορες ποικιλίες και που αναφέρθηκαν σε προηγούμενη παράγραφο αναφέρονται σε παλαιωμένα κρασιά (De Mora, S. J. et al., 1987; Ferreira A.C.S. et al., 2003; Segurel M. et al., 2004; 2005; Spedding D.J. et al., 1980; Flamini, R., 2008). Σε φρέσκα κρασιά ξένων ποικιλιών δεν έγινε ανίχνευση του DMS (Ferreira A.C.S. et al., 2003; Spedding D.J. et al., 1980) ή ήταν σε πολύ χαμηλά επίπεδα (Ferreira A.C.S. et al., 2003; Segurel M. et al., 2004; Flamini, R., 2008).

Στο σημείο αυτό εντοπίζεται το ενδιαφέρον για την ελληνική ποικιλία Ξινόμαυρο. Παρατηρήθηκε ο,τι ακόμα και φρέσκα κρασιά που προέρχονται από την ποικιλία αυτή παρουσιάζουν άρωμα το οποίο μπορεί να σχετίζεται με την παρουσία του DMS σε μεγάλες συγκεντρώσεις, και το οποίο αποτελεί σχεδόν επικρατούσα οσμή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο ΜΕΘΟΔΟΙ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩ GC-SNIFFING

4.1 Εισαγωγικά

Η σύνθεση και το περιεχόμενο των συστατικών των οσμών καθορίζουν την ποιότητα των αλκοολούχων προϊόντων. Η μυρωδιά των αλκοολούχων ποτών είναι η επίδραση του μεγάλου αριθμού των χημικών ενώσεων με διαφορετικές ιδιότητες (όπως πόλωση ή πτητικότητα) που εμφανίζονται σε πολύ διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η χημική σύνθεση των οσμών εξαρτάται από την ποιότητα και το είδος των πρώτων υλών, καθώς και τις συνθήκες κατά τη διαδικασία της ζύμωσης.

Η αλκοολική ζύμωση που διεξάγεται σε βιομηχανικές συνθήκες οδηγεί σε μια σειρά από υποπροϊόντα εκτός από την αιθανόλη. Περιλαμβάνουν καρβονυλικές ενώσεις, αλκοόλες, εστέρες, οξέα και οι ακετάλες, όλα αυτά επηρεάζουν την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Τα επίπεδα συγκέντρωσης σύνθεσης των παραπροϊόντων μπορεί να ποικίλλουν σημαντικά. Μερικές ενώσεις σε υψηλές συγκεντρώσεις (εκατοντάδες mg/l). Ωστόσο, ένα μεγάλο μέρος εμφανίζεται σε αισθητά χαμηλότερα επίπεδα (ακόμα και τόσο χαμηλά όσο ng/l). Η επίδραση των επιμέρους συστατικών στο αρωματικό προφίλ μπορεί να είναι πολύ διαφορετική. Αρκετά συχνά, τα συστατικά που εμφανίζονται υπό μορφή ιχνοστοιχείων έχουν μεγαλύτερη επιρροή στις οργανοληπτικές ιδιότητες των αλκοολούχων προϊόντων από εκείνα που εμφανίζονται σε υψηλές συγκεντρώσεις.

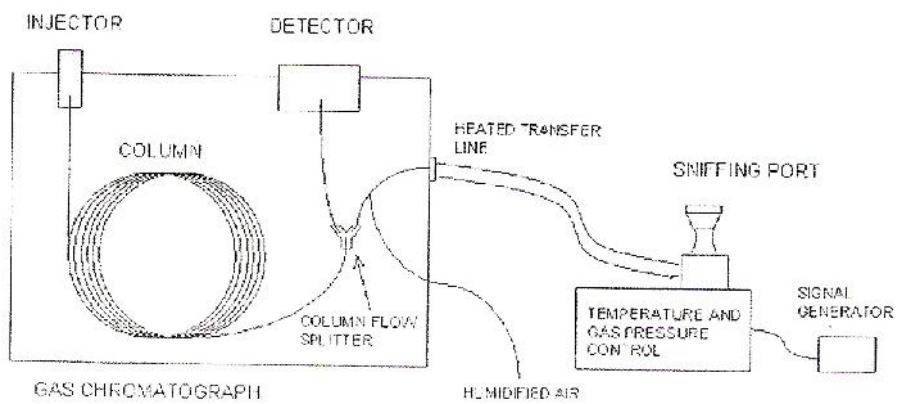
Τα τελευταία χρόνια, έχουν διεξαχθεί εντατικές μελέτες σχετικά με την αισθητηριακή δραστηριότητα των επιμέρους συστατικών των τροφίμων και των αρωματικών των αλκοολούχων ποτών, καθώς και την εξάρτηση μεταξύ των αρωματικών και την χημική σύνθεση της πτητικών κλασμάτων των προϊόντων αυτών. Η πλειοψηφία των επιτευγμάτων εντός της περιοχής αυτής μπορεί να αποδοθεί στο συνδυασμό της αέριας χρωματογραφίας με ανίχνευση ολφакτομετρίας (Plutowska, B. & Wardencki, W., 2008).

4.2 Γενικά χαρακτηριστικά της τεχνικής και των οργάνων GC-O

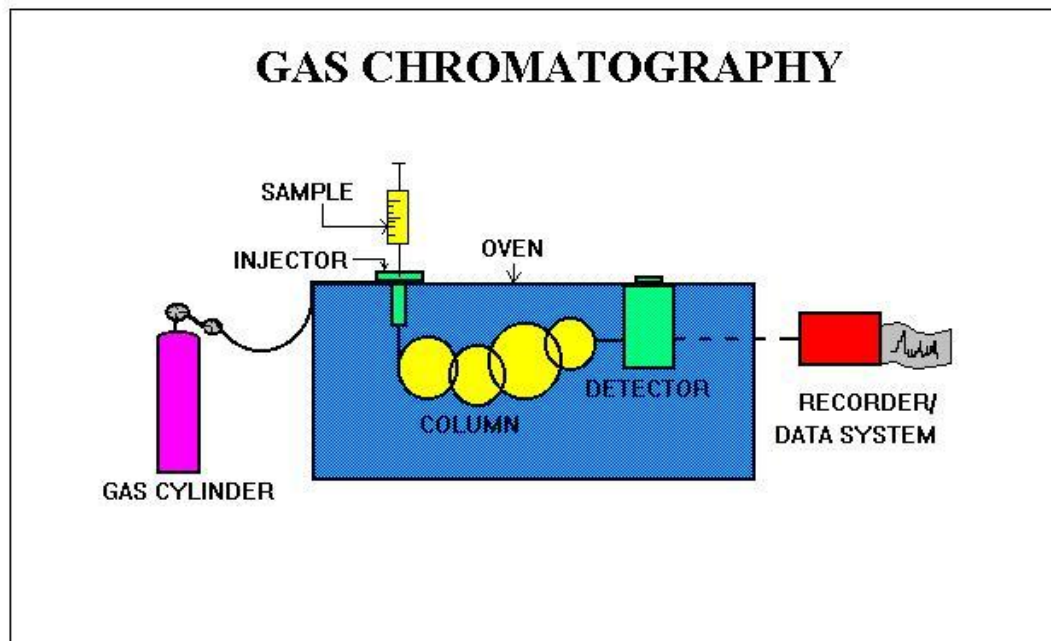
Η αέρια χρωματογραφία με ολφакτομετρική ανίχνευση βασίζεται στην οργανοληπτική αξιολόγηση του εκλούσματος από τη χρωματογραφία στήλης με στόχο την ανακάλυψη των αρωματικών δραστικών ενώσεων. Ο ρόλος του ανιχνευτή παίζεται από ένα εκπαιδευμένο πρόσωπο ή μια ομάδα για την αξιολόγηση του προσωπικού. Ποιοτική και ποσοτική αξιολόγηση της μυρωδιάς γίνεται για κάθε έξοδο ουσίας από την χρωματογραφική στήλη. Αυτό επιτρέπει να διαπιστωθεί κατά πόσον μια δεδομένη ουσία γίνεται αισθητή σε μια δεδομένη συγκέντρωση (δηλαδή εάν φαίνεται στο δείγμα σε επίπεδο υψηλότερο από το κατώφλι αντίληψης) και ποια είναι η μυρωδιά του, καθώς και ο προσδιορισμός του χρόνου που γίνεται αισθητό και η ένταση του αρωματικού. Ο προσδιορισμός της οσμής της ουσίας γίνεται εφικτός χάρη στην παρουσία ενός ειδικού συνημμένου, η λεγόμενη ολφакτομετρική έξοδος, που συνδέεται παράλληλα με τους συμβατικούς ανιχνευτές, όπως ανιχνευτής

ιονισμού φλόγας (FID) ή φασματομετρία μάζας (MS) (Εικ. 4.1, 4.2, 4.3) . Η ροή του εκλούσματος χωρίζεται με τέτοιο τρόπο ώστε οι αναλύσεις φτάνουν σε δύο ανιχνευτές ταυτόχρονα, λόγω της οποίας τα δύο σήματα μπορούν να συγκριθούν. Ο συνδυασμός του οφρακτομετρικού ανιχνευτή με ένα φασματόμετρο μάζας είναι ιδιαίτερα συμφέρων, καθώς καθιστά τον εντοπισμό των οσμών ενεργών αναλύσεων δυνατών. Ωστόσο, δεδομένου ότι το φασματόμετρο μάζας λειτουργεί υπό συνθήκες πίεσης, ενώ ο ολφακτομετρικός ανιχνευτής λειτουργεί σε ατμοσφαιρικές συνθήκες πίεσης, οι χρόνοι κατακράτησης των ουσιών μπορεί να διαφέρουν για τους δύο ανιχνευτές (συνήθως μικρότερες για το φασματόμετρο μάζας). Αυτή η δυσκολία μπορεί να ξεπεραστεί με την τοποθέτηση ενός περιοριστή (με τη μορφή μιας στενής οπής τριχοειδών) πριν από το φασματόμετρο μάζας για την αύξηση της πτώσης της πίεσης μεταξύ της διασύνδεσης και του διαχωριστή ροής, καθώς και μέσω της προσεκτικής επιλογής των ροών του μεταφορέα και των βοηθητικών αερίων (Hochereau & Bruchet, 2004).

Ο σχεδιασμός όλων των εμπορικά διαθέσιμων ολφακτομετρικών εξόδων είναι πολύ παρόμοιος. Το έκλουσμα που παραδίδεται στην υποδοχή μέσω μιας ξεχωριστής γραμμής μεταφοράς μύριζε σε ένα ποτήρι ή μια PTFE κωνική υποδοχή σχεδιασμένη στο σχήμα της μύτης. Η γραμμή μεταφοράς θερμαίνεται για να αποτρέψει τη συμπύκνωση των ημιπτητικών αναλυτών σχετικά με τα τοιχώματα του τριχοειδούς. Βοηθητικό αέριο (υγρός αέρας) προστίθεται στο έκλουσμα για να αποτρέψει την ξήρανση των βλεννογόνων της μύτης του προσωπικού αξιολόγησης, καθώς αυτό θα μπορούσε να προκαλέσει δυσφορία, ιδιαίτερα σε μεγαλύτερη ανάλυση. Το μήκος της γραμμής μεταφοράς μπορεί να ποικίλλει σημαντικά, αλλά πρέπει να είναι αρκετά για να εξασφαλίσει μία άνετη καθιστή θέση για τον αξιολογητή κατά τον εντοπισμό και την αποφυγή ταλαιπωρίας λόγω της γειννίασης των θερμών αντικειμένων χρωματογράφου. Εάν το εκχύλισμα που αναλύεται είναι αρκετά συμπυκνωμένο, το ρεύμα εκλούσματος μπορεί μερικές φορές να χωριστεί σε περισσότερα ρεύματα και να παραδίδεται ταυτόχρονα σε μεμονωμένες ολφακτομετρικές εξόδους, με την ανίχνευση να διεξάγεται από διάφορους ανθρώπους ταυτόχρονα. Τα πιο αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα μπορούν να επιτευχθούν με αυτόν τον τρόπο (Debonneville, Orsier, Flament, & Chaintreau, 2002).

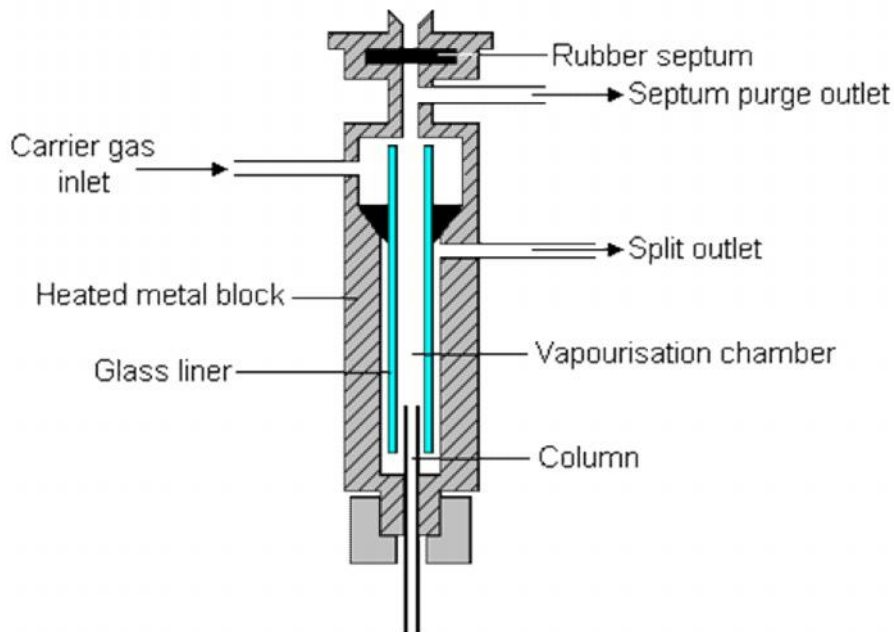


Εικόνα 4.1 Αέριος χρωματογράφος εφοδιασμένος με ανιχνευτή ολφρακτομετρίας



Εικόνα 4.2 Αέριος χρωματογράφος

The split / splitless injector



Εικόνα 4.3 Ένεση-υποδοχέας διασποράς

4.3 Μέθοδοι παρασκευής δείγματος

Ο προσδιορισμός των αρωματικών ουσιών που χρησιμοποιούν οργανικές τεχνικές αποτελείται από δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο της ανάλυσης, η απομόνωση των αναλυτών από τη μήτρα, είναι ιδιαίτερα σημαντικό. Η εμφάνιση των ολφακτοδιαγραμμάτων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διαδικασία απομόνωσης, όπως πολλές συγκριτικές μελέτες έδειξαν ότι η χρήση με διαφορετικές τεχνικές προετοιμασίας του δείγματος (ακόμη και με χρήση διαφορετικών διαλυτών σε περίπτωση εκχύλισης υγρού-υγρού) μπορεί να επηρεάσει τη σύνθεση και το περιεχόμενο των απομονωμένων ενώσεων (Bonino et al, 2003; Lopez & Gomez, 2000; Nonato, Carazza, Silva, Carvalho, & Cardeal, 2001). Το εκχύλισμα που απομονώθηκε πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικό, ως εκ τούτου η επιλογή της κατάλληλης διαδικασίας προετοιμασίας του δείγματος είναι ζωτικής σημασίας (Plutowska & Wardencki, 2007; Sides, Robards, & Helliwell, 2000). Απομονωμένα στελέχη που παράγονται με τη χρήση μεθόδων εξαντλητικής εξόρυξης, συμπεριλαμβανομένης της αφαίρεσης του διαλύτη και απόσταξης, δεν αντικατοπτρίζουν πάντα τη σύνθεση του αρωματικού που φτάνει στους υποδοχείς οσμής και γεύσης κατά τη διάρκεια του φαγητού και του ποτού. Θα πρέπει να θυμόμαστε ότι μόνο μερικές από τις αρωματικές πτητικές ενώσεις συμβάλλουν στο άρωμα των ποτών και των τροφίμων. Η σύνθεση των πτητικών κλασμάτων των προϊόντων μπορεί να αλλάξει ανάλογα με τη διαλυτότητα των συστατικών και των ιδιοτήτων του υλικού (π.χ. περιεκτικότητα σε ζάχαρη). Ως εκ τούτου, είναι περισσότερο συμφέρουσα η χρήση των μεθόδων απομόνωσης που αντανάκλα την απελευθέρωση των πτητικών συστατικών από τη μήτρα και όχι στον καθορισμό των γενικών περιεχομένων των στοιχείων αυτών, καθώς αυτό διευκολύνει τη συσχέτιση

με αισθητήρια αποτελέσματα της ανάλυσης. Και οι δύο στατικές και δυναμικές μέθοδοι υπερκείμενης φάσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το σκοπό αυτό. Ωστόσο, λόγω της δυνατότητας εμπλουτισμού της ουσίας, οι δυναμικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται συχνότερα (Pollien et al, 1997).

4.3.1 Μέθοδοι εκχύλισης διαλυτών

Οι μέθοδοι εκχύλισης διαλυτών είναι συνήθως χρονοβόρες και περιλαμβάνουν πολλά στάδια. Αυτό οφείλεται μεταξύ άλλων στην ανάγκη να ‘ξεπλένετε’ το βιολογικό εκχύλισμα με υδατικά διαλύματα διαφόρων pH προς εξουδετέρωση των οξέων και μη-πηκτικών συστατικών, τα οποία θα μπορούσαν να επηρεάσουν τους ανεπαρκώς εκλεκτικούς διαλύτες εκχύλισης. Η απομάκρυνση των μη πηκτικών ουσιών από την απομόνωση είναι ζωτικής σημασίας όχι μόνο λόγω του κινδύνου της μόλυνσης της χρωματογραφίας στήλης, αλλά και λόγω της πιθανής δημιουργίας τεχνουργήματος στο θερμό μέσο έγχυσης, η οποία θα μπορούσε να νοθεύσει τα αποτελέσματα. Επιπλέον, το άρωμα των λιπαρών οξέων είναι έντονο και μακράς διαρκείας αρκετά στο ολφακτομετρική έξοδο, που θα μπορούσε να εμποδίσει την ανίχνευση των αναλυτών που αποδεσμεύονται αμέσως μετά τους (Ferreira, Lopez, Escudero, & Cacho, 1998). Προβλήματα που σχετίζονται με τη χαμηλή εκλεκτικότητα των διαλυτών εκχύλισης για τα συστατικά των αλκοολούχων ποτών μπορεί εν μέρει να ξεπεραστούν με τη χρήση ρητινών προσρόφησης που στη συνέχεια εκχυλίζεται με διαλύτες. Αυτή είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για την εκχύλιση των αρωματικών ενώσεων από τα αλκοολούχα προϊόντα. Οι ρητίνες του τύπου Amberlite XAD που χρησιμοποιούνται συχνά ως απορροφητικού (Aznar, Lopez, Cacho, & Ferreira, 2001; Lermusieau, Bulens, & Collin, 2001; Vermaulen, Guyot-Declerck, & Collin, 2003) λόγω της σχετικά χαμηλής τους επιλεκτικότητας και αυξημένης απόδοσης σε πολικές ουσίες. Η εκχύλιση με στερεά προσροφητικά μπορεί να διεξάγεται από ανάδευση του δείγματος σωματιδίων με ρητίνη. Ωστόσο, η εκχύλιση στερεάς φάσης με SPE στήλες (Cullere, Escudero, Cacho, & Ferreira, 2004; Escudero et al, 2004; Lopez, Ortin, Perez- Trujillo, Cacho, & Ferreira, 2003) ή οι αέριες χρωματογραφίες (Aznar et al, 2001; Ferreira, Ortin, Escudero, Lopez, & Cacho, 2002) είναι πολύ πιο εύκολες. Παρά τα πλεονεκτήματα της εκχύλισης των στερεών απορρόφησης, έχει διαπιστωθεί ότι η δυναμική της τεχνικής υπερκείμενης φάσης παράγει απλούστερα και πιο ‘καθαρά’ ολφακτογράμματα για ποτά όπως το κρασί (Campo, Ferreira, Escudero, & Cacho, 2005).

Η συμβατική εκχύλιση με διαλύτες συνήθως ακολουθείται από συγκέντρωση εκχυλίσματος με μερική ή πλήρη αφαίρεση του διαλύτη μέσω απόσταξης. Αυτό όχι μόνο επιμηκύνει το χρόνο ανάλυσης και αυξάνει τον κίνδυνο απώλειας της ουσίας, αλλά αυξάνει επίσης τον κίνδυνο της υποβάθμισης του αρωματικού στοιχείου και δημιουργία τεχνιτού λάθους, ως αποτέλεσμα των διεργασιών οξείδωσης. Ενώ η απομάκρυνση διαλύτη με απόσταξη γίνεται συνήθως κάτω από μειωμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, είναι πρακτικά αδύνατο να αποφευχθεί η επαφή μεταξύ του εκχυλίσματος και του αέρα κατά τη διάρκεια των πολλαπλών βημάτων διαδικασιών προετοιμασίας του δείγματος. Μελέτες αέριας χρωματογραφίας με ανίχνευση

ολφακτομετρίας κατέδειξε την ανάγκη για την προστασία των αρωματικών ενώσεων κατά την εκχύλιση με την προσθήκη των αντιοξειδωτικών, όπως η 2-τερτο-βουτυλο-4-μεθοξυφαινόλης (BHA), ειδικά κατά τη μελέτη των διαδικασιών οξείδωσης στα αλκοολούχα ποτά κατά την παραγωγή τους και αποθήκευσής τους. Χωρίς το αντιοξειδωτικό, το εκχύλισμα που λαμβάνεται μπορεί να μην είναι αντιπροσωπευτικό λόγω των αντιδράσεων οξείδωσης σε ανώτερες αλκοόλες, αμινοξέα, ορισμένες λακτόνες, τερπένια και εστέρες (Escudero & Etievant, 1999).

4.3.2 Μέθοδοι υπερκείμενης φάσης

Οι μέθοδοι εκκαθάρισης και παγίδας που χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή των πτητικών ενώσεων από τα αλκοολούχα ποτά μπορεί να διαφέρουν σε μεγάλο βαθμό. Οι παγίδες απορρόφησης με πορώδη πολυμερή, όπως Tenax TA ή Porapak Q, καθώς και των ρητινών, όπως Lichrolut EN, χρησιμοποιούνται συχνότερα (Campo et al., 2005). Η απελευθέρωση του αναλύτη από τις παγίδες γίνεται με τη χρήση θερμικής εκρόφησης ή του διαλύτη εκλούσεως (Fur, Mercurio, Moio, Blanquet, & Meunier, 2003; Garruti, Franco, Silva, Janzanti, & Alves, 2006; Pollien et al, 1997). Τα πορώδη πολυμερή προσροφητικά, ειδικά το Porapak Q, παγιδεύει μόνο μικρές ποσότητες αιθανόλης, το οποίο είναι επωφελής, καθώς μειώνει την πιθανότητα 'επαναστατικής παγίδας' και το πλάτος της κορυφής του διαλύτη στο χρωματογράφημα. Σε σύγκριση με τις εξαντλητικές συμβατικές τεχνικές εκχύλισης, οι μέθοδοι υπερκείμενης φάσης έχουν το πλεονέκτημα ότι συνήθως δεν προκαλούν την απώλεια των πιο ασταθών συστατικών, τα οποία συχνά έχουν τη μεγαλύτερη επίδραση στο άρωμα του δείγματος. Επιπλέον, οι τεχνικές υπερκείμενης φάσης επιτρέπουν χρωματογραφική ανάλυση αυτών των ενώσεων, οι οποίες συχνά είναι δύσκολο με τις μεθόδους διαλύτη λόγω της παρουσίας της κορυφής του διαλύτη (Grosch, 2001).

4.3.3 Στερεά φάση μικροεκχύλισης (SPME)

Η στερεά φάση μικροεκχύλισης (SPME) χρησιμοποιείται συχνά σε ανάλυση υπερκείμενης φάσης (Guerche, Dauphin, Pons, Blancard, & Darriet, 2006; Gurbuz, Rouseff, & Rouseff, 2006; Ong & Acree, 1999). Ιδιαίτερα επιτυχής είναι η αξιοποίηση της για την αραίωση των μεθόδων για το κατώφλι αντιληψής (Deibler, Acree, & Lavin, 1999), καθώς επιτρέπει σε σημαντικό βαθμό απλούστευση της αναλυτικής διαδικασίας. Το πιο σημαντικό, αντί να αραιώνεται το εκχύλισμα, είναι δυνατόν να αραιωθεί άμεσα το δείγμα, το οποίο είναι συνήθως πολύ λιγότερο χρονοβόρο (Fan & Qian, 2005; Marti, Mestres, Sala, Busto, & Guasch, 2003). Επιπλέον, η SPME επιτρέπει την σχεδόν πλήρη εξάλειψη του βήματος της προετοιμασίας του δείγματος. Η απλότητα της χρήσης της τεχνικής αυτής εξαρτάται από τη δυνατότητα χρήσης διαφορετικών παχών επιστρώσεις οπτικών ινών της στερεάς φάσης αντί για τη διεξαγωγή εκχύλισης μιας σειράς από αραιώσεις δειγμάτων. Το μειονέκτημα της προσέγγισης αυτής είναι ο μικρός αριθμός των διαθέσιμων στο εμπόριο σε ίνες διαφορετικού πάχους. Η χρονοβόρα διαδικασία της προετοιμασίας των λύσεων με διαφορετικές συγκεντρώσεις των αρωματικών

ενώσεων μπορούν να εξαλειφθούν με τη χρήση διαφόρων δεικτών διάσπασης του φέροντος αερίου στην έξοδο διασποράς (Deibler, Llesca, Lavin, & Acree, 2004), ή μέσω της χρήσης με διαφορετικά μήκη των ινών (Deibler et al., 1999). Οι λύσεις αυτές καθιστούν δυνατή την επίτευξη ακόμη και μιας 50-πλάσιας αραίωσης του δείγματος.

Απαιτείται αρχική βελτιστοποίηση των συνθηκών όταν χρησιμοποιείται SPME, όπως η ποιοτική και ποσοτική σύνθεση της απομόνωσης μπορεί να αλλάξει ανάλογα με το είδος των χρησιμοποιούμενων ινών μικροεκχύλισης στερεάς φάσης, τη θερμοκρασία, την εξόρυξη του χρόνου και / ή τον όγκο του δείγματος (Fan & Qian, 2005). Μελέτες δείχνουν ότι στις περισσότερες περιπτώσεις δύο εκατοστά μικτή DVB/CAR/PDMS ίνα (divinyl-benzene/carboxen/polidimethylsiloxane) εξασφαλίζει ικανοποιητική απόδοση από τα μεγαλύτερα ποσά των αρωματικών ενώσεων από τα αλκοολούχα ποτά.

4.3.4 Κλασματική εκχύλιση

Όταν το άρωμα των εξεταζόμενων αλκοολούχων ποτών χαρακτηρίζεται από μια πολύ περίπλοκη ποιοτική σύνθεση, μερικές φορές συνιστάται η κλασμάτωσή του (Lee & Noble, 2003; Lopez, Ferreira, Hernandez, & Cacho, 1999). Αυτό επιτρέπει συχνά τον προσδιορισμό των αρωματικών ενώσεων που περιλαμβάνονται σε ίχνη ή σε εξαιρετικά ίχνη στην περιοχή των άλλων υποπροϊόντων ζύμωσης τα οποία προκύπτουν σε σημαντικές ποσότητες, όπως η αλκοόλη ή οι εστέρες των λιπαρών οξέων. Για παράδειγμα, η κλασμάτωση της απομόνωσης των αρωματικών συστατικών που υπάρχουν στο κινέζικο οινοπνευματώδες ποτό Yanghe Daqu λαμβάνεται με εκχύλιση με φρέον 11 σε όξινο κλάσμα και τέσσερα ουδέτερα αλκαλικά κλάσματα επέτρεψαν τον αποτελεσματικό διαχωρισμό και την ταυτοποίηση πάνω από 70 αρωματικών-δραστικών ενώσεων (Fan & Qian, 2006a, 2006b). Το ουδέτερο αλκαλικό κλάσμα λαμβάνεται με εκχύλιση του απομονωμένου φρέον με νερό σε αυξημένο pH, και το όξινο κλάσμα επετεύχθη μέσω της εξαγωγής του πρώην με τον διαιθυλοαιθέρα σε χαμηλό pH. Λόγω της περίπλοκης σύνθεσης του ουδέτερου αλκαλικού κλάσματος, ήταν περαιτέρω τμηματική χρησιμοποιώντας προπαρασκευαστικά κανονική φάση υγρής χρωματογραφίας. Μία ανάλογη μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των αρωματικών ενώσεων στα φρέσκα, κόκκινα κρασιά (Ferreira et al., 1998). Ομοίως, οι αρωματικές ενώσεις του κρασιού Pinot Noir χωρίστηκαν σε δύο μέρη, με το εκχύλισμα για κλασματοποίηση να λαμβάνεται με εκχύλιση του διαλύτη ακολουθούμενη από τη βοήθητική διάλυση αρωματικής εξάτμισης (SAFE) (Fang & Qian, 2005).

Η χρωματογραφική κλασμάτωση μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί σε κατάσταση αντιστραμμένης φάσης, με την κινητή φάση να αποτελείται από νερό και αιθανόλη. Αυτό εξαλείφει τη χρήση των τοξικών και των αισθητήριων ενεργού διαλύτη, αλλά, δυστυχώς, καθιστά αδύνατον τον σημαντικό εμπλουτισμού ουσίας, ως αποτέλεσμα της οποίας επιπλέον εκχύλιση των παραγομένων κλασμάτων συνήθως απαιτείται (Aznar et al., 2001). Δεκαπέντε αρωματικά κλάσματα ελήφθησαν από κρασί

Chardonnay με αυτόν τον τρόπο, η οποία επέτρεψε τον εντοπισμό πάνω από 70 ενεργών συστατικών του αρώματός του (Ferreira, Hernandez-Orte, Escudero, Lopez, & Cacho, 1999). 50 κλάσματα ελήφθησαν από την ισπανικό κρασί Rioja, τα οποία επέτρεψαν τον εντοπισμό πάνω από 50 αρωματικών ενώσεων (Aznar et al., 2001). Θα πρέπει να τονιστεί ότι οι προπαρασκευαστική υγρή χρωματογραφία είναι μια συντηρητική μέθοδο η οποία δεν προκαλεί ποιοτικές ή ποσοτικές αλλαγές στη σύνθεση του δείγματος.

4.3.5 Επιλεκτικές τεχνικές εκχύλισης

Ένας από τους στόχους της χρωματογραφικής ανάλυσης και της ολφακτομετρικής ανίχνευσης είναι ο προσδιορισμός και η ποσοτική αξιολόγηση των συγκεκριμένων αναλυόμενων από μια συγκεκριμένη κατηγορία των οργανικών ενώσεων. Επιλεκτικές μέθοδοι εκχύλισης χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό (Fretz, Kanel, Luisier, & Amado, 2005; Janusz et al, 2003). Για παράδειγμα, ο Bouchilloux et al. χρησιμοποιεί ένα συνδυασμό της απόσταξης σε κενό και επιλεκτική θειόλη παγιδεύοντας μέσω της αντίδρασης με p-υδροξυμερκουροβενζοϊκό οξύ (p-HMB), η οποία είναι δυνατόν να αποκτήσει το αρωματικό προφίλ των ερυθρών κρασιών Bordeaux, προκύπτοντας μόνο από την παρουσία των θειούχων ενώσεων, χωρίς την επιρροή από το ευρύ φάσμα των άλλων αρωματικών ενώσεων (Bouchilloux, Darriet, Henry, Lavigne-Cruege, & Dubourdiou, 1998). Ένα επιπλέον πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου ήταν η εξάλειψη των πολυφαινόλων από το εκχύλισμα. Αυτά τα συστατικά εμφανίστηκαν στα εκχυλίσματα που λαμβάνονται με συμβατική εκχύλιση του διαλύτη, καθιστώντας την χρωματογραφική ανάλυση πιο δύσκολη.

4.3.6 Επιλέγοντας την κατάλληλη τεχνική της εκχύλισης

Η χρησιμότητα μιας συγκεκριμένης τεχνικής εκχύλισης και η αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος ελέγχεται συχνά με την αρχική συμβατική αισθητήρια ανάλυση και σύγκριση των ιδιοτήτων των αρωμάτων των δειγμάτων των αλκοολούχων ποτών και των αντίστοιχων εκχυλίσεών τους (Aznar et al, 2001; Bernet, Dirninger, Claudel, Etievant, & Schaeffer, 2002; Ferreira, Hogg, & Guedes de Pinho, 2003; Ferreira et al, 2002; Priser, Etievant, Nicklaus, & Brun, 1997). Για παράδειγμα, σε παρόμοια τεστ σε δείγματα μπύρας τύπου lager, που εξήχθησαν άρωματικά συστατικά χρησιμοποιώντας διαφορετικούς διαλύτες, όπως το εξάνιο, αιθέρα, οξικό αιθυλεστέρα και διχλωρομεθάνιο, έδειξαν ότι η εκχύλιση με διχλωρομεθάνιο ήταν η πιο αντιπροσωπευτική (Soares da Costa et al., 2004). Οργανοληπτική ανάλυση των αρωματικών συστατικών της σαμπάνιας με εκχύλιση, αποκτιούνται με τρεις διαφορετικές μεθόδους, με προσρόφηση XAD ρητίνες, με εκχύλιση του διχλωρομεθάνιου και εκχύλιση μέσω ανανάμιξης αιθανόλης. Χρησιμοποιώντας το προφίλ περιγραφικής μεθόδου (Barylko-Pikielna, 1975) έδειξε ότι τα αρώματα της απομόνωσης που λαμβάνονται χρησιμοποιώντας την τελευταία μέθοδο ήταν πλησιέστερη ως προς την αρχική (Priser et al., 1997).

Δυστυχώς, το τεστ ομοιότητας δεν είναι άμεσα εφικτό στην περίπτωση της εκχύλισης με διαλύτες, με έντονες οσμές ή με την μέθοδο υπερκείμενης φάσης, συμπεριλαμβανομένης της στερεάς φάσης μικροεκχύλισης (SPME). Στην περίπτωση της SPME, το μεγαλύτερο μειονέκτημα είναι ότι οι εκχυλίσεις μπορεί να διαφέρουν τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά, ανάλογα με τον τύπο των ινών που χρησιμοποιούνται.

4.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα των αποτελεσμάτων

Μια σειρά από παράγοντες επηρεάζουν την ποιότητα των αποτελεσμάτων. Η τεχνική της εκχύλισης πτητικής ένωσης είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς επηρεάζει την αντιπροσωπευτικότητα της απομόνωσης και τη σύνθεση του θέματος του εκλούσματος στην οργανοληπτική αξιολόγηση. Η αποθήκευση του δείγματος είναι επίσης ζωτικής σημασίας από την άποψη της αντιπροσωπευτικότητας του δείγματος. Για να αποφευχθεί αυτοοξειδωση, εκχυλίσεις κρασιού πρέπει να αποθηκεύονται σε μια ατμόσφαιρα διοξειδίου του άνθρακα σε χαμηλή θερμοκρασία (Bernet et al., 2002). Χωρίζοντας το εκχύλισμα σε μικρές, ατομικές μερίδες συνιστάται για να αποφεύγονται μεταβολές στη σύνθεση που προκαλούνται από τα επαναλαμβανόμενα ανοίγματα του δοχείου με το δείγμα. Από την άποψη της ποιοτικής αξιολόγησης των αρωματικών, η ποιότητα του χρωματογραφικού διαχωρισμού είναι σημαντική, ως εκ τούτου οι όροι του διαχωρισμού πρέπει να βελτιστοποιηθούν προσεκτικά. Τέλος, δεν μπορεί κανείς να αποφύγει την επίδραση της ανθρώπινης συμμετοχής σε αυτή την τεχνική και οι περιορισμοί που σχετίζονται με αυτό. Για να ελαχιστοποιηθούν οι αποκλίσεις, πρέπει κανείς να προσπαθήσει να εξασφαλίσει σταθερές συνθήκες ανάλυσης για κάθε αξιολογητή, όπως μια συνεπή σειρά δείγματος για ανάλυση των δειγμάτων, ή την ίδια κλίμακα που χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της έντασης των αρωματικών (Delahunty, Eyres, & Dufour, 2006).

4.4.1 Συνθήκες ανίχνευσης

Θα πρέπει να θυμόμαστε ότι ένας άνθρωπος είναι ο ανιχνευτής στην τεχνική που προαναφέρθηκε, ελαχιστοποιώντας έτσι όλους τους παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τον αξιολογητή και κατά συνέπεια είναι πολύ σημαντικό να επηρεάσει τα αποτελέσματα της ανάλυσης, παρόμοια με τη συμβατική οργανοληπτική ανάλυση. Για παράδειγμα, το περιβάλλον στο οποίο διεξάγεται ο προσδιορισμός ολφακτομετρίας είναι πολύ σημαντικό. Το πιο σημαντικό, το εργαστήριο πρέπει να είναι απαλλαγμένα από όλες τις ξένες οσμές και ήχους, και να επιτρέπει τη διατήρηση μιας συνεπούς θερμοκρασίας και πίεσης.

Σε αντίθεση με τις συμβατικές μεθόδους ανάλυσης βάσει των αισθητηρίων, το πρόσωπο που αξιολογεί το δείγμα πρέπει να ασχοληθεί με πολλές διαφορετικές μυρωδιές που εμφανίζονται μόνο για μερικά δευτερόλεπτα σε μη τακτά χρονικά διαστήματα κατά τη διάρκεια μιας χρωματογραφικής ανάλυσης η οποία διαρκεί συνήθως μερικές δεκάδες λεπτά κάθε φορά. Παρ' όλα αυτά, μπορούν επίσης να εμφανιστούν εδώ τυπικά σφάλματα της οργανοληπτικής ανάλυσης, που σχετίζονται

με την ικανότητα ενός ατόμου να θυμηθεί αρωματικά προφίλ και τη δυνατότητα να προβλέπει ή να αναλάβει τη σύνθεση και το περιεχόμενο των αρωματικών συστατικών σε μεταγενέστερα δείγματα. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα όταν τα μεμονωμένα δείγματα δεν διαφέρουν σημαντικά ποιοτικά ή ποσοτικά και αναλύονται κατ'επανάληψη. Η πιθανότητα να κάνει αυτό το είδος του λάθους μπορεί να μειωθεί με την ανάλυση των δειγμάτων με τυχαία σειρά και / ή από τυχαία προσθέτοντας κενά δείγματα ή δείγματα που είναι εντελώς διαφορετικά από τη σειρά που υποβάλλονται στην ανάλυση της ακολουθίας.

Δείγματα αλκοολούχων ποτών, ειδικά δείγματα οίνου, είναι πιο συχνά περίπλοκα μείγματα πολλών ενώσεων, των οποίων ο διαχωρισμός απαιτεί τη χρήση μεγάλων προγραμμάτων χρωματογραφίας. Για να αποφευχθεί η μείωση της ευαισθησίας στην ανίχνευση προκαλούνται από την κούραση, ειδικά σε αναλύσεις που διαρκούν πάνω από 25 λεπτά, η όλη ανάλυση θα πρέπει να χωρίζεται σε διάφορα μέρη, και ο αξιολογητής θα πρέπει να αλλάζει για κάθε τμήμα (Bernet et al., 2002). Έχει επίσης βρεθεί ότι η αυξημένη βοηθητική ροή του αερίου στον αγωγό μεταφοράς της ολφακτομετρικής εξόδου μειώνει την αισθητήρια ευαισθησία, αλλά και την καθυστέρηση μεταξύ του σήματος του ολφακτομετρικού ανιχνευτή και του σήματος των ανιχνευτών που χρησιμοποιούνται παράλληλα, έτσι αυτή η παράμετρος θα πρέπει να βελτιστοποιηθεί προσεκτικά (Hanaoka, Sieffermann, & Giampaoli, 2000).

4.4.2 Συνθήκες χρωματογραφίας

Πολύ σημαντικό από την άποψη της ολφακτομετρίας προσδιορισμού είναι η επιλογή των κατάλληλων χρωματογραφικών συνθηκών, όπως η θερμοκρασία και η λειτουργία της ένεσης, καθώς και το είδος της στατικής φάσης της χρωματογραφικής στήλης. Θερμική εκρόφηση χρησιμοποιείται συνήθως με τις μεθόδους υπερκείμενης φάσης, πιο συχνά σε λειτουργία διαχωρισμού (splitless) (εικόνα 4.3). Αποσπάσματα διαλύτη, από την άλλη πλευρά, μπορούν να εγχυθούν σε χαμηλή θερμοκρασία άμεσα στη στήλη, η οποία αποτρέπει την αποσύνθεση των ασταθών θερμικά αναλυτών.

Η στατική φάση της χρωματογραφικής στήλης θα πρέπει να εξασφαλίζει όχι μόνο υψηλή εκλεκτικότητα, αλλά και ικανότητα διαχωρισμού, όπως το σχήμα της κορυφής είναι επίσης σημαντικό, ειδικά στην περίπτωση των μεθόδων που μετρούν άμεσα την ένταση. Εάν το μίγμα των αρωματικών ενώσεων είναι πολύ περίπλοκο ή αν οι ενώσεις είναι ισομερή, είναι μερικές φορές απαραίτητο να χρησιμοποιήσετε δύο διαστάσεων και / ή χρωματογραφία chiral, προκειμένου να επιτευχθεί ικανοποιητική επιλεκτικότητα (Wanikawa, Hosoi, Kato, & Nakagawa, 2002). Παρά το γεγονός ότι μια τέτοια προσέγγιση είναι συνήθως αρκετή για να αποκτήσουμε ικανοποιητικό χρωματογραφικό διαχωρισμό των αναλυτών, δεν είναι πάντα επαρκής για την ολφακτομετρική ανίχνευση από τον αξιολογητή, ειδικά όταν οι οσμές είναι μακράς διάρκειας, π.χ. για ενώσεις του θείου. Για να αμβλυνθεί αυτό το πρόβλημα, μια ειδική διεπαφή έχει αναπτυχθεί για πολυδιάστατη χρωματογραφία, με το λεγόμενο περιβάλλον διπλού δροσερού-σκέλους, στο οποίο οι αναλυτές αφήνοντας την πρώτη στήλη είναι κρυοστατικά παγιδευμένοι στη μεταφορά τριχοειδή βρόχου και διαδοχικά

με έγχυση σε μια στήλη chiral, κατά διαστήματα από λίγα δευτερόλεπτα έως λίγα λεπτά (Begnaud, Starckenmann, Waal, & Chaintreau, 2006).

II. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο ΞΙΝΟΜΑΥΡΟ

5.1 Εισαγωγικά

Έντονη κάνει την παρουσία της η ποικιλία Ξινόμαυρο διασχίζοντας τους δρόμους του κρασιού της Βορείου Ελλάδας. Ιδιαίτερη ελληνική ποικιλία, με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και έντονο χαρακτήρα προέλευσης στους παραγόμενους από αυτή οίνους. Αποτελεί μία από τις δύο δυναμικότερες ερυθρές εγχώριες ποικιλίες, μαζί με το Αγιωργίτικο της Νεμέας, ενώ θα μπορούσε να είναι το καμάρι της ελληνικής παραγωγής και να διεκδικεί μια θέση στον ευρωπαϊκό αμπελώνα καθώς παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με τις γνωστές ποικιλίες Pinot Noir, Nebbiolo και Barbera.

Η ποικιλία αυτή συναντάτε και με άλλες ονομασίες, όχι τόσο γνωστές, όπως είναι Μαύρο Ναούσης, Μαύρο Ναουστιανό, Νιουστινό, Μαύρο Γουμένισσας, Ξυνόγκαλτσο, Πόπολα, Ξινόμαυρο Κοζάνης.

Καλλιεργείτε σε έκταση που ξεπερνά τα 18.000 στρέμματα σε πολλές περιοχές του βορειοελλαδικού κόσμου με κυριότερες τη Νάουσα, το Αμύνταιο, τη Γουμένισσα, τη Ραψάνη, το Τρίκωμο, τη Σιάτιστα και το Βελβεντό. Σε μικρότερο ποσοστό συναντάτε στο Άγιο Όρος, την Όσσα, τα Ιωάννινα, τη Μαγνησία, την Καστοριά και τα Τρίκαλα (Σπινθηροπούλου Χ., 2000; Σταυρακάκης Μ., 2004).

5.2 Περιγραφή του ξινόμαυρου

5.2.1 Χαρακτηριστικά της ποικιλίας

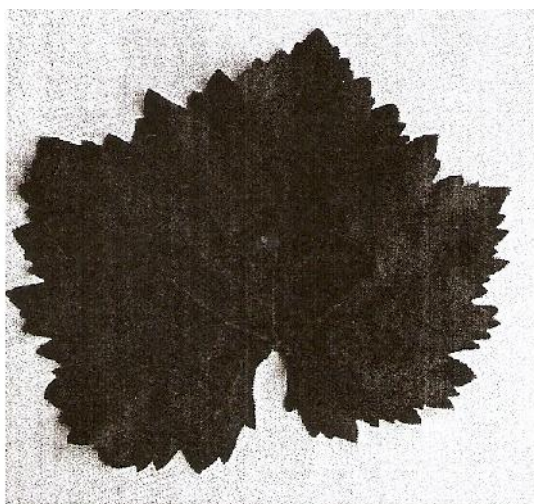
Είναι φυτό ζωηρό, εύρωστο, γόνιμο, παραγωγικό, ευαίσθητο στο ωίδιο, το βοτρυτή, το μολυσματικό εκφυλισμό και πολύ ευαίσθητο στην ξηρασία ενώ ορισμένες χρονιές εμφανίζει φυλλοξηρικές κηλίδες στα φύλλα. Παρουσιάζει καλή συγγένεια με τα περισσότερα υποκείμενα που χρησιμοποιούνται στην Ελλάδα εκτός από το 3309 (Σπινθηροπούλου Χ., 2000; Σταυρακάκης Μ., 2004).

5.2.2 Αμπελογραφία

Περιγραφή φύλλου: Το μέγεθος φύλλου είναι μέτριο προς μεγάλο. Έχει σχήμα στρόγγυλο προς σφηνοειδές και είναι ολόκληρο, το έλασμα του παρουσιάζει ελαφρά πομφολυγώδη. Οι οδόντες του είναι μεσαίου μεγέθους. Είναι τρίλοβο και ο μισχικός του κόλπος είναι U κλειστός, με αναδιπλωμένα χείλη. Παρουσιάζει χνοασμό αραχνοειδής προς χνοώδης και η πάνω επιφάνεια είναι σκούρη πράσινη.

Περιγραφή κορυφής: Μέση προς ανοιχτή βαμβακοειδής κορυφή χωρίς ανθοκυάνες

Περιγραφή σταφυλής: Σταφύλι μικρό έως μέτριο, κυλινδρικό και πυκνό. Η ράγα έχει μέτριο μέγεθος, είναι σφαιρική και με παχύ φλοιό και έχει 1-3 γίγαρτα. Ο φλοιός έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε χρωστικές και τανίνες, ενώ η σάρκα είναι άχρωμη, χυμώδης και υπόξινη (Σταυρακάκης Μ., 2004).



Εικόνα 5.1 Φύλλο Ξινόμαυρου

5.2.3 Καλλιέργεια του ξινόμαυρου

Το ξινόμαυρο είναι μια ερυθρή ποικιλία μέτριας έως μεγάλης ζωηρότητας. Είναι αρκετά παραγωγική και έχει γόνιμο τον τυφλό ή τσίμπλα. Έχει ορθόκλαδη βλάστηση, δέχεται κλάδεμα βραχύ στα δύο μάτια και μπορεί να διαμορφωθεί σε κύπελο και πιο συχνά σε γραμμικό αμφίπλευρο κορδόνι Royat.

Είναι ποικιλία που προτιμάει εδάφη ελαφρά έως μέσης σύστασης. Προσαρμόζεται κυρίως σε εδάφη με καλή στράγγιση, ασβεστώδη, ουδέτερα ως αλκαλικά και μέσης γονιμότητας. Προτεινόμενη πυκνότητα φύτευσης είναι 400 - 500 φυτά / στρέμμα (Σπινθηροπούλου Χ., 2000; Σταυρακάκης Μ., 2004).

Το ξινόμαυρο είναι μια ποικιλία η οποία δεν συγχωρεί καλλιεργητικά λάθη και παραλείψεις. Παρουσιάζει έντονα την έλλειψη καλίου, ενώ σε υπερβολική αζωτούχο λίπανση και άρδευση οδηγεί σε αυξημένη ζωηρότητα. Αυστηρό κορυφολόγημα και εκτεταμένο ξεφύλλισμα έχουν αρνητική επίδραση στην ποιότητα των σταφυλιών. Οι λανθασμένες καλλιεργητικές τεχνικές οδηγούν αμέσως στην εμφάνιση των αδύνατων σημείων του ξινόμαυρου όπως είναι φτωχό χρώμα και επιθετικό χαρακτήρα στη γεύση (Σπινθηροπούλου Χ., 2000; Γεωργίου Δ., 2007).

Η βλάστησή του ξεκινάει το πρώτο δεκαπενθήμερο του Απριλίου και ωριμάζει από το 3^ο δεκαήμερο του Σεπτεμβρίου και μετά (Σπινθηροπούλου Χ., 2000; Σταυρακάκης Μ., 2004).

5.3 Παραγόμενοι οίνοι

Το ξινόμαυρο είναι μία πολυδυναμική ποικιλία και μπορεί να δώσει διαφορετικούς τύπους οίνου ανάλογα με την περιοχή και το υψόμετρο που καλλιεργείται. Σε περιοχές με μικρό υψόμετρο, σε κατάλληλα εδάφη και με μικρές αποδόσεις ανα πρέμνο δίνει κρασιά ερυθρά ξηρά, υψηλόβαθμα, καλής οξύτητας, αρωματικά, με ικανοποιητική ένταση χρώματος και πλούσια σε τανίνες. Σε αυξημένο υψόμετρο παράγονται κυρίως ροζέ και αφρώδη ροζέ και αφρώδη λευκά κρασιά. Τα τελευταία

χρόνια έχουν παραχθεί από κάποιους οινοποιούς και λευκοί οίνοι (blanc de noir) με χαρακτηριστικό άρωμα και ζωηρή γεύση (Σπινθηροπούλου Χ., 2000).

Τα κρασιά από ξινόμαυρο είναι ιδιαίτερα δυναμικά και στιβαρά. Ως γνωστόν, το Ξινόμαυρο, με την υψηλή οξύτητα και τις αυστηρές τανίνες στη νεότητά του είναι τεταμένο, άγουρο, άγριο και επιθετικό, επιδέχεται όμως παλαίωση αφού τα χαρακτηριστικά του βελτιώνονται με την πάροδο του χρόνου (Τσακίρης Α., 2003).

Τα ερυθρά κρασιά που προέρχονται από την ποικιλία αυτή παρουσιάζουν πολλές διαβαθμίσεις στο χρώμα από ρουμπινί μέχρι πορφυρό ενώ μετά από παλαίωση αποκτούν κεραμιδί αποχρώσεις. Το άρωμά τους χαρακτηρίζεται από πολυπλοκότητα και κυριαρχούν τα μπαχαρικά, η ντομάτα, η πιπεριά και τα κόκκινα φρούτα όταν είναι νέα ενώ με την πάροδο του χρόνου εξελίσσονται σε αρώματα λιαστής ντομάτας, πάστα ελιάς, πιπεριού και δέρματος. Στο στόμα εμφανίζει μέτρια έως πολύ υψηλή οξύτητα, οι τανίνες είναι εμφανείς και η επίγευση παρατεταμένη. Επιβάλλεται πριν την κατανάλωσή τους τουλάχιστον ένας χρόνος παλαίωσης σε βαρέλι, ώστε να μαλακώσουν, ενώ επιδέχονται μακρόχρονη παλαίωση στη φιάλη (Τσακίρης Α., 2003).

Τα ροζέ κρασιά της ποικιλίας αυτής έχουν χρώμα ελαφρά τονισμένο ροζέ με πορτοκαλιές ανταύγειες. Τα αρώματα παραμένουν τα χαρακτηριστικά της ποικιλίας όπως είναι η ντομάτα και η ελιά αλλά με πιο έντονα τα αρώματα κόκκινων φρούτων και φραγκοστάφυλου. Οι μαλακές τανίνες και η δροσερή οξύτητα ολοκληρώνουν το προφίλ ενός ιδιαίτερου ροζέ που δεν θυμίζει καθόλου στο στόμα τα ερυθρά κρασιά που δίνει το ξινόμαυρο (Σπινθηροπούλου Χ., 2000).

Πολλά από τα κρασιά που παράγονται από την ποικιλία ξινόμαυρο ανήκουν στην κατηγορία ΟΠΑΠ. Αναλυτικά αναφέρονται παρακάτω:

A) αποκλειστικά από ξινόμαυρο:

οίνοι Ονομασίας Προελεύσεως Ανωτέρας Ποιότητας:

- «Νάουσα» ερυθρός ξηρός, ημίξηρος, ημίγλυκος
- «Αμύνταιο» ερυθρός και ροζέ ξηρός, ημίξηρος και ημίγλυκος
- «Αμύνταιο» ροζέ φυσικώς αφρώδης, ξηρός και ημίγλυκος

B) σε συνδυασμό με άλλες ποικιλίες

- οίνοι Ονομασίας Προελεύσεως Ανωτέρας Ποιότητας:

- «Γουμένισσα» με 20% της ποικιλίας Νεγκόσκα
- «Ραψάνη» με 20% της ποικιλίας Κρασάτο και 20% της ποικιλίας Σταυρωτό

- ορισμένοι τοπικοί οίνοι

Μακεδονικός, Ημαθίας, Γρεβενών, Πλαγιές Βερτίσκου, Χαλκιδικής κ.α.

- επιτραπέζιοι οίνοι [3,8]

5.4 Οι σημαντικότερες περιοχές καλλιέργειας του Ξινόμαυρου

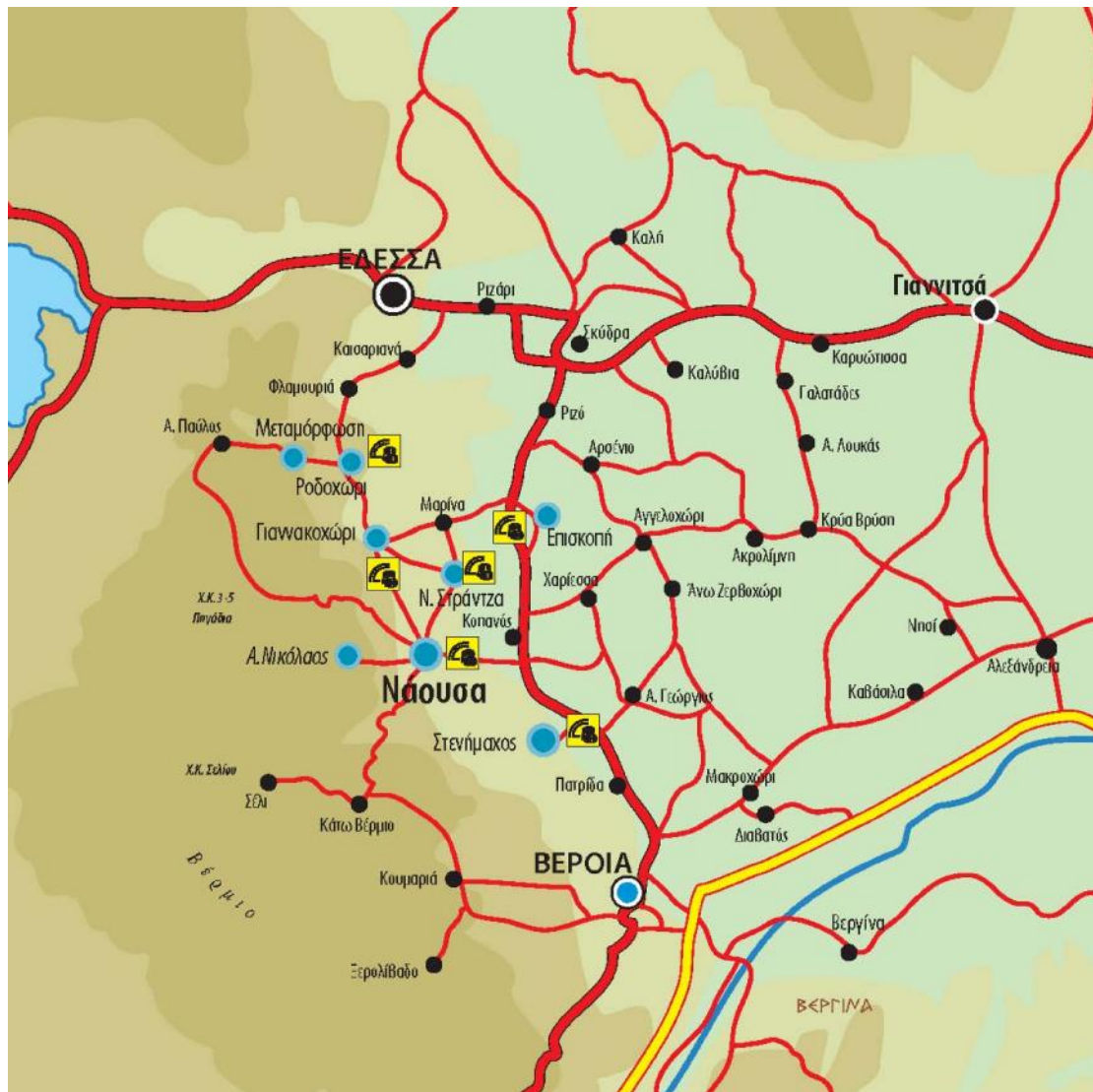
Όπως προαναφέραμε το Ξινόμαυρο καλλιεργείται σε πολλές περιοχές. Οι κυριότερες από αυτές που δίνουν τη μεγαλύτερη παραγωγή και τους οίνους ΟΠΑΠ είναι η Νάουσα και το Αμύνταιο και αναπτύσσονται στη συνέχεια.

5.4.1 Νάουσα

Ο αμπελώνας στη περιοχή της Νάουσας βρίσκεται στους πρόποδες του όρους Βερμίου και απέχει περίπου 90χλμ δυτικά της Θεσσαλονίκης. Η έκτασή του φτάνει τα 7.000 στρέμματα και εκτείνεται σε υψόμετρο από 100 έως 400 μέτρων.

Οι αμπελώνες είναι ηλιόλουστοι και προφυλαγμένοι από τους βοριάδες. Το έδαφος αργιλοπηλώδες, ασβεστόχο είναι ιδανικό για την ανάδειξη των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών της ποικιλίας στους παραγόμενους οίνους. Ανάλογα με τις διάφορες τοποθεσίες που καλλιεργείτε το Ξινόμαυρο δίνει διαφορετικά αλλά πάντα αξιόλογα προϊόντα. Έτσι, σε κάποιες περιοχές μπορεί να δώσει κρασιά πιο φρουτώδη, λιγότερο τανικά και με μεγάλες οξύτητες που μπορούν να καταναλωθούν πιο γρήγορα, ενώ σε άλλες δίνει οίνους με πιο πλούσιο και γεμάτο σώμα και υψηλή ικανότητα παλαίωσης.

Οι τοποθεσίες που καλλιεργείτε το Ξινόμαυρο είναι στις κοινότητες Φυτειάς, Τριλόφου, Στενήμαχου, Κοπανού, Λευκαδίων, λόφος Γάστρας, περιοχή Μαρίνας, Στράντζας, Ράμνιστας, Γιαννακοχωρίου, Πολλών Νερών και στην πόλη της Νάουσας. Στην κατηγορία Ονομασίας Προελεύσεως Ανωτέρας Ποιότητας (ΟΠΑΠ) από το 1971 ανήκουν οι ερυθροί ξηροί οίνοι που έχουν παραχθεί σε καθορισμένη γεωγραφικά περιοχή, αποκλειστικά από την ποικιλία ξινομαυρο ενώ απαιτείτε παλαίωση σε δρύινα βαρέλια για ένα χρόνο. Με τροποποίηση του διατάγματος το 1995 αναγνωρίστηκε ως ΟΠΑΠ και ο ημίγλυκος Νάουσα από την ίδια ποικιλία και περιοχή.



Εικόνα 5.2 Χάρτης της Νάουσας και οινοποιεία στην περιοχή καλλιέργειας του Ξινόμαυρου

Στις μέρες μας παράγονται 30 οίνοι ΟΠΑΠ Νάουσα από 21 παραγωγούς (Τσακίρης Α., 2003).

5.4.2 Αμύνταιο

Ο αμπελώνας του Αμυνταίου, στο νομό Φλώρινας και μεταξύ των λιμνών Βεγορίτιδα και Πετρών, αποτελεί την πιο ηπειρωτική αμπελουργική ζώνη στην Ελλάδα. Εκτείνεται σε υψόμετρο 570 έως 750 μέτρων και χαρακτηρίζεται κυρίως από βορινή έκθεση. Το ξινόμαυρο καλύπτει έκταση 6.000 στρεμμάτων και αναπτύσσεται κάτω από δύσκολες κλιματολογικές συνθήκες.

Το μικροκλίμα της περιοχής είναι ιδιαίτερο αφού αποτελείται από πολλούς υδάτινους όγκους, λοφώδεις εκτάσεις εκτεθειμένες σε ανέμους και αμμώδες έδαφος. Τα κλίματα το μεγαλύτερο μέρος του χειμώνα είναι σκεπασμένα από χιόνι και η μεγάλη διαφορά θερμοκρασίας ημέρας με νύχτας είναι συχνή. Όλα αυτές οι συνθήκες

επιδρούν με τέτοιο τρόπο στα αμπέλια ώστε να παραχθούν προϊόντα με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και κρασιά με έντονη προσωπικότητα. Η λόγω του υψομέτρου τονισμένη οξύτητα του ξινόμαυρου ευνοεί την παραγωγή ροζέ οίνων, οι οποίοι και κυριαρχούν.

Οι αμπελώνες του Ξινόμαυρου βρίσκονται κυρίως στο δήμο Αμυνταίου, στους δήμους Αετού και Φιλώτα και στην κοινότητα Βαρικού.

Ο ερυθρός οίνος και ο αφρώδης οίνος Αμυνταίου εντάχθηκαν στους οίνους ΟΠΑΠ το 1972, ενώ από το 1995 χαρακτηρίζεται ως ΟΠΑΠ και ο ροζέ που αποτελεί τον μοναδικό ελληνικό ροζέ που υπάγεται στην κατηγορία αυτή. Απαραίτητη προϋπόθεση τα σταφύλια να προέρχονται από την οριοθετημένη περιοχή του Αμυνταίου, να είναι της ποικιλίας Ξινόμαυρο και για τα ερυθρά επιπλέον να παλαιώνουν για 1 χρόνο σε δρύινα βαρέλια. Κυκλοφορούν συνολικά 16 οίνοι ΟΠΑΠ Αμύνταιο από 8 παραγωγούς.



Εικόνα 5.3 Χάρτης του Αμυνταίου και οινοποιεία στην περιοχή καλλιέργειας του Ξινόμαυρου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο ΜΑΥΡΟΤΡΑΓΑΝΟ

6.1 Λίγα λόγια για το μαυροτράγανο

Άγνωστης προέλευσης ερυθρά ποικιλία οινοποιίας του κυκλαδίτικου αμπελώνα. Η ονομασία της ποικιλίας οφείλεται στο βαθύ χρώμα του φλοιού και την πολύ συνεκτική, τραγανή σάρκα.

Έχει περιγραφεί αμπελογραφικά από τον Κριμπά (1949). Είναι γνωστό και ως Μαύρο τραγανό.

Η καλλιέργεια της ποικιλίας Μαυροτράγανο συνιστάται για τα νησιά Θήρα και Θηρασιά και επιτρέπεται στο αμπελουργικό διαμέρισμα των Κυκλάδων.

6.2 Περιγραφή του μαυροτράγανου

6.2.1 Αμπελογραφικοί χαρακτήρες και φαινολικά στάδια

Κορυφή νεαρής βλάστησης: Μετρίως ανοιχτή, πράσινη με ρόδινες περιοχές, χνοώδης, ενίοτε βαμβακώδης.

Νεαρά φύλλα: Πράσινα με χαλκόχροες περιοχές, λεία στην άνω επιφάνεια. Χνοώδη με πράσινες χνοώδεις νευρώσεις στην κάτω επιφάνεια του ελάσματος.

Ποώδης βλαστός: Λείος έως αραχνοϋφης, ερυθροϊώδης στη νωτιαία πλευρά· πράσινος με ερυθρές ραβδώσεις στην κοιλιακή πλευρά. Κόμβοι λείοι, ιώδεις. Οφθαλμοί πράσινοι με ρόδινες αποχρώσεις.

Ανεπτυγμένο φύλλο: Μέτριο έως μεγάλο, κυκλικό, έως ελαφρώς σφηνοειδές, πεντάκολλο, βαθύκολλο (013-3-48 ή 035-3-58). Έλασμα μετρίως παχύ, αδρό, ελαφρώς κυματώδες και πομφολυγώδες, βαθυπράσινο, λείο και στιλπνό στην άνω επιφάνεια· ανοιχτοπράσινο, αραχνοϋφές στην κάτω επιφάνεια. Μισχικός κόλπος βαθύς, σχήματος λύρας ή V, με συγκλίνοντα ή επικαλυπτόμενα χείλη. Ανώτεροι κόλποι μεγάλου βάθους με συγκλίνοντα χείλη, σχήματος λύρας, συχνά με όδοντα στη βάση. Κατώτεροι κόλποι μέτριου βάθους ανοιχτοί, σχήματος V ή λύρας. Όδοντες ανισομεγέθεις, μέτριοι, με κυρτές πλευρές ή με τη μια πλευρά κυρτή και την άλλη κοίλη. Νευρώσεις πρασινοκίτρινες και λείες στην άνω επιφάνεια του ελάσματος. Ανοιχτοπράσινες και αραχνοϋφείς στην κάτω πλευρά του ελάσματος. Μίσχος πράσινος με ερυθρωπές ραβδώσεις, μέτριου έως μικρού μήκους, λείος ή ελαφρώς αραχνοϋφής.

Έλικες: Διαλείπουσες, δισχιδείς και σπανιότερα τρισχιδείς, μεγάλου έως πολύ μεγάλου μήκους, μεγάλου πάχους, σκληρές, πράσινες, λείες ή αραχνοϋφείς.

Σταφυλή: Μέτρια έως μεγάλη και σε ορισμένους κλώνους πολύ μεγάλη, κυλινδρική έως κυλινδροκωνική, συχνά πτερυγωτή, κανονικής πυκνότητας έως πυκνή με ανισορραγία και τις μικρές ράγες να παραμένουν πράσινες κατά την πλήρη



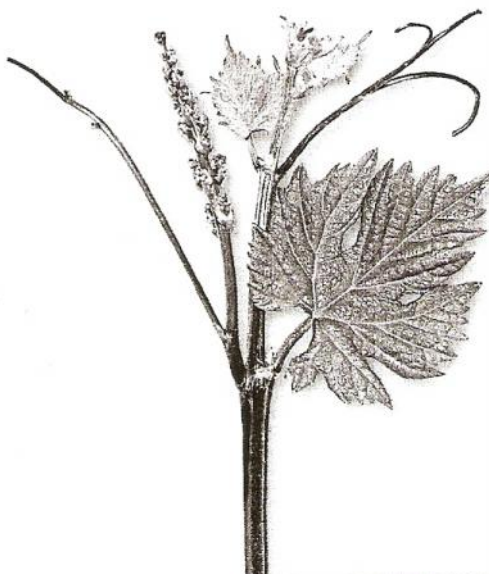
ωρίμανση. Ποδίσκος μεγάλου μήκους, κιτρινοπράσινος, μαλακός, ευχερούς αποκοπής.

Ράγα: Μέτρια, σφαιρική. Φλοιός ερυθροϊώδης, μέτριου έως μεγάλου πάχους. Σάρκα συνεκτική, τραγανή, μετρίως χυμώδης, γλυκιά, άχρωμη, με λεπτό άρωμα. Ποδίσκος βραχύς έως μέτριος, μάλλον χαλαρής πρόσφυσης.

Γίγαρτα: 2 - 3 ανά ράγα, μέτρια, κυρτά, με βραχύ, παχύ και κυρτό ράμφος.



Κληματίδα: Κιτρινοκάστανη έως κεραμόχρους, με ερυθρωπές αποχρώσεις στους κόμβους, ελλειψοειδούς τομής, λεία (Σταυρακάκης Μ., 2011).



Εικόνα 6.1 Φύλλο μαυροτράγανου εμπρόσθια, οπίσθια όψη και βλαστός (αριστερά)

Εικόνα 6.2 Σταφυλί μαυροτράγανου (δεξιά)

6.2.2 Καλλιέργεια του μαυροτράγανου

Ποικιλία κανονικής ζωηρότητας και ευρωστίας, μετρίως παραγωγική, πρώιμη έως πολύ πρώιμη. Οι οφθαλμοί της βάσης της κληματίδας δεν είναι πάντα γόνιμοι. Ομοίως μικρή γονιμότητα χαρακτηρίζει και τους ταχυφυείς οφθαλμούς. Ο καρποφόρος βλαστός φέρει κατά κανόνα μια σταφυλή, από τον 4ο έως τον 6ο κόμβο. Μορφώνεται σε χαμηλό κύπελλο και δέχεται κλάδεμα βραχύ (κεφαλή με 2-3 οφθαλμούς). Στους νέους αμπελώνες μορφώνεται σε χαμηλού ύψους γραμμικά (μονόπλευρο ή αμφίπλευρο Royat). Το γλεύκος της ποικιλίας χαρακτηρίζεται από την υψηλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα (220-230 g/L), τη σχετικά υψηλή οξύτητα 6,2-6,3 g/L σε τρυγικό οξύ. Το pH κυμαίνεται στο 3,3-3,4.

Συμμετέχει στους πολυποικιαλιακούς αμπελώνες της Σαντορίνης, ενώ τα τελευταία χρόνια καλλιεργείται σε αμιγείς αμπελώνες, είτε ως αυτόρριζη είτε εμβολιασμένη, για την παραγωγή ποικιλιακών οίνων.

Η ποικιλία, από τις πλέον εκλεκτές ερυθρές ποικιλίες του αιγαιοπελαγίτικου αμπελώνα, χαρακτηρίζεται ως κλειστογαμική, γιατί σε πολύ υψηλό ποσοστό των ανθέων και ανεξάρτητα από την πορεία των κλιματικών συνθηκών παρατηρείται αυτογονιμοποίηση, με τη διάρρηξη των ανθών να συντελείται πριν από την πτώση της καλύπτρας.

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

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται τάση επέκτασης της καλλιέργειας της ποικιλίας και εκτός των Κυκλάδων (Μακεδονία), καθώς και η παραγωγή ποικιλιακού οίνου που διακρίνεται από το ιδιαίτερο βαθύ χρώμα και το διακριτικό άρωμα, από αλκοολικό τίτλο περίπου 13-15%, ολική οξύτητα 6,5 g/L σε τρυγικό οξύ και με προοπτικές παλαιώσης.

Έναρξη βλάστησης: 3ο δεκαήμερο του Μαρτίου. Πλήρης βλάστηση: 2ο δεκαήμερο του Απριλίου. Έναρξη άνθησης - Πλήρης άνθηση: 10-20 Μαΐου. Έναρξη ωρίμανσης: 1ο δεκαήμερο του Ιουλίου. Πλήρης ωρίμανση: 2ο-3ο δεκαήμερο του Αυγούστου (Σταυρακάκης Μ., 2011).

6.3 Παραγόμενοι οίνοι

Το Μαυροτράγανο το βρίσκουμε κυρίως στην Σαντορίνη αλλά και σε άλλα νησιά των Κυκλάδων όπως στην Τήνο. Η ποικιλία αυτή δεν είναι πολύ γνωστή διότι αναδείχθηκε τα τελευταία 20 χρόνια. Ήταν για πολλή καιρό στο περιθώριο λόγω κυρίως του Ασύρτικου και του Vinsanto. Πριν από λίγα χρόνια οινοποιοί με την βοήθεια καταξιωμένων οινολόγων παρήγαγαν ξανά κρασί από την εκλεκτή αυτή ποικιλία. Το γεγονός ότι αποτελεί ένα εξαιρετικό κόκκινο κρασί, αποδεικνύεται και από το ότι όλη η παραγωγή μαυροτράγανου στην Τήνο εκμεταλλεύεται από γνωστή Γαλλική εταιρεία και εξάγεται κατ' ευθείαν στην Γαλλία αφού πρώτα εμφιαλωθεί. Σερβίρεται στους 16 – 18 βαθμούς Κελσίου και συνοδεύει κυρίως κόκκινο κρέας και

κοκκινιστά πιάτα όπως κόκορας κρασάτος με μακαρόνι χονδρό. Τα συναντάμε σε καλά εστιατόρια και κάβες. Θεωρείται ότι αποτελεί την ανερχόμενη δύναμη στα premium κρασιά που θα κεντρίσει το ενδιαφέρον των απανταχού οινοφίλων.

Οι οίνοι που παράγονται είναι μονοποικιλιακοί υψηλής ποιότητας, ή πολυποικιλιακή όπου το μαυροτράγανο παρουσιάζεται σε μικρό ποσοστό. Πιο συγκεκριμένα, μονοποικιλιακούς οίνους παράγουν κυρίως στην Σαντορίνη το κτήμα Σιγάλα, το κτήμα Αργυρού, το κτήμα Χατζηδάκη, η ένωση Santo Wines και στην Τήνο οι Τηνιακοί Αμπελώνες του Αλέξανδρου Αβατάγγελου. Το κτήμα Αργυρού, Γαβαλά καθώς και οι Τηνιακοί Αμπελώνες παράγουν επίσης πολυποικιλιακό ερυθρό οίνο που περιέχει μαυροτράγανο. Επίσης, στην Επαινή Μακεδονίας, στο κτήμα Γεροβασιλείου παράγεται οίνος με την ετικέτα Avaton όπου περιέχεται σε μικρό ποσοστό το μαυροτράγανο.

6.4 Περιοχές καλλιέργειας του μαυροτράγανου

Όπως προαναφέρθηκε το μαυροτράγανο καλλιεργείται κυρίως Σαντορίνη, στην Πάρο και πολύ λίγο στη Μακεδονία.

6.4.1 Σαντορίνη

Γηγενής ποικιλία της θηραϊκής γης, το Μαυροτράγανο βρισκόταν επί χρόνια στη σκιά του Ασύρτικου, των εκλεκτών Vinsanto και της πολυδυναμικής Σαντορίνης. Το Αθήρι και το Αϊδάνι ήταν οι δευτεραγωνιστές και η Μανδηλαριά έβρισκε τη θέση της κυρίως στα γλυκά Mezzo. Το μαύρο και τραγανό σταφύλι, εκτοπισμένο από το προσκήνιο για χρόνια, επανήλθε δυναμικά, χάρη στο μεράκι και τις ικανότητες κάποιων οινοποιών της Σαντορίνης, μέσα από πολύ ενδιαφέροντα βαθυκόκκινα και περίπλοκα κρασιά.

Αυτή τη στιγμή η σημαντικότερη δυσκολία για τους οινοποιούς που ασχολούνται με την αναβίωση του Μαυροτράγανου είναι η μικρή ποσότητα και η συλλογή των σταφυλιών (που φυσικά γίνεται χειρωνακτικώς), καθώς τα αμπέλια -ηλικίας άνω των 50 ετών- βρίσκονται διάσπαρτα στους αμπελώνες. Η μόνη λύση, λοιπόν, ήταν να φυτευτούν νέοι αμπελώνες για να διευκολυνθεί η ούτως ή άλλως μικρή παραγωγή του Μαυροτράγανου - που ωστόσο έχει ήδη διακριθεί στις πρώτες πειραματικές οινοποιήσεις του, τόσο στην Ελλάδα όσο και στο εξωτερικό.

Πρόκειται για ποικιλία πολυδυναμική η οποία μπορεί να δώσει ερυθρό οίνο ξηρό ή γλυκό ποιοτικό και με ιδιαίτερη προσωπικότητα.

Η ποικιλία Μαυροτράγανο προστατεύεται ως μια ποικιλία υπό εξαφάνιση από τον διεθνή οργανισμό Slow Food. Έχει γίνει διεθνές οχυρό του Slow Food.

Το έδαφος του νησιού είναι ασβεστολιθικής προελεύσεως και καλύπτεται από τέφρα, σκωρία, λάβα και ελαφρόπετρα.

Οι βροχοπτώσεις είναι πολύ λίγες και οι άνεμοι πολύ δυνατοί, με αποτέλεσμα η στρεμματική απόδοση να είναι πολύ μικρή αλλά η ποιότητα του σταφυλιού της Σαντορίνης να είναι εξαιρετική.

Τους καλοκαιρινούς μήνες τα αμπέλια 'ποτίζονται' από τις ομίχλες οι οποίες πολλές φορές σκεπάζουν όλο το νησί δημιουργώντας ένα είδος τεχνητής βροχής.

Ο τρύγος ξεκινάει αρχές Σεπτεμβρίου και ακολουθεί κλασική ερυθρή οινοποίηση με εκυλίσεις μεγάλης διάρκειας και παλαίωση σε νέα δρύινα βαρέλια για 18 μήνες.

Μαυροτράγανο Santo Wines

Η πρώτη προσπάθεια οινοποίησης της ποικιλίας έγινε πριν από επτά χρόνια, ενώ πριν από τέσσερα έγιναν οι πρώτες εμφιαλώσεις. Η Ένωση παράγει γύρω στις 2.000 φιάλες Μαυροτράγανο, ενώ αυτήν τη στιγμή έχει υπό την επίβλεψή της 40 στρέμματα με καινούργια φυτεμένα αμπέλια.

Μαυροτράγανο Κτήμα Σιγάλα

Το Μαυροτράγανο του Σιγάλα κυκλοφορεί από το 1997, αλλά η διάθεσή του γίνεται κυρίως από το Κτήμα. Το 2002 έγινε αναδιάρθρωση των αμπελώνων και σταδιακά φυτεύτηκαν περίπου 80 στρέμματα Μαυροτράγανο.

Μαυροτράγανο Κτήμα Χατζηδάκη

Είναι εμφιαλωμένο σε μόλις 4.700 φιάλες, με μια πινελιά από Μανδηλαριά. Το Κτήμα Χατζηδάκη διαθέτει 20 στρέμματα φυτεμένους αμπελώνες Μαυροτράγανου, εκ των οποίων αυτή τη στιγμή οι μισοί βρίσκονται στην παραγωγή.



Εικόνα 6.3 Τα νησία Θήρα, Θηρασία και Καμμένη (Σαντορίνη).

6.4.2 Τήνος

Ο Αλέξανδρος Αβατάγγελος αποφασίζει να εξερευνήσει τις δυνατότητες της πατρίδας του, της Τήνου, σε ότι αφορά την οινοπαραγωγή. Σε 600-700 μέτρα υψόμετρο, πάνω σε αμμώδη, κατά βάση, εδάφη με καλή αποστράγγιση και ασυνήθιστα για τα Ελληνικά δεδομένα πυκνές φυτεύσεις, καλλιεργεί το Μαυροτράγανο της Σαντορίνης με εντυπωσιακά αποτελέσματα.



Εικόνα 6.4 Το νησί της Πάρου

6.4.3 Επανομή

Η Επανομή είναι το πρώτο μεγάλο χωριό της δυτικής Χαλκιδικής, βρίσκεται 25 χλμ νοτιοανατολικά της Θεσσαλονίκης ενώ διοικητικά ανήκει στο νομό Θεσσαλονίκης, αποτελώντας παραθαλάσσιο προάστιό της.

Ο ιδιόκτητος ενιαίος αμπελώνας του Κτήματος Γεροβασιλείου εκτείνεται σε 560 στρέμματα. Το κλίμα της περιοχής της Επανομής χαρακτηρίζεται ως μεσογειακό, με ήπιους χειμώνες και θερμά καλοκαίρια, που μετριάζονται από τις θαλάσσιες αύρες. Ο αμπελώνας γειτνιάζει στις τρεις πλευρές με τη θάλασσα σε απόσταση τριών περίπου χιλιομέτρων, ενώ από τη δυτική του πλευρά είναι ορατός ο Θερμαϊκός Κόλπος και ο ορεινός όγκος του Ολύμπου με τις ακτές της Πιερίας. Το έδαφος είναι κυρίως αμμώδες με κάποια πηλώδη υποστρώματα και ασβεστολιθικά πετρώματα. Είναι πλούσιο σε θαλασσινά απολιθώματα, καθώς όλη η γύρω λοφώδης έκταση σχηματίστηκε από προσχώσεις της θαλάσσιας περιοχής.

Η καλλιέργεια του αμπελώνα γίνεται σύμφωνα με τα πρότυπα του Συστήματος της Ολοκληρωμένης Διαχείρισης, το οποίο έχει στόχο την παραγωγή οινοποιήσιμων σταφυλιών με πιστοποιημένη διαδικασία, πληρώντας όλες τις προδιαγραφές ποιότητας και ασφάλειας, με σεβασμό στο περιβάλλον, στον εργαζόμενο και στον καταναλωτή. Έχοντας βασικό μέλημα την ιδιαίτερη φροντίδα του αμπελώνα, το πλήθος των αγροτικών εργασιών -συμπεριλαμβανομένου και του τρύγου- γίνεται χειρωνακτικά.



Εικόνα 6.5 Στην εικόνα του χάρτη της Ελλάδας σε κίτρινο χωρίο εμφανίζεται ο νομός Θεσσαλονίκης και με κόκκινη στίμα η Επανωμή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ

7. 1 Ουσίες και υλικά που χρησιμοποιήθηκαν

Για τη διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν 24 κρασιά, κάποια αντιδραστήρια και ορισμένα αναλώσιμα υλικά τα οποία αναφέρονται στις παραγράφους που ακολουθούν. Στο ίδιο κεφάλαιο αναπτύσσονται οι μέθοδοι ανάλυσης που ακολουθήθηκαν, η παρασκευή των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν και οι συνθήκες αέριου χρωματογραφίας με τις οποίες έγινε η ανάλυση των δειγμάτων.

7. 1.1 Οίνοι που αναλύθηκαν

Τα κρασιά που χρησιμοποιήθηκαν για τη μέθοδο ήταν ερυθρά και ροζέ της ποικιλίας Ξινόμαυρο και Μαυροτράγανο.

7.1.1.α Ροζέ οίνοι

Τα ροζέ προέρχονται από την περιοχή του Αμυνταίου από το κτήμα Κυρ Γιάννη και καλύπτουν τις χρονιές 2006, 2007, 2008 και 2009.

7.1.1.β Ερυθροί οίνοι

Οι ερυθροί οίνοι που μελετήθηκαν ως προς τα αρωματικά τους είναι από την περιοχή της Νάουσας από διαφορετικά οινοποιεία, από το Κτήμα Κυρ Γιάννη, Κτήμα Ταραλά και Σόφκου. Πιο συγκεκριμένα από το κτήμα κυρ Γιάννη μελετήθηκαν οι ετικέτες Διάπορος 2008,2009, τα Ράμνιστα 2007,2008,2009 καθώς και οι Αμολυτή, Κλώνοι V3-V6, Λύρα, Royat, Κλώνοι 2008 και 2009, Δεξαμενές 12(3) και 15(8) 2009. Από το κτήμα Ταραλά η ετικέτα Ταραλάς 2008 και από του Σόφκου η Σόφκος 2008.

Μαυροτράγανο Σιγάλα από διαφορετικά αμπελοτόπια, Ποτισμένο Α,Β και Γ, Απότιστο Α,Β και Γ, Αη Γιώργης, Κήπος και Παραδοσιακό.

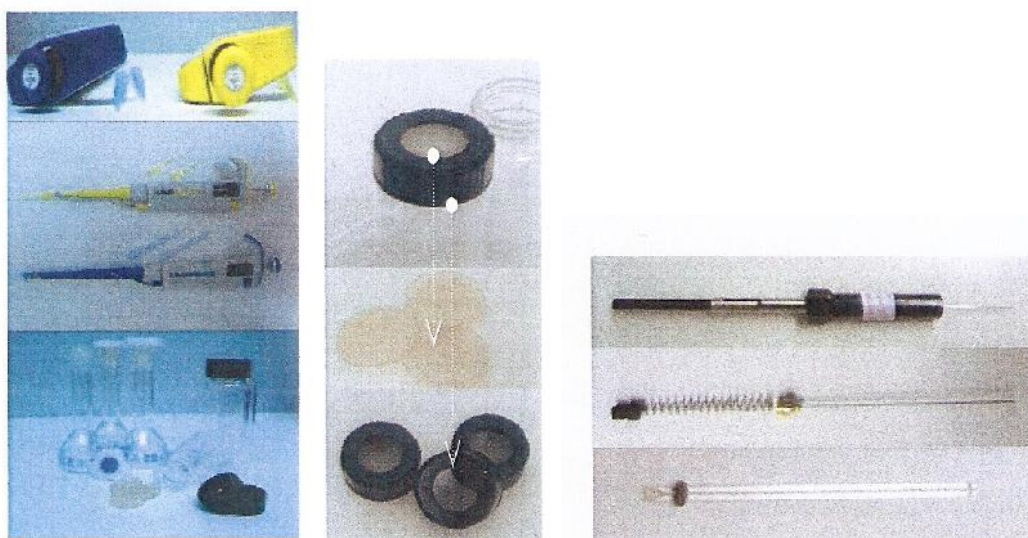
7.1.2 Αντιδραστήρια και αναλώσιμα υλικά

Για την προετοιμασία και την διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν ορισμένα αντιδραστήρια και κάποια αναλώσιμα ήδη του εργαστηρίου. Για τα μητρικά διαλύματα χρησιμοποιήθηκαν οι καθαρές ουσίες του DMS και των εστέρων βουτυρικός μεθυλεστέρας,ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας,βουτυρικός αιθυλεστέρας,οξικός βουτυλεστέρας,βουτυρικός 2-εθυλμεθυλεστέρας,ισοβαλερικός αιθυλεστέρας,οξικός ισοαμυλεστέρας,καπροικός αιθυλεστέρας,οξικός εξυλεστέρας,καπρυλικός αιθυλεστέρας,οξικός 2-φαινυαιθυλεστέρας,δεκαονικός αιθυλεστέρας,σιναμικός αιθυλεστέρας,δωδεκαινικός αιθυλεστέρας που προμηθεύτηκαν από τις εταιρίες Fluka και Aldrich αντίστοιχα με 99% καθαρότητα, καθαρή αιθανόλη, γυάλινα φιαλίδια (Vials) των 40mL με καπάκια, μικροπιπέτες 10-100μL και 100-1000μL με τα tips τους (εικόνα 7.1), ογκομετρικές φιάλες των 50mL και 10mL, ποτηράκια ζέσεως, ζυγοί ακριβείας μέχρι 1 και 3 μηδενικά ψηφία και parafilm.

Για τον συνθετικό οίνο χρησιμοποιήθηκε απεσταγμένο νερό, καθαρή αλκοόλη, τρυγικό οξύ, ογκομετρική φιάλη των 1000mL, ογκομετρικός κύλινδρος των 150mL και NaOH 1N.

Για τον προσδιορισμό των ουσιών χρησιμοποιήθηκαν ογκομετρικές φιάλες των 25mL, μικροπιπέτες 10-100μL και 100-1000μL με τα tips τους, ποτηράκια ζέσεως, γυάλινα φιαλίδια (Vials) των 40mL με τα αντίστοιχα πλαστικά καπάκια με διάφραγμα σιλικόνης (εικόνα 7.2), NaCl, μικρά μαγνητάκια ανάδευσης, ηλεκτρονικός ζυγός, μαγνητική πλάκα ανάδευσης με βάση στήριξης της σύριγγας, ίνα Carboxen polydimethylsiloxane (CAR/PDMS 75 μm SPME fiber) χειροκίνητη βάση της ίνας (SPME holder), και ειδικό liner για SPME(75mm i.d) στον εισαγωγέα του GC-MS (όλα τα εξαρτήματα για την SPME ήταν από την εταιρεία supelco) (εικόνα 7.3). Η ίνα που χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις των δειγμάτων, πριν τη χρήση της παρέμεινε για 1 ώρα στους 300°C.

Για τον καθαρισμό των υαλικών χρησιμοποιήθηκε ακετόνη.



Εικόνα 7.1 Ογκομετρικές φιάλες,φιαλίδια και πιπέτες (αριστερά). **Εικόνα 7.2** Καπάκι και διάφραγμα σιλικόνης (κέντρο). **Εικόνα 7.3** Χειροκίνητη βάση, ίνα και liner από πάνω προς τα κάτω αντίστοιχα (δεξιά)

7.2 Εκπαίδευση πάνω στα αρωματικά

Για να ταυτοποιηθούν και να αναγνωριστούν τα αρώματικά χαρακτηριστικά των ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα, παρήχθησαν διαλύματα συνθετικού οίνου (model wine) με κάθε ουσία ξεχωριστά, σε συγκέντρωση πολύ μεγαλύτερη από το κατώφλι αντίληψης, έτσι ώστε να αναγνωριστεί και να απομονωθεί ο αρωματικός χαρακτήρας κάθε ουσίας και να εκπαιδευτεί και ο δοκιμαστής.

7.2.1 Δημιουργία συνθετικού οίνου (model wine)

Σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL τοποθετούνται 130 mL καθαρής αιθανόλης, 700 mL νερό και 3,5g τρυγικού οξέος. Γίνεται διόρθωση του pH με NaOH 1N ώστε να γίνει 3,5 και συμπληρώνεται με νερό μέχρι τη χαραγή.

7.3 Προσδιορισμός χρόνου συγκράτησης & επαναληψιμότητα

Πριν την ανάλυση των δειγμάτων έγινε ο προσδιορισμός του χρόνου που εμφανίζονται στο χρωματογράφημα οι ουσίες που μας ενδιαφέρουν, καθώς και η επαναληψιμότητα της μεθόδου ώστε να μπορεί να δώσει αποδεκτά αποτελέσματα.

7.3.1 Εύρεση χρόνου συγκράτησης

Για τον εντοπισμό του χρόνου συγκράτησης των ουσιών παρασκευάστηκαν ορισμένα διαλύματα ώστε να οριστεί με όσο δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια:

- Διαλύματα σε νερό καθαρότητας HPLC με συγκεντρώσεις:
 - 100μg/L ισοβουτυρικό αιθυλεστέρα, βουτυρικό αιθυλεστέρα, βουτυρικό 2-εθυλμεθυλεστέρα, ισοβαλερικό αιθυλεστέρα, οξικό ισοαμυλεστέρα, καπροικό αιθυλεστέρα, οξικό εξυλεστέρα, καπρυλικό αιθυλεστέρα, και οξικό 2-φαινυαιθυλεστέρα.
 - 20μg/L dms, 30μg/L ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας, 30μg/L βουτυρικός αιθυλεστέρας, 30μg/L 2-εθυλμεθυλεστέρας, 10μg/L οξικός ισοαμυλεστέρας, 20μg/L καπροικός αιθυλεστέρας, 50μg/L οξικός εξυλεστέρας, 10μg/L καπρυλικός αιθυλεστέρας.
 - 90μg/L ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας, 30μg/L βουτυρικός 2-εθυλμεθυλεστέρας, 20μg/L οξικός ισοαμυλεστέρας, 10μg/L καπροικός αιθυλεστέρας, 10μg/L οξικός εξυλεστέρας, 100μg/L σιναμικός αιθυλεστέρας.
 - 50μg/L βουτυρικός αιθυλεστέρας, 50μg/L βουτυρικός 2-εθυλμεθυλεστέρας, 50μg/L οξικός εξυλεστέρας, 20μg/L καπρυλικός αιθυλεστέρας, 50μg/L καπροικός αιθυλεστέρας.
 - 100μg/L βουτυρικός αιθυλεστέρας, 10μg/L καπροικός αιθυλεστέρας.
 - 100μg/L βουτυρικός 2-εθυλμεθυλεστέρας, 100μg/L ισοβαλερικός αιθυλεστέρας.
 - 20μg/L dms, ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας, βουτυρικός αιθυλεστέρας, βουτυρικός 2-εθυλμεθυλεστέρας, καπροικός αιθυλεστέρας, οξικός εξυλεστέρας, καπρυλικός αιθυλεστέρας, οξικός 2-φαινυαιθυλεστέρας, σιναμικός αιθυλεστέρας.
 - 20μg/L dms, 50μg/L ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας, βουτυρικός αιθυλεστέρας, βουτυρικός 2-εθυλμεθυλεστέρας, καπροικός αιθυλεστέρας, οξικός εξυλεστέρας, οξικός ισοαμυλεστέρας, 20μg/L καπρυλικός αιθυλεστέρας, 50μg/L οξικός 2-φαινυαιθυλεστέρας.
 - 10μg/L dms, 25μg/L ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας, βουτυρικός αιθυλεστέρας, βουτυρικός 2-εθυλμεθυλεστέρας, καπροικός αιθυλεστέρας, οξικός

εξυλεστέρας, οξικός ισοαμυλεστέρας, 10μg/L καπρυλικός αιθυλεστέρας, 25μg/L οξικός 2-φαινυαιθυλεστέρας.

- 5μg/L dms, 12,5μg/L ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας,βουτυρικός αιθυλεστέρας, βουτυρικός 2-εθυλμεθυλεστέρας, καπροικός αιθυλεστέρας, οξικός εξυλεστέρας, οξικός ισοαμυλεστέρας, 5μg/L καπρυλικός αιθυλεστέρας, 12,5μg/L οξικός 2-φαινυαιθυλεστέρας.
 - 20μg/L dms, 20μg/L ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας, βουτυρικός 2-εθυλμεθυλεστέρας, ισοβαλερικός αιθυλεστέρας, οξικός ισοαμυλεστέρας, 10μg/L καπροικός αιθυλεστέρας, οξικός εξυλεστέρας, καπρυλικός αιθυλεστέρας, 20μg/L οξικός 2-φαινυαιθυλεστέρας.
- Διαλύματα σε διχλωρομεθάνιο με συγκεντρώσεις:
- 50μg/L καπροικός αιθυλεστέρας.
 - 100μg/L ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας, 150μg/L ισοβαλερικός αιθυλεστέρας.
 - ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας,βουτυρικός αιθυλεστέρας,
 - 100μg/L οξικός βουτυλεστέρας, βουτυρικός 2-εθυλμεθυλεστέρας, ισοβαλερικός αιθυλεστέρας,, οξικός ισοαμυλεστέρας, καπροικός αιθυλεστέρας, 200μg/L οξικός 2-φαινυαιθυλεστέρας.
 - 80μg/L βουτυρικός μεθυλεστέρας,ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας,βουτυρικός αιθυλεστέρας,οξικός βουτυλεστέρας,βουτυρικός 2-εθυλμεθυλεστέρας,ισοβαλερικός αιθυλεστέρας,οξικός ισοαμυλεστέρας,καπροικός αιθυλεστέρας,οξικός εξυλεστέρας,καπρυλικός αιθυλεστέρας,οξικός 2-φαινυαιθυλεστέρας,σιναιμικός αιθυλεστέρας.
 - 50μg/L βουτυρικός μεθυλεστέρας.
 - 50μg/L βουτυρικός αιθυλεστέρας.
 - 30μg/L βουτυρικός αιθυλεστέρας.
 - 50μg/L βουτυρικός μεθυλεστέρας,ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας,βουτυρικός αιθυλεστέρας,οξικός βουτυλεστέρας,βουτυρικός 2-εθυλμεθυλεστέρας,ισοβαλερικός αιθυλεστέρας,οξικός ισοαμυλεστέρας,καπροικός αιθυλεστέρας,οξικός εξυλεστέρας,καπρυλικός αιθυλεστέρας,οξικός 2-φαινυαιθυλεστέρας,δεκαονικός αιθυλεστέρας,σιναιμικός αιθυλεστέρας,δωδεκαινικός αιθυλεστέρας.
 - 50μg/L οξικός βουτυλεστέρας.

- Διαλύματα με κρασί.

Χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα όπου περιείχαν 100%, 50%, 20%, 4%, και 2% κρασί. Οι αραιώσεις γίνονταν με απιονοσμένο νερό.

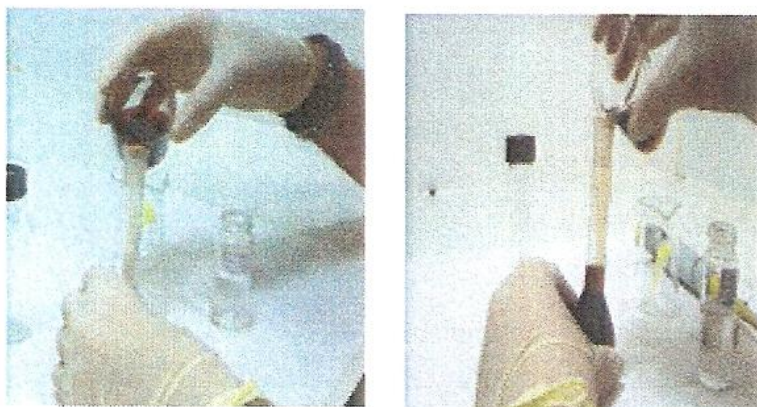
Τα διαλύματα αυτά εκχυλίστηκαν και αναλύθηκαν με το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που αναφέρεται στη συνέχεια του κεφαλαίου.

7.4 Προετοιμασία δειγμάτων και ανάλυση των αρωματικών συστατικών στους οίνους

Τα κρασιά πριν την ανάλυσή τους ήταν αποθηκευμένα σε θερμοκρασία δωματίου. Όλα τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν στη μέθοδο ήταν πλυμένα με ακετόνη και όλες οι μικροπιπέτες που χρησιμοποιήθηκαν ελέγχονταν καθημερινά. Κάθε προετοιμασία δείγματος και μητρικού διαλύματος έγινε μέσα σε απαγωγό.

7.4.1 Ανάλυση των αρωματικών συστατικών των οίνων με την τεχνική μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase Microextraction - SPME)

Σε ογκομετρική φιάλη των 25mL τοποθετείται κρασί μέχρι τη χαραγή για διαλύματα 100% οίνου. Σε διαλύματα όπου έχουμε τις άλλες αναλογίες, γεμίζουμε μέχρι ένα σημείο (εξαρτάται τη χρησιμοποιούμενη συγκέντρωση οίνου κάθε φορά) την ογκομετρική με νερό, εισαγάγουμε την επιθυμητή συγκέντρωση κρασιού και συμπληρώνουμε μέχρι την χαραγή με νερό.



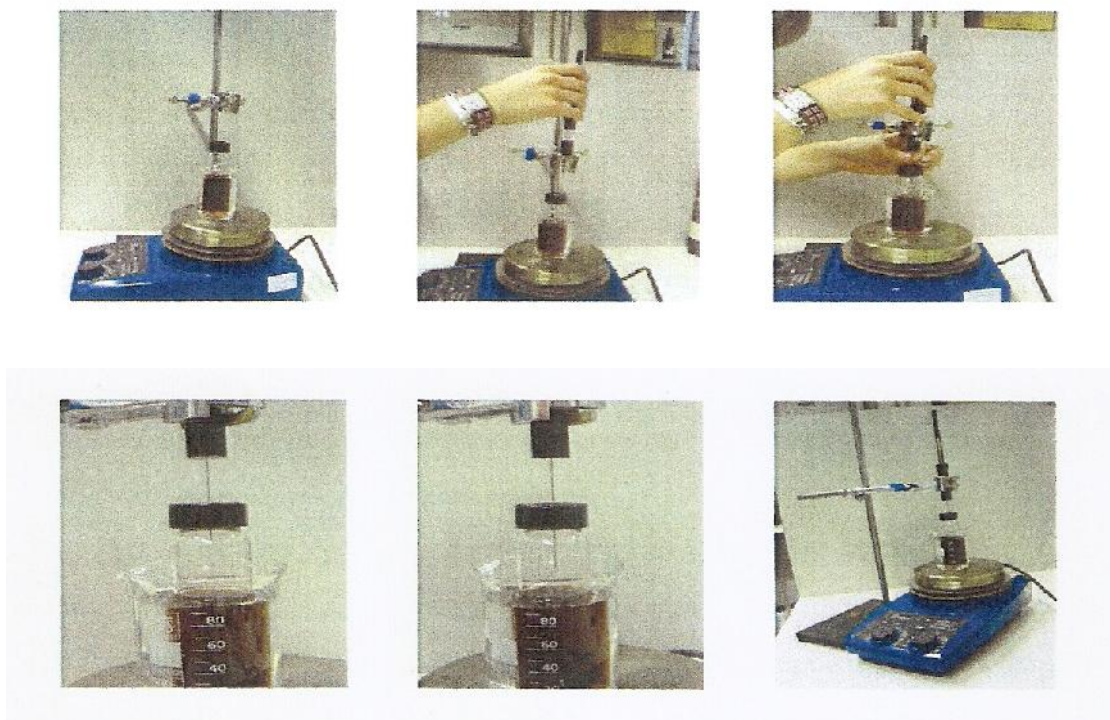
Σε ηλεκτρονικό ζυγό ζυγίζονται 3g NaCl και τοποθετούνται σε φιαλίδιο (vial) των 40ml που περιέχει μαγνητάκι ανάδευσης.



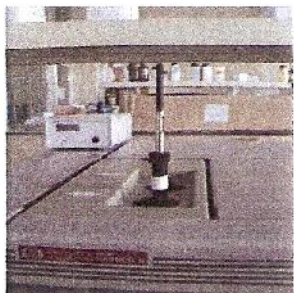
Γεμίζουμε το φιαλίδιο με το διάλυμα που ετοιμάσαμε στην αρχή, το οποίο περιέχει κρασί, και κλείνουμε με το ειδικό για την SPME καπάκι με το διάφραγμα σιλικόνης.



Στη συνέχεια το φιαλίδιο τοποθετείται σε θερμαινόμενη μαγνητική πλάκα ανάδευσης και αναδεύεται για 5 λεπτά στις 750rpm (στροφές ανα λεπτό) για να διαλυθεί το NaCl. Το δείγμα βρίσκεται μέσα σε υδατόλουτρο ώστε να διατηρείται η θερμοκρασία σταθερή στους 28°C. Με το πέρας των 5 λεπτών τοποθετείται η βελόνα της ειδικής χειροκίνητης βάσης (SPME holder) μέσω του διαφράγματος από το καπάκι, με τέτοιο τρόπο ώστε όταν εκτεθεί η ίνα να βρίσκεται στον υπερκείμενο του κρασιού χώρο του φιαλιδίου και παραμένει για ανάδευση άλλα 30 λεπτά.



Αφού επανέλθει η ίνα στην αρχική της θέση απομακρύνεται από το φιαλίδιο. Αμέσως εισάγεται στον εισαγωγέα (injector) του GC και η ίνα εκτίθεται στο φέρον αέριο για 15 λεπτά.



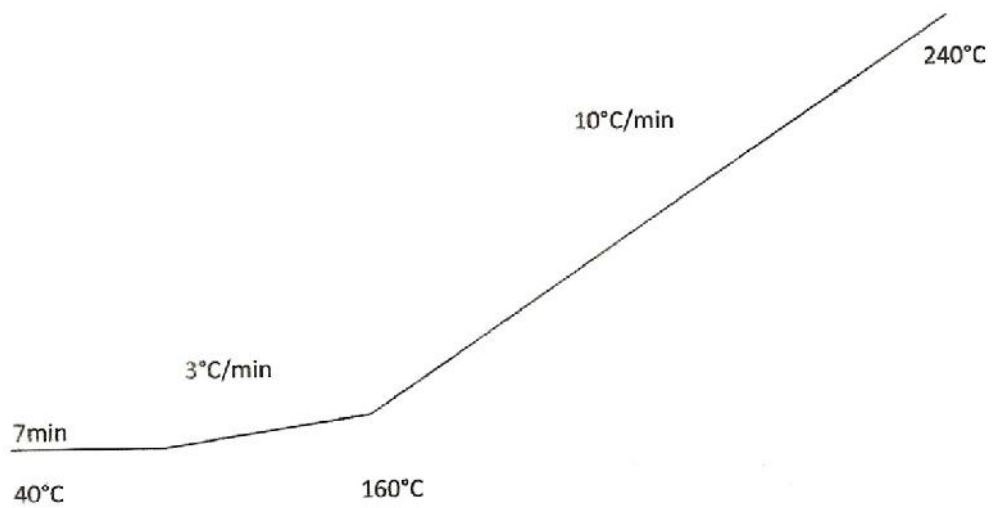
Για κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν τρεις αναλύσεις και ακολουθήθηκε το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που αναφέρεται στη συνέχεια (§7.5). Να σημειωθεί ότι έγινε αλλαγή ίνας 20 Ιουνίου 2011.

7.5 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα

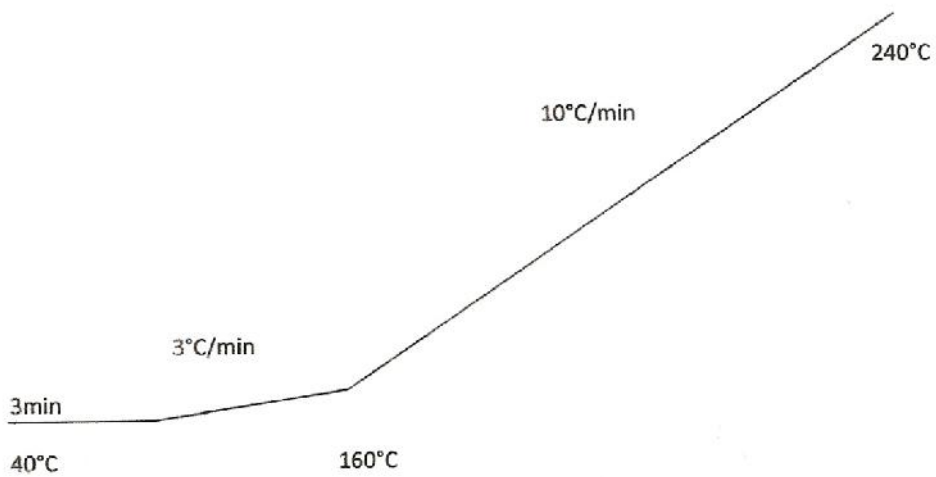
Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε με αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματογράφο μαζών (Gas Chromatography Mass Spectrometry). Χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος Hewlett-Packard 5890 II σε σύνδεσμο με ανιχνευτή Hewlett-Packard 5971A. Η στήλη ήταν HP-5 τριχοειδής με χαρακτηριστικά: μήκος 30m, εσωτερική διάμετρος 0,25mm και πάχος εσωτερικής στιβάδας 0,25 μ m (30m \times 0,25mm i.d, 0,25 μ m film thickness).

Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το He με ροή 1 mL / min. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα (injector) ρυθμίστηκε στους 250°C και του ανιχνευτή (detector) στους 260°C. Να σημειωθεί ότι όταν ξεκίνησαν οι αναλύσεις σε διαλύματα οίνου 10% και κάτω το πρόγραμμα άλλαξε και η θερμοκρασία του εισαγωγέα (injector) ρυθμίστηκε στους 240°C και του ανιχνευτή (detector) στους 250°C. Εφαρμόστηκε η τεχνική splitless για 5 min κατά την εισαγωγή του δείγματος.

Η θερμοκρασία του φούρνου παρέμεινε στους 40°C για 7 min στη συνέχεια αυξάνεται με ρυθμό 3°C/ min μέχρι τους 160°C και καταλήγει στους 240°C με ρυθμό 10°C/ min. Η διάρκεια του προγράμματος (A) είναι 60 min. Το πρόγραμμα αυτό άλλαξε αρχές Δεκέμβρη, όσον αφορά τις αναλύσεις μαυροτράγανου σε περιεκτικότητα 20% και 2%, ως εξής, η θερμοκρασία του φούρνου παρέμεινε στους 40°C για 3 min στη συνέχεια αυξάνεται με ρυθμό 3°C/ min μέχρι τους 160°C και καταλήγει στους 240°C με ρυθμό 10°C/ min. Η διάρκεια του προγράμματος (B) είναι 56 min (εικόνα 7.4 και 7.5).



Εικόνα 7.4 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα Α



Εικόνα 7.5 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα Β



Εικόνα 7.6 Σύστημα αέριου χρωματογράφου συνδεδεμένου με την ‘ηλεκτρονική μύτη’, με ηλεκτρονικό υπολογιστή και με τον ‘υγραντήρα’ για να μην ξεραίνεται η μύτη του δειγματοδοκιμαστή κατά την όσφρηση.



Εικόνα 7.7 Η ‘ηλεκτρονική μύτη’ από όπου μπορεί κανείς να ανιχνεύσει τις οσμές που μπορεί να αφήνει μια ουσία μέσω της αίσθησης της όσφρησης.



Εικόνα 7.8 Ο ‘υγραντήρας’ του συστήματος αερίου χρωματογράφου.



Εικόνα 7.9 Ο αέριος χρωματογράφος

III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

8.1 Ξινόμαυρο

ΕΤΙΚΕΤΑ	ΟΥΣΙΕΣ			
	ΑΜΟΛΥΤΗ	ΚΛΩΝΟΙ V3-V6	ΛΥΡΑ	ROYAT
dimethylsulfide	O	N	O	O
ethyl isobutyrate	N	N	N	N
ethyl butyrate	N	O	N	N
ethyl 2 methyl butyrate	N	N	N	N
ethyl isovalerate	N	N	N	N
isoamyl acetate	N	N	N	N
ethyl hexanoate	N	N	N	N
hexyl acetate	O	O	O	O
ethyl caprylate	N	N	N	N
2 phenyl ethyl acetate	O	O	O	O
ethyl decanoate	N	N	N	N

Πίνακας 8.1 Ανίχνευση ουσιών σε διαλύματα οίνων 40% για εκπαιδευτικούς λόγους. Έγινε μια ανάλυση σε κάθε δείγμα. Πρόκειται για τους οίνους ξινόμαυρο Αμολυτή, Κλώνοι V3-V6, Λύρα και Royat. Όπου N ανιχνεύεται μια ουσία και όπου O δεν ανιχνεύεται.

ΕΤΙΚΕΤΑ	ΟΥΣΙΕΣ	
	ΚΛΩΝΟΙ 2008	ΚΛΩΝΟΙ 2009
dimethylsulfide	O	O
ethyl isobutyrate	N	N
ethyl butyrate	O	N
ethyl 2 methyl butyrate	N	N
ethyl isovalerate	N	N
isoamyl acetate	N	N
ethyl hexanoate	N	N
hexyl acetate	O	O
ethyl caprylate	O	N
2 phenyl ethyl acetate	O	O
ethyl decanoate	O	O

Πίνακας 8.2 Ανίχνευση ουσιών σε διαλύματα οίνων 4% για εκπαιδευτικούς λόγους. Έγινε μια ανάλυση σε κάθε δείγμα. Πρόκειται για τους οίνους ξινόμαυρο Κλώνοι 2008 και 2009. Όπου N ανιχνεύεται μια ουσία και όπου O δεν ανιχνεύεται.

ΕΤΙΚΕΤΑ	ΟΥΣΙΕΣ	
	ΚΛΩΝΟΙ 2008	ΚΛΩΝΟΙ 2009
dimethylsulfide	O	O
ethyl isobutyrate	N	N
ethyl butyrate	O	N
ethyl 2 methyl butyrate	N	N
ethyl isovalerate	N	N
isoamyl acetate	O	N
ethyl hexanoate	N	O
hexyl acetate	O	O
ethyl caprylate	O	O
2 phenyl ethyl acetate	O	O
ethyl decanoate	O	O

Πίνακας 8.3 Ανίχνευση ουσιών σε διαλύματα οίνων 2% για εκπαιδευτικούς λόγους. Έγινε μια ανάλυση σε κάθε δείγμα. Πρόκειται για τους οίνους ξινόμαυρο Κλώνοι 2008 και 2009. Όπου N ανιχνεύεται μια ουσία και όπου O δεν ανιχνεύεται.

ΑΡΑΙΩΣΗ ΟΙΝΟΥ	ΟΥΣΙΕΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΚΑΤΑΚΡΑΤΗΣΗΣ	ΑΡΑΙΩΣΕΙΣ				
			1	2	5	25	50
	dimethylsulfide	4,18	N	N	O	O	O
	ethyl isobutyrate	9,72	N	N	N	N	N
	ethyl butyrate	11,8	N	N	N	N	O
	ethyl 2 methyl butyrate	14,3	N	N	N	N	N
	ethyl isovalerate	14,8	N	N	N	N	N
	isoamyl acetate	15,8	N	N	N	N	N
	ethyl hexanoate	22,7	N	N	N	N	O
	hexyl acetate	23,8	N	O	O	O	O
	ethyl caprylate	33	N	O	N	O	O
	2 phenyl ethyl acetate	35,5	N	N	O	O	O
	ethyl decanoate	41,4	N	N	N	O	O

Πίνακας 8.4 Απεικόνιση των ουσιών που ανιχνεύονται στο κρασί Διάπορος 2008 για διαλύματα 100% οίνου και αραιώσεις του.

Όπου N ανιχνεύεται μια ουσία και όπου O δεν ανιχνεύεται. Στα διαλύματα οίνου το 2, 5, 25, 50 αντιπροσωπεύουν τις αραιώσεις 50%, 20%, 4%, και 2% αντίστοιχα και 1 το διάλυμα 100% οίνου. Για κάθε αραιώση υπήρχε ένα δείγμα οίνου.

ΕΤΙΚΕΤΑ	ΟΥΣΙΑ												
	ΔΕΞ 12(3)	ΔΕΞ 15 (8)	ΣΟΦ	ΤΑΡ	ΔΙΑΠ 2008	ΔΙΑΠ 2009	PAMN 2007	PAMN 2008	PAMN 2009	ΑΚΑΚ 2006	ΑΚΑΚ 2007	ΑΚΑΚ 2008	ΑΚΑΚ 2009
1	2	8	1	2	4	8	4	1	2	4	2	1	8
2	32	32	32	32	32	32	32	32	32	16	32	32	32
3	32	32	32	32	16	32	16	16	16	16	32	16	16
4	32	32	32	32	32	32	32	32	32	16	32	32	32
5	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
6	32	16	32	32	32	32	32	32	32	8	32	32	32
7	32	16	32	32	16	32	32	32	8	32	32	32	32
8	2	2	1	2	2	8	8	1	4	1	2	8	8
9	32	8	2	2	8	16	16	8	8	4	8	8	8
10	2	4	2	2	4	1	4	8	2	2	2	8	8
11	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8

Πίνακας 8.5 Απεικόνιση των ουσιών που ανιχνεύονται στους οίνους Ξινόμαυρο. Ο κάθε αριθμός αντιπροσωπεύει μέχρι πόσες αραιώσεις έχει ανιχνευθεί μια ουσία. Σε κάθε δείγμα έχουμε από μια ανάλυση. Όπου 1 υποδηλώνει ότι η ουσία δεν ανιχνεύεται ούτε σε διάλυμα οίνου 100%, ενώ 32 μέχρι και τελικής αραιώσης 2% (2^ο και 2⁵ αντίστοιχα). Για κάθε αραιώση υπήρχε ένα δείγμα οίνου.

Ουσίες: 1: dimethylsulfide, 2: ethyl isobutyrate, 3: ethyl butyrate, 4: ethyl 2 methyl butyrate, 5: ethyl isovalerate, 6: isoamyl acetate, 7: ethyl hexanoate, 8: hexyl acetate, 9: ethyl caprylate, 10: 2 phenyl ethyl acetate, 11: ethyl decanoate

Αραιώσεις: 2: 100% οίνος, 4: 50% οίνος, 8: 20% οίνος, 16: 4% οίνος και 32: 2% οίνος.

Οίνοι: Από αριστερά προς τα δεξιά στον πίνακα, Δεξαμενή 12(3) 2009, Δεξαμενή 15(8) 2009, Σόφοκος 2008, Ταραλάς 2008, Διάπορος 2008 και 2009, Ράμνιστα 2007, 2008 και 2009, Ακακίες 2006, 2007, 2008 και 2009.

8.2 Μαυροτράγανο

ΑΡΑΙΩΣΗ ΟΙΝΟΥ	ΟΥΣΙΕΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΚΑΤΑΚΡΑΤΗΣΗΣ	ΑΡΑΙΩΣΕΙΣ		
			1	2,5	5
	ethyl isobutyrate	9,72	N	N	N
	ethyl butyrate	11,8	N	N	N
	ethyl 2 methyl butyrate	14,3	N	N	N
	ethyl isovalerate	14,8	N	N	N
	isoamyl acetate	15,8	N	N	N
	ethyl hexanoate	22,7	N	N	N
	hexyl acetate	23,8	O	O	O
	ethyl caprylate	33	N	N	O
	2 phenyl ethyl acetate	35,5	O	O	O
	ethyl decanoate	41,4	N	N	O

Πίνακας 8.6 Απεικόνιση των ουσιών που ανιχνεύονται στο κρασί Κήπος για διαλύματα 100% οίνου και αραιώσεις του για εκπαιδευτικούς λόγους.

Όπου N ανιχνεύεται μια ουσία και όπου O δεν ανιχνεύεται. Στα διαλύματα οίνου το 2,5 και το 5 αντιπροσωπεύουν τις αραιώσεις 40% και 20% αντίστοιχα και 1 το διάλυμα 100% οίνου. Για κάθε αραιώση υπήρχε ένα δείγμα οίνου.

ΕΤΙΚΕΤΑ	ΟΥΣΙΑ			ΠΟΤΙΣΜΕΝΟ			ΑΗ ΓΙΩΡΓΗΣ	ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΟ
	ΑΠΟΤΙΣΤΟ Α	ΑΠΟΤΙΣΤΟ Β	ΑΠΟΤΙΣΤΟ Γ	Α	Β	Γ		
1	8	8	8	8	8	8	8	8
2	8	4	4	8	4	2	2	8
3	8	4	8	8	8	8	4	4
4	8	8	8	8	8	8	8	8
5	8	4	8	4	4	4	4	8
6	4	4	8	2	4	8	4	4
7	1	2	1	1	1	1	1	1
8	1	2	2	2	2	2	2	2
9	1	1	1	1	1	1	1	1
10	2	2	2	2	2	2	2	4

Πίνακας 8.7 Απεικόνιση των ουσιών που ανιχνεύονται στους οίνους Μαυροτράγανου. Ο κάθε αριθμός αντιπροσωπεύει μέχρι πόσες αραιώσεις έχει ανιχνευθεί μια ουσία. Σε κάθε δείγμα έχουμε από μια ανάλυση. Όπου 1 υποδηλώνει ότι η ουσία δεν ανιχνεύεται ούτε σε διάλυμα οίνου 40%, ενώ 8 μέχρι και τελικής αραιώσης 2% (2^ο και 2³ αντίστοιχα). Για κάθε αραιώση υπήρχε ένα δείγμα οίνου.

Ουσίες: 1: ethyl isobutyrate, 2: ethyl butyrate, 3: ethyl 2 methyl butyrate, 4: ethyl isovalerate, 5: isoamyl acetate, 6: ethyl hexanoate, 7: hexyl acetate, 8: ethyl caprylate, 9: 2 phenyl ethyl acetate, 10: ethyl decanoate

Αραιώσεις: 2: 40% οίνος, 4: 20% οίνος, 8: 2% οίνος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο ΣΥΖΗΤΗΣΗ

9.1 Ξινόμαυρο

Από τον πίνακα μπορούμε να συμπαιράνουμε ότι οι οίνοι όπου μετά από αραιώσεις ανιχνεύθηκαν τα περισσότερα αρωματικά είναι η Δεξαμενή 12(3) 2009 και ο Διάπορος 2009.

Στον οίνο Δεξαμενή 12(3) 2009 επτά από τα έντεκα αρωματικά ανιχνεύθηκαν και στην τελευταία αραιώση. Πρόκειται για τις ουσίες ethyl isobutyrate, ethyl butyrate, ethyl 2 methyl butyrate, ethyl isovalerate, isoamyl acetate, ethyl hexanoate, ethyl caprylate. Τα dimethylsulfide, hexyl acetate και 2 phenyl ethyl acetate 'χάθηκαν' πριν την πρώτη αραιώση, ενώ το ethyl decanoate ανιχνεύθηκε μέχρι και την δεύτερη αραιώση.

Στον οίνο Διάπορος 2009 έξι ουσίες ανιχνεύθηκαν μέχρι και την τελευταία αραιώση (ethyl isobutyrate, ethyl butyrate, ethyl 2 methyl butyrate, ethyl isovalerate, isoamyl acetate, ethyl hexanoate). Το ethyl caprylate ανιχνεύθηκε μέχρι και την τρίτη αραιώση. Τρεις ουσίες ανιχνεύθηκαν μέχρι και την δεύτερη αραιώση (dimethylsulfide, hexyl acetate, ethyl decanoate) και μια (2 phenyl ethyl acetate) δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα δείγμα.

Ο οίνος όπου ανιχνεύθηκαν τα λιγότερα αρωματικά μετά από αραιώσεις είναι οι Ακακίες 2006. Δύο αρωματικά ανιχνεύθηκαν μέχρι και την τέταρτη αραιώση (ethyl hexanoate, ethyl isovalerate), τρία αρωματικά ανιχνεύθηκαν μέχρι και την τρίτη αραιώση (ethyl isobutyrate, ethyl butyrate, ethyl 2 methyl butyrate), δύο μέχρι και την δεύτερη αραιώση (isoamyl acetate, ethyl decanoate), δύο μέχρι και την πρώτη αραιώση (dimethylsulfide, ethyl caprylate), ένα πριν από την πρώτη αραιώση (2 phenyl ethyl acetate) και ένα δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα δείγμα (hexyl acetate).

Η ουσία dimethylsulfide ανιχνεύθηκε μέχρι και την δεύτερη αραιώση σε τρία κρασιά (Δεξαμενή 15(8) 2009, Διάπορος 2009, και Ακακίες 2009), ενώ σε τρία δεν εμφανίστηκε ούτε σε διάλυμα οίνου 100% (Σόφοκος 2008, Ράμνιστα 2008, Ακακίες 2008).

Το αρωματικό ethyl isobutyrate ανιχνεύθηκε σε όλες τους οίνους μέχρι και την τελευταία αραιώση, εκτός από τις Ακακίες 2006 όπου εμφανίστηκε μέχρι και την τρίτη.

Η ουσία ethyl butyrate ανιχνεύθηκε σε έξι οίνους ως και την τελευταία αραιώση (Δεξαμενή 12(3) 2009, Δεξαμενή 15(8) 2009, Σόφοκος 2008, Ταραλάς 2008, Διάπορος 2009, Ακακίες 2007). Στους υπόλοιπους οίνους ανιχνεύθηκε μέχρι και την τρίτη αραιώση.

Ο εστέρας ethyl 2 methyl butyrate εμφανίστηκε μέχρι και την τέταρτη αραιώση σε όλους τους οίνους εκτός από τις Ακακίες 2006 όπου ανιχνεύθηκε μέχρι και την τρίτη.

Το αρωματικό ethyl isovalerate εμφανίστηκε μέχρι και την τέταρτη αραίωση σε όλους τους οίνους.

Η ουσία isoamyl acetate ανιχνεύθηκε σε όλους τους οίνους πλην δυο μέχρι και την τέταρτη αραίωση. Στον οίνο Δεξαμενή 15(8) 2009 εμφανίστηκε μέχρι και την τρίτη αραίωση, ενώ στην ετικέτα Ακακίες 2006 μέχρι και την δεύτερη αραίωση.

Ο εστέρας ethyl hexanoate σε δέκα οίνους ανιχνεύθηκε μέχρι και την τελευταία αραίωση, ενώ στους Δεξαμενή 15(8) 2009, και Διάπορος 2008 εμφανίστηκε μέχρι και την τρίτη αραίωση, και μέχρι την δεύτερη στα Ράμνιστα 2009.

Το αρωματικό hexyl acetate ανιχνεύθηκε σε τέσσερις οίνους μέχρι και την δεύτερη αραίωση (Διάπορος 2009, Ράμνιστα 2007, Ακακίες 2008 και 2009). Στα Ράμνιστα 2009 ανιχνεύθηκε μέχρι και την πρώτη αραίωση. Στους Δεξαμενή 12(3) 2009, Δεξαμενή 15(8) 2009, Ταραλάς 2008, Διάπορος 2008, Ακακίες 2007 ανιχνεύθηκε μόνο σε δείγμα με 100% οίνο. Σε κανένα δείγμα δεν εμφανίστηκε στους οίνους Σόφοκς 2008, Ράμνιστα 2008, Ακακίες 2006.

Η ουσία ethyl caprylate στην ετικέτα Δεξαμενή 12(3) 2009 ανιχνεύθηκε σε όλα τα δείγματα-αραιώσεις. Στα Διάπορος 2009, Ράμνιστα 2007 εμφανίστηκε μέχρι και την τρίτη αραίωση. Στα Δεξαμενή 15(8) 2009, Διάπορος 2008, Ράμνιστα 2008 και 2009, Ακακίες 2007, 2008 και 2009 ανιχνεύθηκε μέχρι και τη δεύτερη αραίωση. Στην ετικέτα Ακακίες 2006 εμφανίστηκε μέχρι και την πρώτη αραίωση. Στα Σόφοκς 2008, Ταραλάς 2008 εμφανίστηκε μόνο στο δείγμα με 100% οίνο.

Ο εστέρας 2 phenyl ethyl acetate σε τρεις οίνους ανιχνεύθηκε έως και την δεύτερη αραίωση (Ράμνιστα 2008, Ακακίες 2008 και 2009). Στα Διάπορος 2008, Δεξαμενή 15(8) 2009 εμφανίστηκε μέχρι και την πρώτη αραίωση. Στα Δεξαμενή 12(3) 2009, Σόφοκς 2008, Ταραλάς 2008, Ράμνιστα 2009, Ακακίες 2006, 2007 ανιχνεύθηκε μόνο σε δείγμα με 100% οίνο, ενώ στο Διάπορος 2009 δεν εμφανίστηκε καθόλου.

Το αρωματικό ethyl decanoate ανιχνεύθηκε σε όλους τους οίνους μέχρι και τη δεύτερη αραίωση.

9.2 Μαυροτράγανο

Από τον πίνακα μπορούμε να συμπαιράνουμε ότι ο οίνος όπου μετά από αραιώσεις ανιχνεύθηκαν τα περισσότερα αρωματικά είναι το Απότιστο Γ. Πέντε ουσίες ανιχνεύθηκαν μέχρι και την τελευταία αραίωση (ethyl isobutyrate, ethyl 2 methyl butyrate, isoamyl acetate, ethyl isovalerate, ethyl hexanoate) και δυο σε κανένα δείγμα (hexyl acetate, 2 phenyl ethyl acetate). Η ουσία ethyl butyrate ανιχνεύθηκε μέχρι την πρώτη αραίωση και οι ουσίες ethyl caprylate και ethyl decanoate έως το διάλυμα οίνου 40%.

Ο Αη Γιώργης είναι ο οίνος όπου μετά από αραιώσεις ανιχνεύθηκαν τα λιγότερα αρωματικά. Δύο ανιχνεύθηκαν μέχρι και τη δεύτερη αραίωση (ethyl isobutyrate, ethyl isovalerate), τρία έως την πρώτη (ethyl 2 methyl butyrate, isoamyl acetate, ethyl

hexanoate), τρία σε διάλυμα οίνου 40% (ethyl butyrate, ethyl caprylate, ethyl decanoate). Δυο αρωματικά δεν ανιχνεύθηκαν σε κανένα δείγμα (hexyl acetate, 2 phenyl ethyl acetate).

Η ουσία ethyl isobutyrate ανιχνεύθηκε σε όλους τους οίνους έως και τη δεύτερη αραίωση.

Η ουσία ethyl butyrate σε τρεις οίνους εμφανίστηκε μέχρι και τη δεύτερη αραίωση (Απότιστο Α, Ποτισμένο Α, Παραδοσιακό), σε τρεις έως και την πρώτη (Απότιστο Β και Γ, Ποτισμένο Β) και σε δυο μέχρι και το διάλυμα οίνου 40% (Ποτισμένο Γ, Αη Γιώργης).

Ο εστέρας ethyl 2 methyl butyrate σε πέντε οίνους εμφανίστηκε μέχρι και τη δεύτερη αραίωση (Απότιστο Α και Γ, Ποτισμένο Α, Β και Γ), και στους υπόλοιπους έως και την πρώτη.

Το αρωματικό ethyl isovalerate ανιχνεύεται σε όλους τους οίνους μέχρι και την δεύτερη αραίωση.

Η ουσία isoamyl acetate εκτός από τρεις ετικέτες (Απότιστο Α και Γ, Παραδοσιακό) που ανιχνεύεται και στις δυο αραιώσεις, σε όλες τις υπόλοιπες εμφανίζεται μέχρι και την πρώτη αραίωση.

Ο εστέρας ethyl hexanoate σε δυο οίνους ανιχνεύθηκε μέχρι και τη δεύτερη αραίωση (Απότιστο Γ, Ποτισμένο Γ), σε ένα μέχρι και το διάλυμα οίνου 40% (Ποτισμένο Α), και στους υπολοίπους μέχρι και την πρώτη.

Το αρωματικό hexyl acetate εκτός από το Απότιστο Β όπου ανιχνεύθηκε μέχρι και το διάλυμα οίνου 40%, δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα άλλο δείγμα.

Η ουσία ethyl caprylate εκτός από το Απότιστο Α όπου δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα δείγμα, εμφανίστηκε μέχρι και το διάλυμα οίνου 40% σε όλες τις υπόλοιπες ετικέτες.

Ο εστέρας 2 phenyl ethyl acetate δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα δείγμα.

Το αρωματικό ethyl decanoate εκτός από το Παραδοσιακό όπου εμφανίστηκε μέχρι και την πρώτη αραίωση, σε όλους τους άλλους οίνους ανιχνεύθηκε έως το διάλυμα οίνου 40%.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10^ο ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

10.1 Ξινόμαυρο

Στο ξινόμαυρο τα αρωματικά που επικράτησαν μέχρι και την τελευταία αραίωση ήταν τα ethyl isobutyrate, ethyl butyrate, ethyl 2 methyl butyrate, ethyl isovalerate, isoamyl acetate, ethyl hexanoate. Αν εξαιρέσουμε το isoamyl acetate το οποίο έχει το άρωμα μπανάνας, τα άλλα, τα οποία υπερισχύουν, μας δίνουν ένα φρουτώδες επίσης αρωματικό προφίλ που παραπέμπει ωστόσο σε κόκκινα φρούτα όπως κεράσι, φράουλα, μήλο και άλλα. Έτσι, δικαιολογείται και το αρωματικό 'μπουκέτο' που έχουν πολλές ετικέτες ξινόμαυρου. Ως προς τους οίνους πιο αρωματικοί βρέθηκαν οι Δεξαμενοί 12(3) 2009 και ο Διάπορος 2009, ενώ ως λιγότερο αρωματικός οι Ακακίες 2006. Αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί και από τον τρόπο οινοποίησης κάθε ετικέτας. Οι Ακακίες είναι ροζέ οίνος σε αντίθεση με τους υπολοίπους που είναι ερυθροί.

10.2 Μαυροτράγανο

Στο μαυροτράγανο οι αρωματικές ουσίες που ανιχνεύθηκαν ως επί το πλείστον σε όλους σχεδόν τους οίνους ήταν οι ethyl isobutyrate, ethyl 2 methyl butyrate, και ethyl isovalerate. Οι εστέρες αυτοί έχουν αρώματα κόκκινων φρούτων όπως μήλου, φράουλας, κεράσι και άλλων και έτσι δικαιολογείται σε ένα μεγάλο μέρος και το αρωματικό προφίλ πολλών οίνων μαυροτράγανου. Ο πιο αρωματικός οίνος βρέθηκε να είναι το Απότιστο Α. Εδώ αντί για την οινοποίηση έχουμε διαφορετικές καλλιεργητικές τεχνικές. Έχει επίσης αποδειχθεί ότι σε απότιστους αμπελώνες έχουμε μικρότερη παραγωγή αλλά πολύ καλύτερη ποιότητα σε σχέση με τους ποτισμένους που έχουν και μεγαλύτερη παραγωγή. Η σχέση ποιότητας-παραγωγής είναι δυσανάλογη.

10.3 Τα αρωματικά και στις δυο ποικιλίες

Αξίζει να σημειωθεί ότι και στις δυο ποικιλίες κάποια αρωματικά που επικράτησαν έως και τις τελευταίες αραιώσεις είναι κοινά. Πρόκειται για τα ethyl isobutyrate, ethyl 2 methyl butyrate, και ethyl isovalerate. Άρα μπορούμε να συμπαιράνουμε ότι αυτές οι ουσίες έχουν πολύ μικρό κατώφλι αντίληψης στον οίνο και μπορούν και επηρεάζουν το αρωματικό προφίλ του κάθε οίνου σε μεγάλο βαθμό.

IV. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Acree, T. E., Barnard, J., & Cunningham, D. G. (1984). A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents. *Food Chemistry*, 14, 273-286.
- Aznar, M., Lopez, 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. 2924-2929.
- Baptista L., Clemente da Silva E., Arbilla G.(2008). Theoretical investigation of the gas phase oxidation mechanism of dimethyl sulfoxide by OH radical. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. Vol 851, p 1-14.
- Barylko-Pikielna, N. (1975). *Zarys analizy sensorycznej zywnosci*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, pp. 241-295.
- Begnaud, F., Starkenmann, C., Waal, M., & Chaintreau, A. (2006). Chiral multidimensional gas chromatography (MDGC) and chiral GC/Olfactometry with a double-cool-strand interface: Application to Malodors. *Chemistry and Biodiversity*, 3, 150-160.
- Benn, S. M., & Peppard, T. L. (1996). Characterization of tequila flavor by instrumental and sensory analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 557-566.
- Bernet, C., Dirninger, N., Claudel, P., Etievant, P., & Schaeffer, A. (2002). Application of finger span cross modality matching method (FSCM) by naive assessors for olfactometric discrimination of Gewurztraminer wines. *Lebensmittel- Wissenschaft und- Technologie*, 35, 244-253.
- Bonino, M., Schellino, R., Rizzi, C., Aigotti, R., Delfini, C., & Baiocchi, C. (2003). Aroma compounds of an Italian wine (Ruche) by HS-SPME analysis coupled with GC-TTMS. *Food Chemistry*, 80, 125-133.
- Bouchilloux, P., Darriet, P., Henry, R., Lavigne-Cruege, V., & Dubourdieu, D. (1998). Identification of volatile and powerful odorous thiols in Bordeaux red wine varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 3095-3099.
- Breeden D.C., Juvik J.A. (1992) An extraction method for the determination of dimethyl sulfide in cooked corn. *Journal of food composition and analysis*. Vol 5, p 134-138.
- Buettner, A. (2004). Investigation of potent odorants and afterodor development in two Chardonnay wines using the buccal odor screening system (BOSS). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 52, 2339-2346.

- Buettner, A., & Welle, P. (2004). Intra-oral detection of potent odorants using a modified stir-bar sorptive extraction system in combination with HRGC-O, known as the buccal odour screening system (BOSS). *Flavour Fragrance Journal*, 19,505-514.
- Callemien, D., Dasnoy, S., & Collin, S. (2006). Identification of a stalebeer-like odorant in extracts of naturally aged beer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 1409~1413.
- Campo, .E., Ferreira, V., Escudero, A., & Cacho, J. (2005). Prediction of the wine sensory properties related to grape variety from dynamicheadspace gas chromatography-olfactometry data. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 5682-5690.
- Clarke Ron. J., Bakker J. (2004). *Wine flavour chemistry*. Blackwell Publishing Ltd. Oxford. United Kingdom.
- Cullere, L., Escudero, A., Cacho, J., & Ferreira, V. (2004). Gas chromatography olfactometry and chemical quantitative study of the aroma of six premium quality Spanish aged red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 52, 1653-1660.
- Cutzach, T., Chatonnet, P., Henry, R., & Dubordieu, D. (1997). Identification of volatile compounds with a "Toasty" aroma in heated oak used in barrelmaking. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 2217-2224.
- Darriet, P., Pons, M., Henry, R., Dumont, O., Findeling, V., Cartolaro, P., et al. (2002). Impact odorants contributing to the fungus type aroma from grape berries contaminated by powdery mildew (*Uncinula necator*); incidence of enzymatic activities of the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 3277-3282.
- Darriet, P., Pons, M., Lamy, S., & Dubordieu, D. (2000). Identification and quantification of geosmine, an earthy odorant contaminating wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 4835-4838.
- De Mora S. J., Eschenbruch R., Knowles S. J., Spedding D. J. (1986). The formation of dimethyl sulphide during fermentation using a wine yeast. *Food Microbiology*. Vol.3, p 27-32.
- De Mora, S. J.; Knowles, S. J.; Eschenbruch, R.; Torrey, W. J. (1987). Dimethyl sulphide in some Australian red wines. *Vitis*, Vol 26, p 79-84.
- Debonneville, C., Orsier, B., Flament, T., & Chaintreau, A. (2002). Improved hardware and software for quick gas chromatographyolfactometry using CHARM and GC-"SNIF" analysis. *Analytical Chemistry*, 74, 2345-2351.

- Deibler, K. D., Acree, T. E., & Lavin, E. H. (1999). Solid phase microextraction application in gas chromatography/olfactometry dilution analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 1616-1618.
- Deibler, K. D., Llesca, F. M., Lavin, E. H., & Acree, T. E. (2004). Calibration of gas chromatography inlet splitting for gas chromatography olfactometry dilution analysis. *Flavour Fragrance Journal*, 19, 518-521.
- Delahunty, C. M., Eyres, G., & Dufour, J.-P. (2006). Gas chromatography olfactometry. *Journal of Separation Science*, 29, 2107-2125.
- Delfini, C., Cocito, C., Bonino, M., Schellino, R., Gaia, P., & Baiocchi, C. (2001). Definitive evidence for the actual contribution of yeast in the transformation of neutral precursors of grape aromas. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 5397-5408.
- Ebeler, S., Terrien, M. B., & Butzke, C. E. (2000). Analysis of brandy aroma by solid phase microextraction and liquid-liquid extraction. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 625-630.
- Escudero, A., Cacho, J., & Ferreira, V. (2000). Isolation and identification of odorants generated in wine during its oxidation: A gas chromatography-olfactometric study. *Eur. Food Res. Techno.*
- Escudero, A., & Etievant, P. (1999). Effect of antioxidants on the flavour characteristics and the gas chromatography/olfactometry profiles of champagne extracts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 3303-3308.
- Escudero, A., Gogorza, B., Melus, M. A., Ortin, N., Cacho, J., & Ferreira, V. (2004). Characterization of the aroma of a wine from Maccabeo. Key role played by compounds with low odor activity values. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 3516-3524.
- Etievant, P. X., Callement, G., Langlois, D., Issanchou, S., & Coquibus, N. (1999). Odor intensity evaluation in gas chromatography-olfactometry by finger span method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 1673-1680.
- Fan, W., & Qian, M. C. (2005). Headspace solid phase microextraction and gas chromatography-olfactometry dilution analysis of young and aged Chinese "Yanghe Daqu" liquors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 7931-7938.
- Fan, W., & Qian, M. C. (2006a). Characterization of aroma compounds of Chinese "Wuliangye" and "Jiannanchun" liquors by aroma extract dilution analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 2695-2704.

- Fan, W., & Qian, M. C. (2006b). Identification of aroma compounds in Chinese "Yanghe Daqu" liquor by normal phase chromatography fractionation followed by gas chromatography/olfactometry. *Flavour Fragrance Journal*, 21, 333-342.
- Fang, Y., & Qian, M. (2005). Aroma compounds in Oregon Pinot Noir wine determined by aroma extract dilution analysis (AEDA). *Flavour Fragrance Journal*, 20, 22-29.
- Fang Yu, Qian M. C., (2005). Sensitive quantification of sulfur compounds in wine by headspace solid-phase microextraction technique. *Journal of Chromatography A*. Vol 1080, p177-185.
- Fedrizzi B., Magno P., Badocco D., Nicolini G., Versini G., (2007). Aging effects and grape variety dependence on the content of sulfur volatiles in wine. *J. Agric. Food Chem.* Vol. 55, p 10880-10887.
- Ferrari, G., Lablanquie, O., Cantagrel, R., Ledauphin, J., Payot, T, Fournier, N., et al. (2004). Determination of key odorant compounds in freshly distilled cognac using GC-O, GC-MS, and sensory evaluation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 5670-5676.
- Ferreira, A. C. S., Hogg, T, & Guedes de Pinho, P. (2003). Identification of key odorants related to the typical aroma of oxidation-spoiled white wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 1377-1381.
- Ferreira A.C.S., Rodrigues P., Hogg T., De Pinho P.G. (2003) Influence of Some Technological Parameters on the Formation of Dimethyl Sulfide, 2 Mercaptoethanol, Methionol, and Dimethyl Sulfone in Port Wines. *J Agric. Food Chem.* Vol 51, p727-732
- Ferreira, V., Aznar, M., Lopez, R., & Cacho, J. (2001). Quantitative gas chromatography-olfactometry carried out at different dilutions of an extract. Key differences in the odor profiles of four high-quality Spanish aged red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 4818-4824.
- Ferreira, V., Hernandez-Orte, P., Escudero, A., Lopez, R., & Cacho, J. (1999). Semipreparative reversed-phase liquid chromatographic fractionation of aroma extracts from wine and other alcoholic beverages. *Journal of Chromatography A*, 864, 77-88.
- Ferreira, V., Lopez, R., Escudero, A., & Cacho, J. F. (1998). The aroma of Grenache red wine: Hierarchy and nature of its main odorants. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 77, 259-267.
- Ferreira, V., Ortin, N., Escudero, A .. Lopez, R., & Cacho, J. (2002). Chemical characterization of the aroma of Grenache rose wines: Aroma extract dilution

- analysis, quantitative determination, and sensory reconstitution studies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 4048-4054.
- Ferreira, V., Petka, J., & Aznar, M. (2002). Aroma extract dilution analysis. Precision and optimal experimental design. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 1508-1514.
- Flamini, R., (2008) *Hyphenated Techniques in Grape and Wine Chemistry*. John Wiley & Sons, Chichester, England.
- Fretz, C, Kanel, S., Luisier, J.-L., & Amado, R. (2005). Analysis of volatile components of Petite Arvine wine. *European Food Research and Technology*, 221, 504-510.
- Fu, S.-G., Yoon, Y., & Bazemore, R. (2002). Aroma-active components in fermented bamboo shoots. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 549-554
- Fur, Y, Mercurio, V., Moio, L., Blanquet, J., & Meunier, J. M. (2003). A new approach to examine the relationships between sensory and gas chromatography-olfactometry data using generalized procrustes analysis applied to six French Chardonnay wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 51, 443-452.
- Garruti, D. S., Franco, M. R. B., Silva, M. A. A. P., Janzanti, N. S., & Alves, G. L (2006). Assessment of aroma impact compounds in a cashew apple-based alcoholic beverage by GC-MS and GC-olfactometry. *LWT*, 39, 372-377.
- Gijs, L., Chevance, F., Jerkovic, V., & CoBin, S. (2002). How low pH can intensify β -damascenone and dimethyl trisulfide production through beer aging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 5612-5616.
- Goj, T (1998). Zanieczyszczenia chemiczne wystepujace w spirytusach. *PFIOW*, 4, 18-21.
- Grainger Keith, (2009). *Wine quality: tasting and selection*. John Wiley & Sons Ltd. Chichester. United Kingdom.
- Grosch, W. (2001). Evaluation of the key odorants of foods by dilution experiments, aroma models and omission. *Chemical Senses*, 26, 533-545.
- Guerche, S., Dauphin, B., Pons, M., Blancard, D., & Darriet, P. (2006). Characterization of some mushroom and earthy off-odors microbially induced by the development of rot on grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 9193-9200.
- Gurbuz, O., Rouseff, J. M., & Rouseff, R. L. (2006). Comparison of aroma volatiles in commercial Merlot and Cabernet Sauvignon wines using gas

- chromatography-olfactometry and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 3990-3996.
- Guth, H. (1997). Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 3027-3032.
- Guyot-Declerck, C., Francois, N., Ritter, C., Govaerts, B., & Collin, S. (2005). Influence of pH and ageing on beer organoleptic properties. A sensory analysis based on AEDA data. *Food Quality and Preference*, 16, 157-162.
- Hanaoka, K., Sieffermann, J.-M., & Giampaoli, P. (2000). Effects of the sniffing port air makeup in gas chromatography-olfactometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 2368-2371.
- Hochereau, C., & Bruchet, A. (2004). Design and application of a GCSNIFF/MS system for solving taste and odour episodes in drinking water. *Water Science and Technology*, 49, 81-87.
- Jackson Ron S., (2000). *Wine science: principles, practice, perception*. Elsevier Academic Press. San Diego, California.
- Jackson Ron S., (2002). *Wine tasting: a professional handbook*. Elsevier Academic Press. San Diego, California.
- Jackson Ron S., (2008). *Wine science principles and applications*. Elsevier Academic Press. San Diego, California.
- Janusz, A., Capone, D. L., Puglisi, C. J., Perkins, M. V., Elsey, G. M., & Sefton, M. A. (2003). (E)-I-(2,3,6-Trimethylphenyl)buta-1,3-diene: A potent grape derived odorant in wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 7759-7763.
- Kishimoto, T., Wanikawa, A., Kono, K., & Shibata, K. (2006). Comparison of the odor-active compounds in unhopped beer and beers hopped with different hop varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 8855-8861.
- Komes, D., Ulrich, D., & Lovric, T. (2006). Characterization of odoractive compounds in Croatian Rhine Riesling wine, subregion Zagorje. *European Food Research and Technology*, 222, 1-7.
- Kotseridis, Y., Razungles, A., Bertrand, A., & Baumes, R. (2000). Differentiation of the aromas of Merlot and Cabernet Sauvignon wines using sensory and instrumental analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 5383-5388.
- Lablanquie, O., Snackers, G., Cantagrel, R., & Ferrari, G. (2002). Characterization of young cognac spirit aromatic quality. *Analytica Chimica Acta*, 458, 191-196.

- Lambert-Gocs M. (1993). *Τα ελληνικά κρασιά. Οδοιπορικό στη χώρα του Διόνυσου*. Τρίαινα εκδοτική. Αθήνα.
- Lee, S.-J., & Noble, A. C. (2003). Characterization of odor-active compounds in Californian Chardonnay Wines using GC-olfactometry and GC-mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 8036-8044.
- Lermusieau, G., Bulens, M., & Coli in, S. (2001). Use of GC-olfactometry to identify the hop aromatic compounds in beer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 3867-3874.
- Lermusieau, G., & Collin, S. (2003). Volatile sulfur compounds in hops and residual concentrations in beer - A review. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, 61, 109-113.
- Lopez, E. F., & Gomez, E. F. (2000). Comparison of solvents for determination of monoterpenes in wine using liquid-liquid extraction. *Chromatogr.*, 52, 798-802.
- Lopez, R., Ferreira, V., Hernandez, P., & Cacho, J. F. (1999). Identification of impact odorants of young red wines made with Merlot, Cabernet Sauvignon and Grenache grape varieties: A comparative study. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79, 1461-1467.
- Lopez R., Lapena A.C., Juan Cacho J., Ferreira V. (2007) Quantitative determination of wine highly volatile sulfur compounds by using automated headspace solid phase microextraction and gas chromatography-pulsed flame photometric detection critical study and optimization of a new procedure. *Journal of Chromatography A*. Vol 1143, p 8-15
- Lopez, R., Ortin, N., Perez-Trujillo, J. P., Cacho, J., & Ferreira, V. (2003). Impact odorants of different young white wines from the Canary Islands. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 3419-3425.
- Lorrain, B., Ballester, J., Thomas-Danguin, T., Blanquet, J., Meunier, J. M., & Fur, Y. (2006). Selection of potential impact odorants and sensory validation of their importance in typical chardonnay wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 3973-3981.
- Loscosa N., Segurel M, Dagan L., Sommerere N, Marline T., Baumes R.(2008) Identification of S-methylmethionine in Petit Manseng grapes as dimethyl sulphide precursor in wine. *Analytica chimica acta*. Vol 621, p 24-29.
- Marais J., (1979) Effect of storage time and temperature on the formation of dimethyl sulphide and on white wine quality. *Vitis* .Vol 18, p254-260
- Mariaca, R., & Bosset, J. O. (1997). Instrumental analysis of volatile (flavour) compounds in milk and dairy products. *Lait*, 77, 13-40.

- Marin, A. B., Acree, T. E., & Barnard, J. (1988). Variation in odor detection thresholds determined by charm analysis. *Chemical Senses*, 13,435-444.
- Marti, M. P., Mestres, M., Sala, C., Busto, O., & Guasch, J. (2003). Solidphase microextraction and gas chromatography olfactometry analysis of successively diluted samples. A new approach of the aroma extract dilution analysis applied to the characterization of wine aroma. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 7861-7865.
- Mestres M., Busto O., Guasch J.,(1997). Chromatographic analysis of volatile sulphur compounds in wines using the static headspace technique with flame photometric detection. *Journal of chromatography A*. Vol 773, p261-269.
- Mestres M., Busto O., Guasch J. (1998) Headspace solid-phase micro extraction analysis of volatile sulphides and disulphides in wine aroma. *Journal of Chromatography A*. Vol 808, p211-218.
- Mestres M., Busto O., Guasch J.(2000) Analysis of organic sulfur compounds in wine aroma *Journal Of chromatography A*. Vol 881, p 569-581.
- Mestres M., Marti M.P., Busto O., Guasch J. (1999) Simultaneous analysis of thiols, sulphides and disulphides in wine aroma by headspace solid-phase micro extraction-gas chromatography. *Journal of Chromatography A*. Vol 849, p293-297
- Moreira N., Mendes P., Pereira O., Guedes de Pinho P., Hogg T., Vasconcelos I., (2002). Volatile sulphur compounds in wine relate to yeast metabolism and nitrogen composition of grape must. *Analytica Chimica Acta*. Vol.458, p 157 167.
- Moreno-Arribas M.v., Polo M.C. (2009) *Wine Chemistry and Biochemistry*. Springer Science+Business Media, LLC, New York, USA
- Nonato, E. A., Carazza, F., Silva, F. C., Carvalho, C. R., & Cardeal, Z. L. (2001). A heads pace solid-phase microextraction method for the determination of some secondary compounds of Brazilian sugar cane spirits by gas chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 3533-3539.
- Nykanen L., Suomalainen H. (1983) *Aroma of beer, wine and distilled alcoholic beverages*. Academie- Verlag, Berlin.
- Ong, P. K. C, & Acree, T. E. (1999). Similarities in the aroma chemistry of Gewurztraminer variety wines and Lychee (*Litchi chinesis* Sonn.) Fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 665-670.
- Petka, J., Ferreira, V., & Cacho, J. (2005). Posterior evaluation of odour intensity in gas chromatography-olfactometry: Comparison of methods for calculation of

- panel intensity and their consequences. *Flavour Fragrance Journal*, 20, 278-287.
- Petka, J., Ferreira, V., Gonzales-Vinas, M. A., & Cacho, J. (2006). Sensory and chemical characterization of the aroma of a White wine made with Devin grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 909-915.
- Plutowska, B., & Wardencki, W. (2007). Aromagrams - Aromatic profiles in the appreciation of food quality. *Food Chemistry*, 101, 845-872.
- Pollien, P., Fay, L., Baumgartner, M., & Chaintreau, A. (1999). First attempt of odorant quantitation using gas chromatography-olfactometry. *Analytical Chemistry*, 71, 5391-5397.
- Pollien, P., Ott, A., Montigon, F., Baumgartner, M., Munoz-Box, R., & Chaintreau, A. (1997). Hyphenated headspace-gas chromatography- sniffing technique: Screening of impact odorants and quantitative aromagram comparisons. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 2630-2637.
- Pripis-Nicolau L., de Revel G., Bertrand A., Lonvaud-Funel A. (2004) Methionine catabolism and production of volatile sulphur compounds by *Oenococcus oeni*. *Journal of Applied Microbiology*. Vol 96, p 1176-1184
- Priser, C, Etievant, P. X., Nicklaus, S., & Brun, O. (1997). Representative Champagne wine extracts for gas chromatography olfactometry analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 45, 3511-3514.
- Ribereau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D. (2006). *Handbook of enology, Volume 2 . The chemistry of wine stabilization and treatment*. John Wiley & Sons Ltd. Chichester. United Kingdom.
- Rossiter, K. J. (1996). Structure-odor relationships. *Chemical Reviews*, 96, 3201-3240.
- Rowe, D.J. (2005) *Chemistry and Technology of Flavors and Fragrances*. Blackwell Publishing, Oxford, UK.
- Ruth, S. M. (2001). Methods for gas chromatography-olfactometry: A review. *Biomolecular Engineering*, 17, 121-128.
- Schneider, R., Baumes, R., Bayonove, C., & Razungles, A. (1998). Volatile compounds involved in the aroma of sweet fortified wines (Vins Doux Naturels) from Grenache Noir. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 3230-3237.
- Schneider, R., Rzaungles, A., Augier, C., & Baumes, R. (2001). Monoterpenic and norisoprenoic glycoconjugates of *Vitis vinifera* L. cv. Melon B. as precursors of odorants in Muscadet wines. *Journal of Chromatography A*, 936, 145-157.

- Segurel M.A., Razungles A.J., Riou Ch., Salees M., Baumes R.L., (2004). Contribution of dimethyl sulfide to the aroma of Syrah and Grenache noir wines and estimation of its potential in grapes of these varieties. *J. Agric. Food Chem.* Vol. 52, p 7084-7093.
- Segurel M., Razungles A., Riou C., Trigueiro M.G.L., Baumes R.(2005) Ability of Possible DMS Precursors To Release DMS during Wine Aging and in the Conditions of Heat-Alkaline Treatment. *J Agric. Food Chem* Vol 53, p 2637-2645
- Selli, S., Cabaroglu, T., Canbas, A., Erten, H., Nurgel, C., Lepoutre, J. P., et al. (2004). Volatile composition of red wine from cv. Kalecik Karasu grown in central Anatolia. *Food Chemistry*, 85, 207-213.
- Serot, T., Prost, C, Visan, L., & Burcea, M. (2001). Identification of the main odor active compounds in musts from French and Romanian hybrids by three olfactometric methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 1909-1914.
- Sides, A., Robards, K., & Helliwell, S. (2000). Developments in extraction techniques and their application to analysis of volatiles in foods. *Trends in Analytical Chemistry*, 19, 322-329.
- Simpson, R. F., Capone, D., & Senon, M. A. (2004). Isolation and Identification of 2-ethoxy-3, 5-dimethylpyrazine, a Potent Musty Compound from Wine Corks. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 5425-5430.
- Soares da Costa, M., Goncalves, C, Ferreira, A., Ibsen, C, Guedes de Pincho, P., & Silva Ferreira, A. C (2004). Further insights into the role of Methional and Pbenylacetaldehyde in Lager Beer Flavor stability. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 7911-7917.
- Souza, M. D. CA., Vasquez, P., Mastro, N. L., Acree, T. E., & Lavin, E. H. (2006). Characterization of Cachaca and Rum Aroma. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 485-488.
- Spedding D.J., Eschenbruch R., Purdie A. (1980) The distribution of dimethyl sulfide in some New Zealand wines. *Vitis*. Vol 19, p241-245
- Spedding, D.J.; Raut, P. (1982) The influence of dimethyl sulphide and carbon disulphide in the bouquet of wines. *Vitis*. Vol 21, p240-246.
- Swan, H. B., (2000) Determination of Existing and Potential Dimethyl Sulphide in Red Wines by Gas Chromatography Atomic Emission Spectroscopy. *Journal of food composition and analysis*. Vol 13, p207-217.

Vermaulen, C, Guyot-Declerck, C, & Collin, S. (2003). Combinatorial synthesis and sensorial properties of Mercapto primary alcohols and analogues. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 3623-3628.

Wanikawa, A., Hosoi, K., Kato, T, & Nakagawa, K. (2002). Identification of green note compounds in malt whisky using multidimensional gas chromatography. *Flavour Fragrance Journal*, 17, 207-211.

Αλεξάνδρου Ν.Ε., Βάρβογλη Α.Γ., (1986). *Οργανική Χημεία*. Εκδόσεις Ζητη. Θεσσαλονίκη. Ελλάδα.

Γεωργίου Δημήτρης, (2007). *Μελέτη αρωματικού χαρακτήρα οίνων Ξινόμαυρου Νάουσας, μεταπτυχιακή ερευνητική μελέτη*. Αθήνα. Ελλάδα.

Κουράκου-Δραγώνα, Σ. (1998). *Θέματα Οινολογίας*. Τροχαλία-Γ.Τρουφάκος & ΣΙΑ Ε.Ε. Αθήνα.

Σπινθηροπούλου Χ. (2000). *Οινοποιήσιμες Ποικιλίες του Ελληνικού Αμπελώνα*. Olive Press. Αθήνα.

Σταυρακάκης Μ. (2004). *Ειδική αμπελουργία ΙΙΙ Θέματα Αμπελογραφίας*. Πανεπιστημιακές παραδόσεις. Αθήνα.

Σταυρακάκης Μ. (2011). *Αμπελογραφία*. Εκδόσεις Τροπή. Αθήνα. Ελλάδα.

Τσακίρης Α. (2003). *Ελληνική οινογνωσία*. Εκδόσεις Ψύχαλου. Αθήνα

www.amyntaio.gr

<http://www.athinorama.gr/umami/umamipedia>

<http://www.domainegavalas.gr/>

http://en.wikipedia.org/wiki/Dimethyl_sulfide

<http://www.gerovassiliou.gr/>

www.kathimerini.gr

<http://krasiagr.blogspot.com>

www.reporter.gr

<http://sigalas-wine.com/>

<http://www.voldrinks.gr/>

www.wineroads.gr