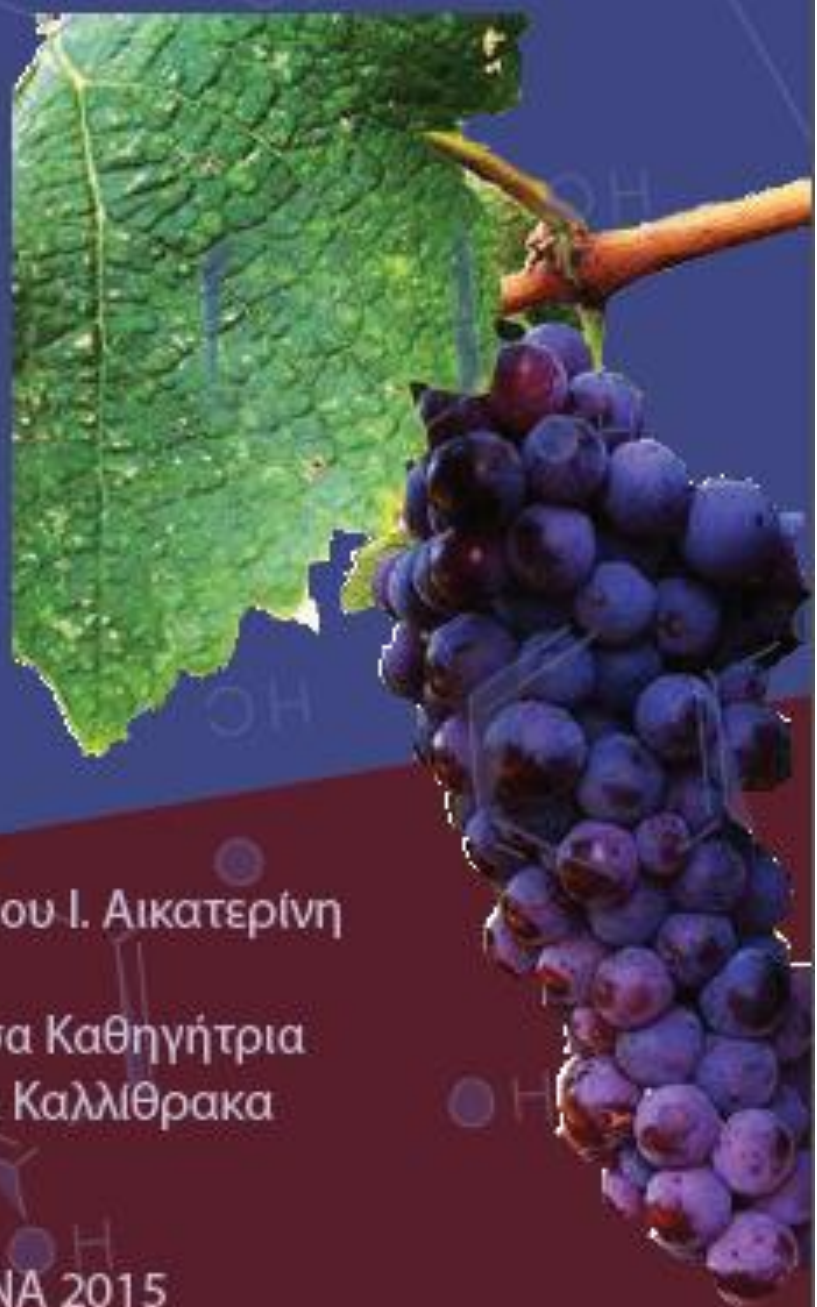


ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΔΠΜΣ ΑΜΠΕΛΟΥΡΓΙΑ – ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΕΣΟΥ ΒΑΘΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΤΑΝΙΝΩΝ
ΣΕ ΦΛΟΙΟΥΣ ΚΑΙ ΓΙΓΑΡΤΑ ΤΗΣ ΠΟΙΚΙΛΙΑΣ ΑΓΙΩΡΓΙΤΙΚΟ
ΑΠΟ ΤΕΣΣΕΡΙΣ ΥΠΟΖΩΝΕΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΝΕΜΕΑΣ
ΓΙΑ ΤΑ ΕΤΗ 2012-2013-2014



Κανελλοπούλου Ι. Αικατερίνη

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια
Σταματίνα Καλλιθρακα

ΑΘΗΝΑ 2015

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΔΠΜΣ ΑΜΠΕΛΟΥΡΓΙΑ – ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΕΣΟΥ ΒΑΘΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΤΑΝΙΝΩΝ
ΣΕ ΦΛΟΙΟΥΣ ΚΑΙ ΓΙΓΑΡΤΑ ΤΗΣ ΠΟΙΚΙΛΙΑΣ ΑΓΙΩΡΓΙΤΙΚΟ
ΑΠΟ ΤΕΣΣΕΡΙΣ ΥΠΟΖΩΝΕΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΝΕΜΕΑΣ
ΓΙΑ ΤΑ ΕΤΗ 2012-2013-2014**

Κανελλοπούλου Ι. Αικατερίνη

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Σταματίνα Καλλίθρακα

ΑΘΗΝΑ 2015

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΕΣΟΥ ΒΑΘΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΤΑΝΙΝΩΝ
ΣΕ ΦΛΟΙΟΥΣ ΚΑΙ ΓΙΓΑΡΤΑ ΤΗΣ ΠΟΙΚΙΛΙΑΣ ΑΓΙΩΡΓΙΤΙΚΟ
ΑΠΟ ΤΕΣΣΕΡΙΣ ΥΠΟΖΩΝΕΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΝΕΜΕΑΣ
ΓΙΑ ΤΑ ΕΤΗ 2012-2013-2014**

Κανελλοπούλου Ι. Αικατερίνη

Εξεταστική Επιτροπή

Καλλίθρακα Στ., Επίκουρος Καθηγήτρια, Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής του Ανθρώπου
Ευαγγελίου Β., Επίκουρος Καθηγήτρια, Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής του Ανθρώπου
Μπινιάρη Αικ., Επίκουρος Καθηγήτρια, Τμήμα Επιστήμης Φυτικής Παραγωγής

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Οινολογίας του τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Αμπελουργία - Οινολογία», κάτω από την επίβλεψη της επίκουρου καθηγήτριας του τμήματος δρ. Καλλίθρακα Σταματίνας, την οποία και θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος για την εμπιστοσύνη, την υπομονή και την ανοχή που μου έδειξε, αλλά και για το φιλικό κλίμα που δημιούργησε βοηθώντας στην αποτελεσματικότερη διεξαγωγή της μελέτης.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στην κ. Προξενιά Νίκη, για την πολύτιμη βοήθεια της και την υποστήριξη της, χωρίς την οποία η ολοκλήρωση αυτής της διατριβής θα ήταν πάρα πολύ δύσκολη. Οποιαδήποτε στιγμή χρειάστηκα τη βοήθεια και τις γνώσεις της ήταν εκεί και μου τις προσέφερε χωρίς δεύτερη σκέψη.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ χρωστώ στον επίκουρο καθηγητή του τμήματος κ. Κοτσερίδη Γεώργιο, για τις γνώσεις που μου παρείχε κατά τη διάρκεια του προγράμματος καθώς συνέβαλλε στην διαμόρφωση του οινολογικού μου χαρακτήρα.

Καθώς επίσης και όλους τους καθηγητές που συμμετείχαν στο πρόγραμμα, για την αδιάκοπη προσπάθεια μετάδοσης της γνώσης, που είναι τόσο σημαντική για την ολοκλήρωση της επιστημονικής σκέψης.

Ευχαριστώ επίσης την κ. Μπινιάρη Αικατερίνη και ως μέλος της επιτροπής, αλλά και ως άνθρωπο για τη στήριξη που μου προσέφερε με τον τρόπο της.

Τέλος, ευχαριστώ όλους όσους ενεπλάκησαν στην καθημερινότητά μου κατά τη διάρκεια του προγράμματος, καθηγητές, προσωπικό, συμφοιτητές και λοιπούς, αλλά και φίλους που απέκτησα και με στήριξαν με τον τρόπο τους καθ' όλη την πορεία των σπουδών μου

Κανελλοπούλου Ι. Αικατερίνη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή μελετήθηκαν τα δομικά χαρακτηριστικά των τανινών σε φλοιούς και γίγαρτα της ποικιλίας Αγιωργίτικο, από τέσσερις υποζώνες της περιοχής Νεμέας, για τα έτη 2012, 2013, 2014. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν δείγματα από δεκατρείς αμπελώνες των τεσσάρων υποζωνών της Νεμέας, Ασπρόκαμπος, Κούτσι, Αρχαία Νεμέα και Κάμπος.

Η προσοχή εστιάστηκε στον βαθμό πολυμερισμού των τανινών (mDP), στο ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ (%G) και στο ποσοστό προδελφινιδών (%P) τόσο των πολυμερών όσο και των oligομερών, για τους φλοιούς και τα γίγαρτα, τα οποία είναι υπεύθυνα για την στυφή και πικρή γεύση και άλλα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Εφαρμόστηκε απομόνωση των προανθοκυανιδινών και προσδιορισμός τους με όξινη κατάλυση, παρουσία φλωρογλουσινόλης και βοήθεια της υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το υψόμετρο και τα οινολογικά χαρακτηριστικά των γλευκών της κάθε υποζώνης είχαν διαφορετική συσχέτιση με την δομή των τανινών των φλοιών και των γιγάρτων. Για παράδειγμα στους φλοιούς παρατηρήθηκε η τάση να μειώνεται το μέγεθος των τανινών με το υψόμετρο ενώ στα γίγαρτα το αντίθετο. Όσον αφορά τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της ποικιλίας, παρατηρήθηκε ότι οι τανίνες των φλοιών χαρακτηρίζονται από μικρότερες τιμές mDP συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες τιμές άλλων ποικιλιών.

Λέξεις κλειδιά : Αγιωργίτικο, Νεμέα, ερυθρός οίνος, βαθμός πολυμερισμού, τανίνες, HPLC

**STUDY OF MEAN DEGREE OF POLYMERIZATION IN SKINS
AND SEEDS OF AGIORGITIKO GRAPES FROM FOUR
REGIONS OF NEMEA FOR THE YEARS 2012-2013-2014**

ABSTRACT

This study was focused on the structural characteristics of tannins in skins and seeds of Agiorgitiko, from four subregions of Nemea, for the years 2012, 2013, 2014. In more detail, samples from thirteen vineyards were selected and further analyzed: Asprokambos, Koutsi, Ancient Nemea and Campos. The following analyses took place: mean degree of polymerization of tannins (mDP), percentage of galloylation (% G) and percentage of prodelphinidins (% P) for polymeric and oligomeric extracts of skins and seeds. Proanthocyanidin were characterized using acid catalysis in the presence of excess phloroglucinol and analysed by reverse phase HPLC – UV .

The results showed that the altitude and enological parameters of grapes for each subregion had a different effect on the structural characteristics of tannins of skins and seeds. In skins the size of tannins tend to decrease with the altitude but for the seeds the opposite was observed. Concerning the particular varietal characteristics it was observed that the mDP values of skin tannins were lower compared with the corresponding values of other varieties.

Keywords: Agiorgitiko, Nemea, red wine, mean degree of polymerization, tannins, HPLC

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΤΑ ΜΕΡΗ ΤΗΣ ΡΑΓΑΣ.....	5
1.1 Τα μέρη της ράγας και οι φάσεις ανάπτυξης.....	5
1.2 Φάσεις ανάπτυξης της ράγας.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΤΑ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	8
2.1 Βιοσύνθεση φαινολικών συστατικών στην ράγα	8
2.2 Τα φαινολικά συστατικά και η δομή τους.....	13
2.2.1 Φαινολικά οξέα (Μη φλαβονοειδή)	14
2.2.2 Φλαβονοειδή φαινολικά συστατικά	14
2.2.3 Φλαβόνες.....	16
2.2.4 Φλαβανόλες.....	16
2.2.5 Ανθοκυάνες	17
2.2.6 Προανθοκυανιδίνες	19
2.2.6.1 Δράση συμπυκνωμένων τανινών.....	20
2.2.6.2 Διαφορές σύστασης σε γίγαρτα και φλοιούς.....	21
2.2.6.3 Σχέση οργανοληπτικών παραμέτρων και mDP, %G.....	22
2.2.6.4 Τανίνες, πολυμερισμός και παλαίωση.....	23
2.2.6.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την σύσταση των φαινολικών	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΑΓΙΩΡΓΙΤΙΚΟ.....	24
3.1 Αμπελογραφικοί χαρακτήρες και φαινολικά στάδια.....	24
3.2 Ιδιότητες και καλλιεργητική συμπεριφορά	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ.....	26
4.1 ΣΚΟΠΟΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ.....	26
4.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ.....	27
4.3 ΠΟΡΕΙΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ	28
4.3.1 Προετοιμασία δείγματος.....	28
4.3.2 Απομόνωση φαινολικών συστατικών από γίγαρτα και φλοιούς.....	28
4.3.3 Απομόνωση ολιγομερών και πολυμερών προανθοκυανιδινών	29
4.3.4 Υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC) ανάλυση	30
4.3.4.1 Δημιουργία πρότυπων χρωματογραφημάτων:.....	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	35
5.1 ΣΥΣΧΕΤΙΣΕΙΣ ΤΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΤΑΝΙΝΩΝ ΑΝΑ ΑΜΠΕΛΩΝΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΧΡΟΝΙΕΣ 2012, 2013, 2014	35
5.1.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΤΟΥΣ 2012	35
5.1.1.1 Βαθμός πολυμερισμού mDP	35

5.1.1.2	Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G.....	38
5.1.1.3	Ποσοστό προδελφινιδινών %P.....	41
5.1.2	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΤΟΥΣ 2013	43
5.1.2.1	Βαθμός πολυμερισμού mDP	43
5.1.2.2	Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G.....	46
5.1.2.3	Ποσοστό προδελφινιδινών %P.....	49
5.1.3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΤΟΥΣ 2014	51
5.1.3.1	Βαθμός πολυμερισμού mDP	51
5.1.3.2	Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G.....	54
5.1.3.3	Ποσοστό προδελφινιδινών %P.....	57
5.2	ΣΥΣΧΕΤΙΣΕΙΣ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΤΙΣ ΟΙΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥΣ ΚΑΙ ΤΑ mDP, %G, %P	58
5.3	ΣΥΣΧΕΤΙΣΕΙΣ ΤΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΤΑΝΙΝΩΝ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΤΙΣ ΥΠΟΖΩΝΕΣ ΑΝΑ ΧΡΟΝΙΑ	61
5.3.1	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΤΟΥΣ 2012	61
5.3.1.1	Βαθμός πολυμερισμού (mDP).....	61
5.3.1.2	Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ (%G).....	63
5.3.1.3	Ποσοστό προδελφινιδινών (%P).....	64
5.3.2	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΤΟΥΣ 2013	65
5.3.2.1	Βαθμός πολυμερισμού (mDP).....	65
5.3.2.2	Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ (%G).....	66
5.3.2.3	Ποσοστό προδελφινιδινών (%P).....	67
5.3.3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΤΟΥΣ 2014	68
5.3.3.1	Βαθμός πολυμερισμού (mDP).....	68
5.3.3.2	Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ (%G).....	69
5.3.3.3	Ποσοστό προδελφινιδινών (%P).....	70
5.4	ΜΕΣΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΤΑΝΙΝΩΝ ΤΗΣ ΚΑΘΕ ΥΠΟΖΩΝΗΣ ΓΙΑ ΤΑ ΕΤΗ 2012, 2013, 2014	71
5.4.1	Βαθμός πολυμερισμού (mDP).....	71
5.4.2	Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ (%G).....	74
5.4.3	Ποσοστό προδελφινιδινών (%P).....	76
5.5	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΓΙΩΡΓΙΤΙΚΟΥ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ.....	76
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ		78
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ		81
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		85

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΤΑ ΜΕΡΗ ΤΗΣ ΡΑΓΑΣ

1.1 Τα μέρη της ράγας και οι φάσεις ανάπτυξης

Η ράγα αποτελείται από τον φλοιό, τη σάρκα και τα γίγαρτα. Τα διάφορα συστατικά που εμπεριέχονται στη ράγα μεταβάλλονται ποσοτικά κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης:

Η σάρκα αποτελεί το 78% του συνολικού βάρους της ράγας και αποτελείται από σάκχαρα (κυρίως γλυκόζη και φρουκτόζη), οργανικά οξέα (αρχικά τρυγικό και μηλικό), κατιόντα μετάλλων (ιδιαίτερα κάλιο), αζωτούχα συστατικά (διαλυτές πρωτεΐνες, αμμωνία και αμινοξέα), πηκτινικές ουσίες (δομικά στοιχεία των κυτταρικών τοιχωμάτων από πολυμερή των πολυγαλακτουρονικών οξέων) και μη φλαβονοειδή φαινολικά συστατικά (παράγωγα του βενζοϊκού και κινναμωνικού οξέος). Τα φαινολικά συστατικά της σάρκας αποτελούν το 10% του συνόλου των φαινολικών συστατικών των ραγών (Watson, B., 2003).

Ο φλοιός αποτελεί το 15% του συνολικού βάρους της ράγας και αποτελεί την κύρια πηγή αρωματικών ουσιών και πρόδρομων της γεύσης συστατικών. Στον φλοιό εμπεριέχονται φλαβονοειδή φαινολικά συστατικά (ανθοκυάνες, φλοβονόλες και ταννίνες). Τα φαινολικά συστατικά του φλοιού αποτελούν το 30% του συνόλου των φαινολικών συστατικών των ραγών (Watson B. , 2003).

Τα γίγαρτα που αποτελούν το 4% του βάρους της ράγας, εμπεριέχουν μη φλαβονοειδή καθώς και φλαβονοειδή φαινολικά συστατικά και σε πολύ μεγάλη συγκέντρωση ευρίσκονται οι ταννίνες. Αποτελούν το 60% του συνόλου των φαινολικών συστατικών των ραγών (Watson B. , 2003) και συμπεριλαμβάνουν μεγάλες ποσότητες ταννινών, αζωτούχων συστατικών και στερεών.

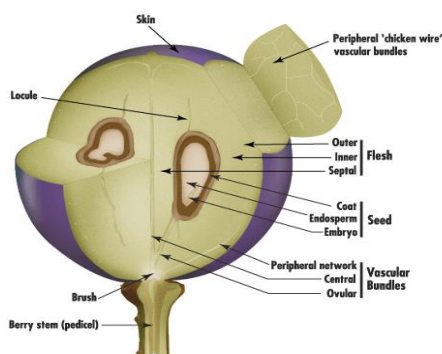


Figure 1: Structure of a ripe grape berry partially sectioned on the long and central axis to show internal parts. Illustration by Jordan Koutroumanidis, Winethiles.

Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση της ράγας της σταφυλής

(Πηγή: James A. Kennedy. (2008). *Grape and wine phenolics: Observations and recent findings*. *Cien. Inv. Agr.* 35(2): 107-120. *Η εικόνα επεξεργάστηκε ηλεκτρονικά και μεταφράστηκε στα ελληνικά

Οι δύο μεγάλες κατηγορίες των φλαβονοειδών, οι φλαβαν-3-όλες (κατεχίνες και προανθοκυανιδίνες) και οι ανθοκυάνες, αποτελούν τα φυσικά αντιοξειδωτικά που βρίσκονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στις ερυθρές ποικιλίες και τους οίνους (Boonterm, V., 2010). Στη ράγα οι ανθοκυάνες εντοπίζονται στον φλοιό, όπως και άλλες κατηγορίες φαινολικών η ρεσβερατρόλη και οι φλαβονόλες, ενώ οι φλαβαν-3-όλες εντοπίζονται τόσο στον φλοιό όσο και στα γίγαρτα (Boonterm, V., 2010). Κατά την οινοποίηση τα φλαβονοειδή που εκχυλίζονται εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την ποικιλία *Vitis vinifera* (Mattivi *et al.*, 2002).

Το σταφύλι αποτελεί την πρώτη ύλη από την οποία παράγεται ο οίνος. Ο βαθμός ωρίμανσης αποτελεί τον πρώτο και καθοριστικό παράγοντα της ποιότητας του παραγόμενου οίνου. Η ωρίμανση είναι το αποτέλεσμα μιας σύνθετης διαδικασίας, στην οποία λαμβάνουν χώρα πολύπλοκα φυσικά και βιοχημικά φαινόμενα, των οποίων η εξέλιξη καθορίζεται από πλήθος παραγόντων όπως το μικροκλίμα, η ποικιλία και το έδαφος.

1.2 Φάσεις ανάπτυξης της ράγας

Παρατηρείται μια πορεία ανάπτυξης της ράγας (Εικόνα 2) όπου, αλλαγές στις φαινολικές ενώσεις παρατηρούνται κατά την διάρκεια της ωρίμανσης (Considine and Knox, 1979; Kennedy and Waterhouse, 2000; Kennedy *et al.*, 2001; Conde *et al.*, 2007). Η πορεία ανάπτυξης και ωρίμανσης της ράγας των σταφυλιών χωρίζεται σε τέσσερα ευδιάκριτα στάδια ή περιόδους.

Αρχικά λαμβάνει χώρα η φάση I, της ταχείας ανάπτυξης (ή αλλιώς το στάδιο του πράσινου σταφυλιού ή της πράσινης ράγας), η οποία αρχίζει από την καρπόδεση (Κοτσερίδης, 2005α). Οι μονομερείς και πολυμερείς φλαβανόλες συσσωρεύονται στον φλοιό κατά την φάση αυτή (Kennedy and Waterhouse, 2000; Kennedy *et al.*, 2001). Διαρκεί από 45 έως 65 ημέρες, ανάλογα με την ποικιλία και τις κλιματολογικές συνθήκες οξέων (P. Ribéreau-Gayon *et al.*, Volume1, 2006). Στο διάστημα αυτό, οι ράγες είναι πράσινες λόγω της χλωροφύλλης που υπάρχει στο φλοιό τους, έχουν σκληρή υφή και αναπτύσσονται με βραδύ ρυθμό (Κοτσερίδης, 2005^α). Οι αυξητικές ορμόνες (κυτοκινίνες και γιβερριλίνες) επιδρούν άμεσα στον αριθμό των γιγάρτων. Η κυτταρική αύξηση ξεκινά δύο εβδομάδες μετά την γονιμοποίηση και συνεχίζεται μέχρι το τέλος της πρώτης φάσης. Κατά τη διάρκεια της φάσης αυτής η χλωροφύλλη είναι η επικρατούσα χρωστική. Στις ράγες

εκδηλώνεται έντονη μεταβολική δραστηριότητα, η οποία χαρακτηρίζεται από αυξημένη αναπνευστική δραστηριότητα και συσσώρευση οξέων (P. Ribéreau-Gayon *et. al.*, Volume1, 2006).

Στη δεύτερη φάση έχουμε ανάπτυξη, που ονομάζεται περκασμός και σηματοδοτείται από την εμφάνιση του χρώματος στη ράγα (στις ερυθρές ποικιλίες) και τον διάφανο φλοιό στις λευκές ποικιλίες (P. Ribéreau-Gayon *et. al.*, Volume 1, 2006). Το πράσινο χρώμα των ραγών στις μεν λευκές ποικιλίες περνάει στο κίτρινο, στις δε ερυθρές περνάει πρώτα στο ερυθρό ανοικτό και στη συνέχεια στο βαθύ ερυθρό. Αυτή η αλλαγή του χρώματος είναι πολύ απότομη, έτσι ώστε μια συγκεκριμένη ράγα να αλλάζει χρωματισμό σε διάστημα μίας μέρας (Κοτσερίδης, 2005^α). Για το σύνολο των ραγών, όμως, είναι ένα έντονο φαινόμενο που μπορεί να διαρκέσει από 8 έως 15 μέρες ή και περισσότερο ανάλογα με το αν η άνθηση είναι αργή. Κατά τη διάρκειά της είναι χαρακτηριστική η εξάντληση των ουσιών που συντίθενται κατά την ωρίμανση και η αύξηση της συγκέντρωσης του αμπισικού οξέος (P. Ribéreau-Gayon *et. al.*, Volume1, 2006).

Η τρίτη φάση αφορά στην ωρίμανση του σταφυλιού. Η κυτταρική αύξηση συνεχίζεται και συνοδεύεται από ποικίλες φυσιολογικές μεταβολές. Η αναπνευστική ένταση μειώνεται, ενώ συγκεκριμένες ενζυματικές δράσεις αυξάνονται με ταχύ ρυθμό. Η περίοδος αυτή διαρκεί από 35 έως 55 ημέρες κατά τη διάρκεια των οποίων συντίθενται τα σάκχαρα, συσσωρεύονται κατιόντα όπως το κάλιο, συντίθενται αμινοξέα και φαινολικά συστατικά, ενώ η συγκέντρωση του μηλικού οξέος μειώνεται θεαματικά (P. Ribéreau-Gayon *et. al.*, Volume1, 2006), όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των σακχάρων στο χυμό της σάρκας των ραγών (Κουράκου, 1998). Το σύνολο των πολυφαινολών που περιέχονται ακολουθούν ένα παρόμοιο μονοπάτι, με αυτό του μεγέθους της ράγας, όπου παρατηρείται μικρή συνεχόμενη αύξηση από την καρπόδεση έως τον περκασμό (Considine and Knox, 1979). Το μέγεθος της ράγας εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό κατά τις διαδικασίες αυτές. Επίσης υπάρχει σημαντικός συσχετισμός ανάμεσα στις διαστάσεις μιας ώριμης ράγας και του αριθμού των γιγάρτων που περιέχει (P. Ribéreau-Gayon *et. al.*, Volume1, 2006). Στο σταφύλι διακρίνουμε τα ακόλουθα είδη ωριμότητας: Φυσιολογική ή βιολογική ωριμότητα – που χαρακτηρίζεται από την ικανότητα των γιγάρτων να βλαστήσουν. Βιομηχανική ωριμότητα – που αντιστοιχεί στο ανώτατο απόλυτο ποσό σακχάρων των ώριμων σταφυλιών. Τεχνολογική ωριμότητα – που αντιστοιχεί στη στιγμή κατά την οποία το σταφύλι μιας ποικιλίας δίνει γλεύκος. Πολυφαινολική ωριμότητα – που

περιλαμβάνει όχι μόνο την ολική συγκέντρωση των συστατικών της οικογένειας των πολυφαινολών, αλλά και τη δομή τους και την ικανότητά τους να εκχυλίζονται από τα σταφύλια κατά την αλκοολική ζύμωση (Κοτσερίδης, 2005⁴).

Τέλος η τέταρτη φάση, το στάδιο της υπερωρίμανσης, όπου το σταφύλι δε δέχεται πρακτικά τίποτα από το φυτό, αλλά ζει με τα αποθέματα του. Η διαπνοή όμως του βότρου συνεχίζεται και έχει ως αποτέλεσμα, κυρίως την αφυδάτωση των ραγών και συνεπώς τη συγκέντρωση των ζαχάρων του γλεύκους που προκύπτει τελικά από αυτές, μακροχρόνια δε, οδηγεί στην συρίκνωση της ράγας και την νέκρωση όλων των ιστών αυτής, με τα γίγαρτα να διατηρούν την βλαστική τους ικανότητα.

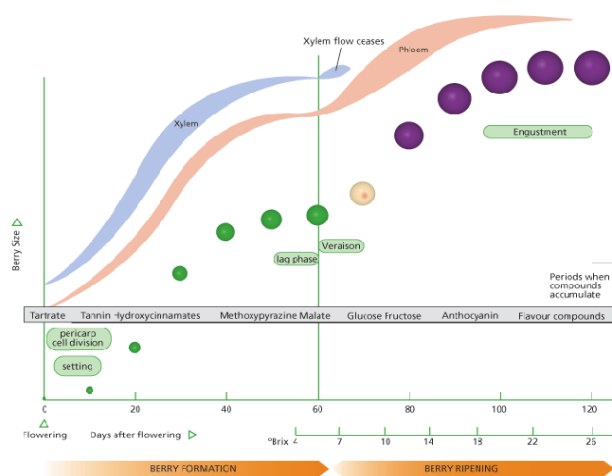


Figure 2: Diagram showing relative size and color of berries at 10-day intervals after flowering, passing through major developmental events (rounded boxes). Also shown are the periods when compounds accumulate, the levels of juice °brix, and an indication of the rate of inflow of xylem and phloem vascular saps into the berry. Illustration by Jordan Koutroumanidis, Winetitles.

Εικόνα 2 : Οι φάσεις ανάπτυξης της ράγας

Πηγή: Coombe, B.G., McCarthy, M.G. (2000) “Dynamics of grape berry growth and physiology of ripening,”

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΤΑ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

2.1 Βιοσύνθεση φαινολικών συστατικών στην ράγα

Στις ερυθρές ποικιλίες τα φλαβονοειδή αποτελούν την τρίτη πιο σημαντική ομάδα οργανικών συστατικών. Τα συστατικά αυτά ευθύνονται κυρίως για τα ιδιαίτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των παραγόμενων οίνων. Οι λευκές ποικιλίες περιέχουν φαινολικά σε μικρότερες συγκέντρωσεις και σύμφωνα με την βιβλιογραφία δεν μπορούν να συνθέσουν ανθοκυάνες. Τα φαινολικά συστατικά εντοπίζονται στον φλοιό των ραγών αλλά και στα γίγαρτα. Κατά την εκχύλιση τα φαινολικά που εκχυλίζονται πρώτα προέρχονται από τους φλοιούς, καθώς τα φαινολικά των γιγάρτων εκχυλίζονται πιο αργά. Οι υδρόξυκινναμωμικοί εστέρες του

τρυγικού οξέος αποτελούν την πρωταρχική μορφή φαινολικών συστατικών της σάρκας.

Τα χρωμοφόρα μόρια στις περισσότερες ερυθρές ποικιλίες βρίσκονται στην επιδερμίδα και τα ανώτερα στρώματα του υποδόριματος των φλοιών (Walker *et al.*, 2006). Στις λευκές ποικιλίες το χρώμα οφείλεται στα καροτενοειδή, τις ξανθοφύλλες και τις φλαβονόλες όπως η κερσετίνη. Τα καροτενοειδή συντίθενται στα πλαστίδια και τα φλαβονοειδή βρίσκονται στα χυμοτόπια των κυττάρων. Τα συστατικά αυτά βρίσκονται και στις ερυθρές ποικιλίες αλλά το πρόδρομο χρώμα της ράγας οφείλεται στην σύνθεση των ανθοκυανών.

Η δραστηριοποίηση της σύνθεσης των ανθοκυανών ελέγχεται από συγκεκριμένα γονίδια (*VnMYBA1* και *VnMYBA2*) ενώ στο βιοσυνθετικό μονοπάτι των ανθοκυανών έχει προσδιορισθεί η έκφραση 7 ενζύμων (Boonterm V., 2010): της αμμωνιακής λυάσης της φαινυλανίνης (PAL), της συνθάσης της χαλκόνης (CHS), της ισομεράσης της χαλκόνης (CHI), της φλαβαν – 3 – υδροξυλάσης (F3H), της 4 – ρεδουκτάσης της διυδροξυφλαβονόλης (DFR), της διοξυγενάσης της λευκοανθοκυανιδίνης (LDOX), και της τρανσφεράσης της 3 -0- γλυκόζης (UFGT). Στις ράγες η έκφραση όλων των ενζύμων εκτός του UFGT, λαμβάνει χώρα 4 εβδομάδες μετά την άνθηση. Στη σάρκα των ραγών ωστόσο δεν έχει διαπιστωθεί η έκφραση των γονιδίων που οδηγούν στη σύνθεση των ενζύμων PAL και UFGT. Τα ευρήματα αυτά οδηγούν στην υπόθεση πως η σύνθεση των ανθοκυανών στη ράγα, λαμβάνει χώρα με την έντονη έκφραση συγκεκριμένων γονιδίων που οδηγούν στη σύνθεση ενζύμων τα οποία συμμετέχουν στο βιοσυνθετικό τους μονοπάτι, κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα πως εμπλέκονται στο φαινόμενο της σύνθεσης των ανθοκυανών ρυθμιστικά γονίδια (Boonterm V., 2010). Από τα γονίδια που σχετίζονται με τη σύνθεση των ανθοκυανών το *Ufgt* είναι σημαντικό καθώς ελέγχει την γλυκοζυλίωση των ανθοκυανών. Τα υπόλοιπα έξι γονίδια που αφορούν τα ένζυμα που συμμετέχουν στη σύνθεση των ανθοκυανών εκφράζονται σε όλους τους ιστούς, ενώ το γονίδιο *Ufgt* εκφράζεται στα κύτταρα του φλοιού. Το μεταβολικό μονοπάτι της σύνθεσης των ανθοκυανών παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα.

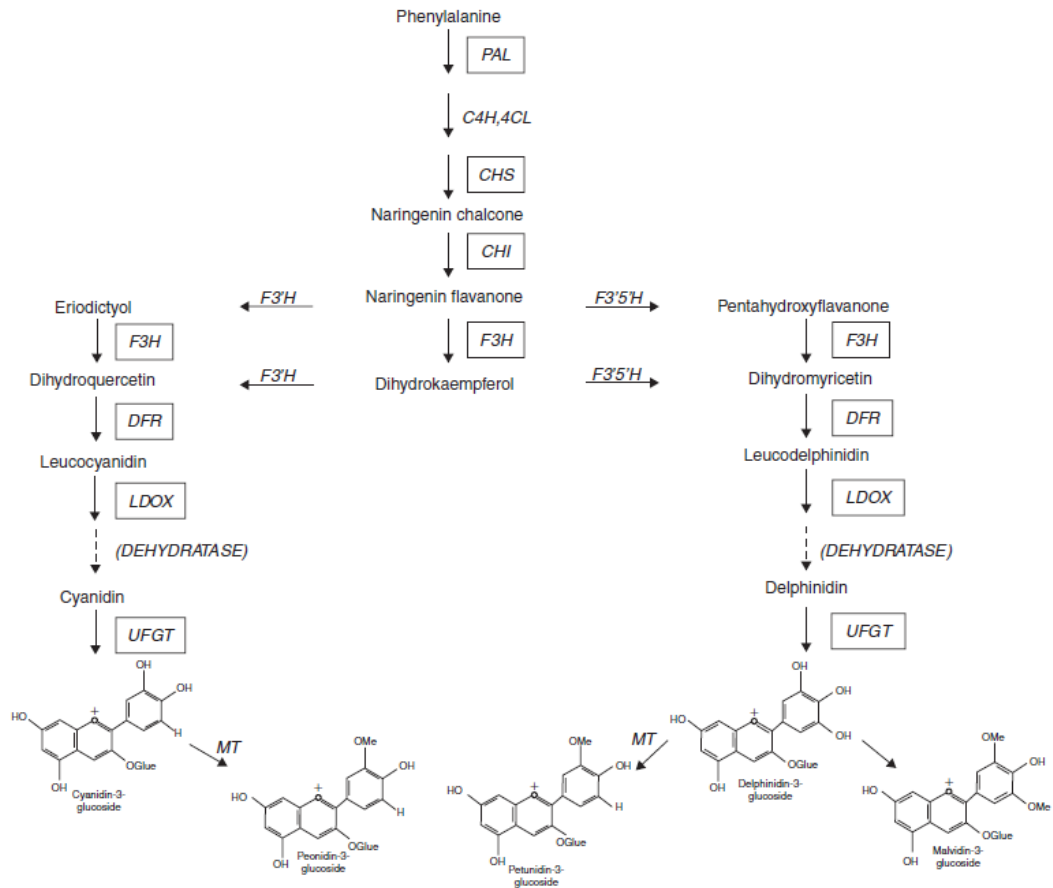


Figure 3.56 Simplified schematic representation of the anthocyanin biosynthetic pathway in grapes: PAL, phenylalanine ammonia lyase; CHS, chalcone synthase; CHI, chalcone isomerase; F3H, flavanone-3-hydroxylase; F3'H, flavonoid 3'-hydroxylase; F3'5'H, flavonoid 3'5'-hydroxylase; DFR, dihydroflavonol 4-reductase; LDOX, leucoanthocyanidin dioxygenase; UFGT, UDP glucose-flavonoid 3-O-glucosyl transferase; C4H, cinnamate 4-hydroxylase; 4CL, 4-coumarate CoA ligase; MT, methyltransferase. (From Boss *et al.*, 1996b, reproduced by permission)

Εικόνα 3 : Το μεταβολικό μονοπάτι της σύνθεσης των ανθοκυανών

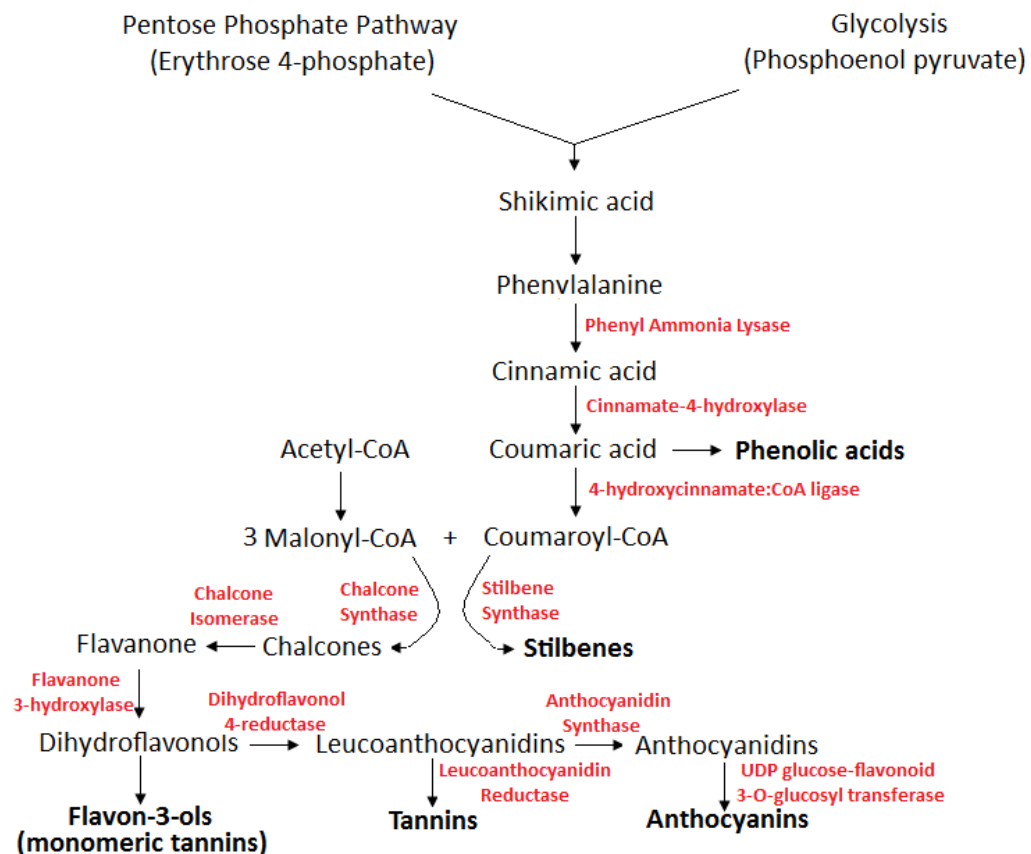
Πηγή: Jackson, R.S. (2008). *Wine Science: Principles and Applications, 3rd edition*. Elsevier

Οι ανθοκυανίνες μεταφέρονται και αποθηκεύονται στα χυμοτόπια των κυττάρων μετά τη σύνθεσή τους, όπου και υφίστανται γλυκοζυλίωση. Οι ανθοκυανίνες που βρίσκονται στο ανώτερο στρώμα της υποδερμίδας φθάνουν σε σημείο κορεσμού, ενώ λαμβάνουν χώρα φαινόμενα συγχρωματισμού και δημιουργίας συμπλόκων μεταξύ τους. Η μείωση της συγκέντρωσης των ανθοκυανών σε κάποιες ποικιλίες κοντά ή μετά την ωρίμανση, πιθανόν οφείλεται στη δράση της β-γλυκοζιδάσης και υπεροξειδάσης. Αυτό συμβαίνει και στα χυμοτόπια των κυττάρων (Calderón *et al.*, 1992).

Οι ερυθρές ποικιλίες εκτός των ανθοκυανών και ταννινών συμπεριλαμβάνουν φλαβονόλες, παράγωγα των βενζοϊκών και κινναμωμικών οξέων, αλδεύδες και εστέρες του τρυγικού οξέος με τα υδροξύ κινναμωμικά οξέα. Υπάρχουν σε μικρό ποσοστό στον φλοιό των ραγών και σε πολύ μικρότερο στη σάρκα. Η πρόδρομη μορφή των φλαβονών στα σταφύλια *Vitis vinifera* είναι η καμπερολόλη. Τα

περισσότερα φλαβονοειδή συνδέονται μέσω γλυκοζυτικών δεσμών με τη γλυκόζη, τη ραμνόζη ή το γλυκουρονικό οξύ. Οι πρόδρομες μορφές των εστέρων των υδροξυκιναμωμικών οξέων είναι το καφεϊκό και σε μικρότερο ποσοστό το κουμαρικό και φερουλικό με το τρυγικό οξύ. Οι συγκεντρώσεις των συστατικών αυτών διαφοροποιούνται ανάλογα με τη χρονιά και την ποικιλία.

Τα φαινολικά συστατικά προέρχονται από μια απλή μονάδα με βενζοϊκό δακτύλιο και σχηματίζονται από την 4-φωσφορική ερυθρόζη (ενδιάμεσο προϊόν του κύκλου των φωσφορικών πεντοζών) μετά την ένωση με την φωσφοενολική μορφή του πυρουβικού οξέος. Το μεταβολικό μονοπάτι, γνωστό και ως μονοπάτι του σικιμικού οξέος, οδηγεί στην παραγωγή του βενζοϊκού και κιναμωμικού οξέος, αλλά και στην δημιουργία αρωματικών αμινοξέων (PHE, TYR). Η ενοποίηση τριών ακέτυλο συνενζύμων A, που προέρχονται από τον κύκλο του Krebs, οδηγούν επίσης στον σχηματισμό του βενζοϊκού δακτυλίου. Η προσθήκη του δεύτερου δακτυλίου με το κιναμωμικό οξύ οδηγεί σε μια ομάδα ενώσεων γνωστή ως φλαβονοειδή.



Εικόνα 4: Το μεταβολικό μονοπάτι του σικιμικού οξέος

Τα μεταβολικά μονοπάτια (Εικόνα 4), τα οποία είναι ενεργά από την έναρξη της αύξησης της ράγας, έχουν ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση των φαινολικών

συστατικών να αυξάνει καθ' όλη τη διάρκεια της περιόδου αύξησης. Οι ανθοκυάνες συντίθενται σχετικά νωρίς σε σχέση με τα φλαβονοειδή και μη φλαβονοειδή φαινολικά. Η σύνθεση των ανθοκυανών είναι εντονότερη μετά τον περκασμό. Ο ακριβής χρόνος και ο βαθμός με τον οποίο συντίθενται οι ανθοκυάνες εξαρτάται από γενετικά χαρακτηριστικά της ποικιλίας, τη θερμοκρασία, την έκθεση στο φώς, την διαθεσιμότητα νερού και τη συγκέντρωση των σακχάρων. Η σύνθεση των ανθοκυανών αφού φθάσει σε ένα μέγιστο κοντά στην ωρίμανση, τείνει να επιβραδύνεται μετά. Οι ακριβείς συνθήκες υπό τις οποίες λαμβάνει χώρα η έναρξη της σύνθεσης των ανθοκυανών δεν είναι γνωστές. Μία υπόθεση υποστηρίζει ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των σακχάρων παρέχει το υπόστρωμα που είναι απαραίτητο για την έναρξη της σύνθεσης. Η συγκέντρωση των σακχάρων εκτός της κάλυψης των ενεργειακών αναγκών των διαφόρων ιστών της ράγας, χρησιμεύει και στη σύνθεση δευτερογενών μεταβολιτών όπως οι ανθοκυάνες και διάφορες πρόδρομες αρωματικές ουσίες. Η συγκέντρωση των σακχάρων επιδρά και έμμεσα στην σύνθεση των ανθοκυανών, μέσω του οσμωτικού δυναμικού που διαμορφώνει στους ιστούς της ράγας. Θεωρείται ότι το υψηλό οσμωτικό δυναμικό εντείνει τη σύνθεση των ανθοκυανών καθώς και τη μεθύλιωση τους στα κύτταρα της ράγας (Do and Cormier, 1991). Το αμπισικό οξύ που σχετίζεται με τη συσσώρευση των σακχάρων, ίσως να αποτελεί τον καθοριστικό παράγοντα για την έναρξη της σύνθεσης των ανθοκυανών (Ban *et al.*, 2003). Η σύνθεση των ανθοκυανών θεωρείται ότι μπορεί να ενεργοποιείται με την αλλαγή στα επίπεδα του καλίου και ασβεστίου στον φλοιό των ραγών. Το κάλιο συσσωρεύεται στον φλοιό μετά τον περκασμό, και η διασπορά του στα κύτταρα δεν είναι ομοιόμορφη. Αντιθέτως η μείωση της συγκέντρωσης του ασβεστίου είναι αντιστρόφως ανάλογη με τη σύνθεση των ανθοκυανών.

Κατά την φάση αύξησης της ράγας οι μεταβολές στην συγκέντρωση των τανινών του φλοιού είναι σημαντικές (Downey *et al.*, 2003). Ο βαθμός πολυμερισμού αυξάνεται, όπως και το ποσοστό των υπομονάδων επιγαλλοκατεχίνης και η ένταξη των μονομερών ανθοκυανών σε προκυανιδίνες (Kennedy *et al.*, 2001). Οι ανώτερες υπομονάδες περιλαμβάνουν την επικατεχίνη και επιγαλλοκατεχίνη, ενώ οι τελικές μονάδες περιλαμβάνουν την κατεχίνη.

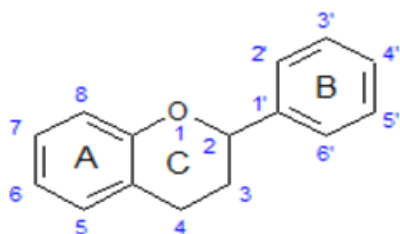
Τα κυρίαρχα φαινολικά στα γιγάρτα είναι οι φλαβαν-3-ολες (κατεχίνη, επικατεχίνη, και τα πολυμερή τους οι προκυανιδίνες). Αυτά που βρίσκονται στα εξωτερικά στρώματα των γιγάρτων έχουν μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού και

περιέχουν σε μεγαλύτερη αναλογία γαλλική επικατεχίνη (ECG) από εκείνα στα εσωτερικά μέρη του γιγάρτου (Geny et al., 2003). Οι υπομονάδες επέκτασης είναι κυρίως η επικατεχίνη και η γαλλική επικατεχίνη (ECG) ενώ οι τερματικές υπομονάδες είναι στο ίδιο ποσοστό η επικατεχίνη, η γαλλική επικατεχίνη (ECG) και η κατεχίνη (Downey et al., 2003).

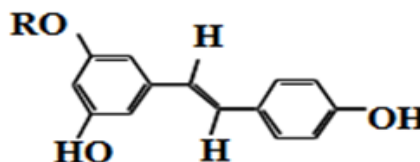
Κατά την έντονη αύξηση της ράγας, οι μονομερείς φλαβανόλες πολυμερίζονται σε προκυανιδίνες και συμπυκνωμένες ταννίνες. Επειδή το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο σε πρέμνα με μικρή ζωηρότητα (Peña-Neira *et al.*, 2004), μπορεί εν μέρει αυτό να εξηγεί γιατί οι οίνοι που παράγονται από τέτοια πρέμνα έχουν την τάση να είναι λιγότερο πικροί και στυφοί από τους αντίστοιχους που παράγονται από πρέμνα με έντονη ζωηρότητα. Η μειωμένη στυπτικότητα μπορεί επίσης να οφείλεται στην ένωση των πηκτινών με προκυανιδίνες (Kennedy *et al.*, 2001).

2.2 Τα φαινολικά συστατικά και η δομή τους

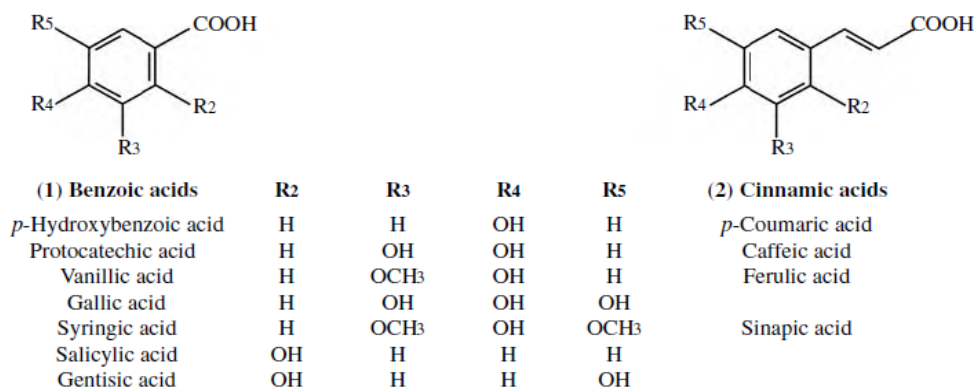
Οι φαινολικές ενώσεις στην ράγα διαχωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τις φλαβονοειδείς φαινόλες (Εικόνα 5) και τις μη φλαβονοειδείς φαινόλες (Εικόνα 6). Τα φλαβονοειδή αποτελούνται από τις ταννίνες και τις ανθοκυάνες και όλες έχουν την ίδια βασική δομή C6-C3-C6 αποτελούμενη από δυο βενζοικούς δακτύλιους (A) και (B) ενωμένους από ένα ετεροκυκλικό δακτύλιο πυριλίου (C). Τα μη φλαβονοειδή αποτελούνται από φαινολικά και στυλβένια. Τα φαινολικά οξέα (Εικόνα 7) με δομή C6-C3 που είναι γνωστά ως υδροξυκιναμωμικά οξέα και φαινολικά οξέα με δομή C6-C1 γνωστά ως βενζοϊκά οξέα, όπου C6, ο βενζοϊκός δακτύλιος. Τα στυλβένια αποτελούνται από δυο αρωματικούς δακτυλίους ενωμένους με έναν διπλό δεσμό και απαντώνται σε ολιγομερή καθώς και πολυμερή μορφές (Monagas *et al.*, 2005).



Εικόνα 5: Φλαβονοειδείς Φαινόλες
(Βασική Μορφή)



Εικόνα 6: Στυλβένια
Μη Φλαβονοειδείς Φαινόλες
(Πηγή Καλλίθρακα, Παραδόσεις)



Εικόνα 7: Φαινολικά οξέα σε ράγες και οίνο (Μη φλαβονοειδείς φαινόλες)
 Πηγή: Handbook of Enology

2.2.1 Φαινολικά οξέα (Μη φλαβονοειδή)

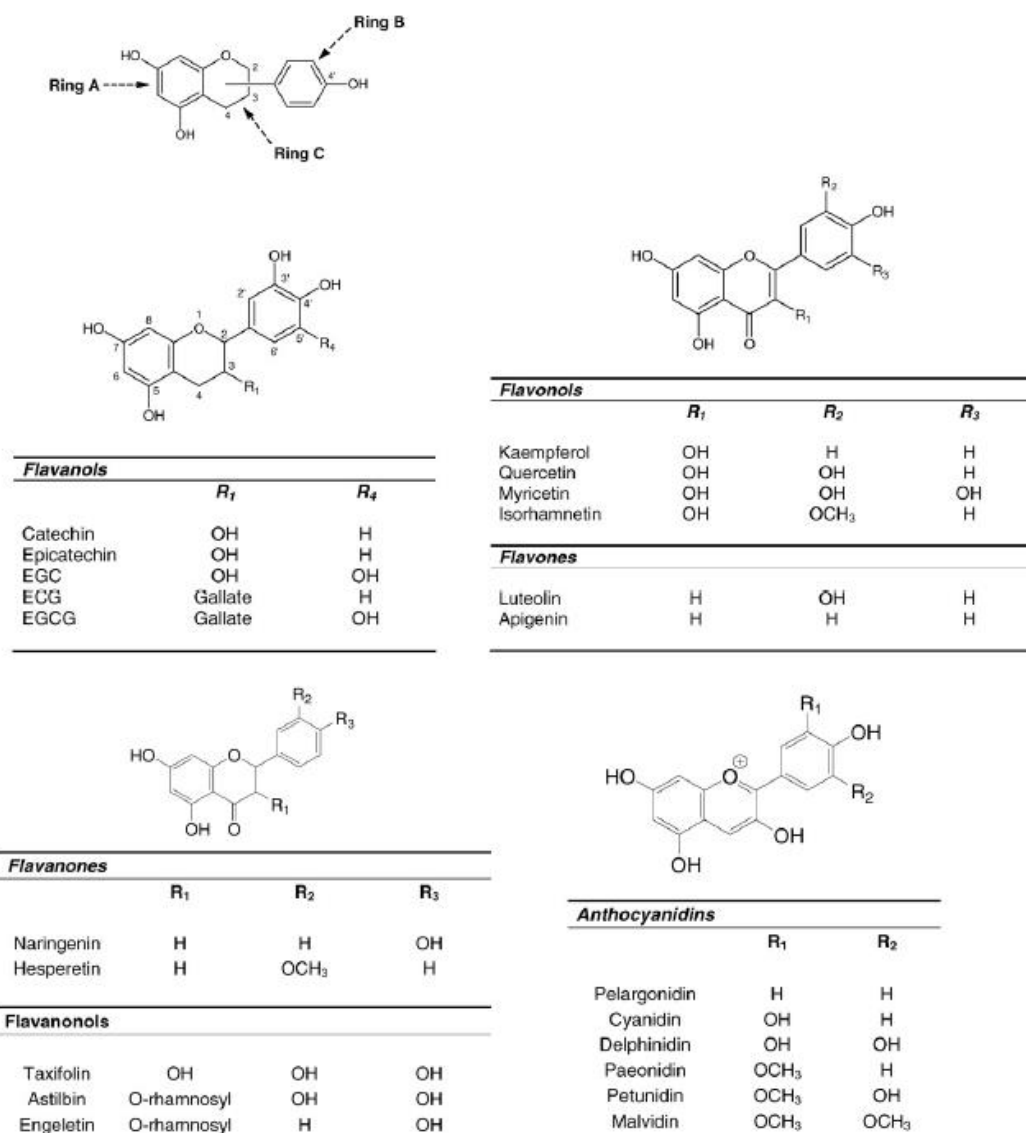
Είναι ενώσεις που παρουσιάζουν αντιβιοτικές και αντισηπτικές ιδιότητες, γι' αυτό χρησιμοποιούνται και στη συντήρηση των τροφίμων. Στον οίνο παίζουν ρόλο στη μικροβιολογική κατάσταση του και κυρίως των βακτηρίων (Monagas et al, 2005, Waterhouse, 2002). Παίζουν ρόλο στην οξειδωτική μετατροπή του χρώματος των λευκών γλευκών και οίνων σε καστανό καθώς τα φαινολικά οξέα (γαλλικό και καφεϊκό οξύ) οξειδώνονται εύκολα. Στους ερυθρούς οίνους τα συστατικά αυτά βρίσκονται σε συγκεντρώσεις 100 - 150 mg/L, είτε ελεύθερα είτε με τη μορφή ενώσεων. Έχουμε δύο κατηγορίες φαινολικών οξέων.

Τα βενζοϊκά οξέα που βρίσκονται στα σταφύλια με τη μορφή σύνθετων χημικών ενώσεων στις οποίες φαίνεται να συμμετέχουν και ανθοκυάνες, η μερική αποικοδόμηση των οποίων οδηγεί στην εμφάνιση ελεύθερων βενζοϊκών οξέων. Στην ελεύθερη κατάσταση συναντώνται επίσης κατά τη διάρκεια της παλαίωσης των οίνων, όπου και παρατηρείται αύξηση της περιεκτικότητάς τους, ενώ τέλος αποτελούν και βασικά συστατικά της δομής των τανινών.

Τα κινναμωμικά οξέα περιέχονται επίσης στα σταφύλια και στους οίνους με τη μορφή ενώσεων με ανθοκυάνες και τρυγικό οξύ.

2.2.2 Φλαβονοειδή φαινολικά συστατικά

Τα φλαβονοειδή συστατικά διακρίνονται στις ανθοκυάνες, τις φλαβάνες, τις φλαβανόλες, τις φλαβόνες και τις φλαβονόλες (Peterson and Dwyer, 1998) (Εικόνα 8).

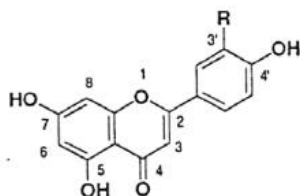


Εικόνα 8: Τα φλαβονοειδή φαινολικά συστατικά και οι κύριες δομές τους
 Πηγή: Boonterm, V. (2010)

Οι τρεις κύριες ομάδες φαινολικών συστατικών που βρίσκονται στις ράγες και τους οίνους, συμπεριλαμβάνουν τις ανθοκυάνες, τις φλαβονόλες και τις προανθοκυανιδίνες (συμπυκνωμένες ταννίνες) (Cortell, J. M., 2006). Στις ράγες οι προανθοκυανιδίνες βρίσκονται σε πολύ μεγάλη συγκέντρωση και ακολουθούν οι ανθοκυάνες και οι φλαβονόλες (Souquet et al., 1996). Οι τρεις αυτές κατηγορίες συστατικών διαφέρουν σε σχέση με την οξείδωση του C δακτυλίου. Τα φαινολικά συστατικά αποτελούν σημαντικά στοιχεία των φυτικών κυττάρων και συνδέονται με την φυσική άμυνα ενάντια στα βακτήρια και τους ιούς (Boonterm, V., 2010). Επιπρόσθετα τα φαινολικά των ραγών και οίνων συμβάλλουν στην διαμόρφωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών που αφορούν το χρώμα, την στυπτικότητα και την

πικρή γεύση, επηρεάζουν τις αντιδράσεις οξείδωσης, αλληλεπιδρούν με τις πρωτεΐνες και συμβάλλουν στην εξέλιξη της παλαιώσης του οίνου (Carando et al., 1999).

2.2.3 Φλαβόνες



FLAVONES

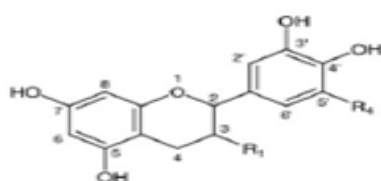
R = H: Apigenin

R = OH: Luteolin

Εικόνα 9: Φλαβόνες

Οι ενώσεις αυτές (καμπφερόλη, κερκετίνη, μυρισετίνη) περιέχονται στο φλοιό των ραγών των σταφυλιών με τη μορφή των μονογλυκοζιτών-3 και όχι μόνο, και αποτελούν τις κίτρινες χρωστικές των φυτών. Στους ερυθρούς οίνους, λόγω της εύκολης υδρόλυσης αυτών των συστατικών, συναντώνται ελεύθερα τα άγλυκα συστατικά τους και οι συγκεντρώσεις τους διαφοροποιούνται σε σχέση με τις αντίστοιχες των σταφυλιών (Zafrilla et al, 2003), πλησιάζοντας περίπου τα 10 mg/L. Οι ποικιλίες σταφυλιών που έχουν παχύ φλοιό ή μεγάλη τιμή λόγου φλοιού / όγκο ράγας οδηγούν στην παραγωγή οίνων με μεγάλη περιεκτικότητα σε αυτές τις ουσίες, η παρουσία των οποίων συμβάλλει σημαντικά στην σταθερότητα του χρώματος του οίνου. (McDonald et al, 1998)

2.2.4 Φλαβανόλες



Flavonols	R ₁	R ₄
Catechin	OH	H
Epicatechin	OH	H
EGC	OH	OH
ECG	Gallate	H
EGCG	Gallate	OH

Εικόνα 10: Φλαβανόλες

Το παράγωγο της φλαβονόλης που έχει τον κεντρικό ετεροκυκλικό δακτύλιο υδρογονομένο λέγεται φλαβαν-3-όλη. Στην φύση απαντούν διάφορα υδροξυλιωμένα παράγωγα, το πιο γνωστό παράγωγό της είναι η κατεχίνη, που έχει δύο ασύμμετρα

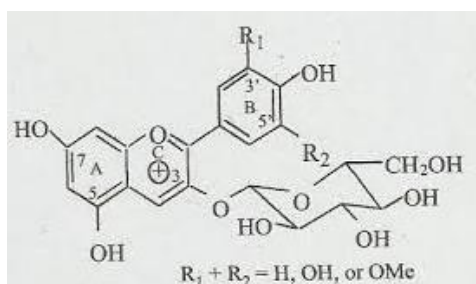
άτομα άνθρακα (C2 και C3), με αποτέλεσμα να δίνει 2 ισομερή trans, τις επονομαζόμενες κατεχίνες, και 2 ισομερή cis, τις λεγόμενες επικατεχίνες.

Οι πιο σταθερές μορφές που απαντούν στις σταφυλές και τους οίνους είναι η (+) -κατεχίνη και η (-) επικατεχίνη (Ribéreau-Gayon *et. al.* 2006). Είναι ουσία αρκετά ευοξειδωτή, εξαιτίας των δύο –OH σε ο-θέση στον πλευρικό βενζολικό δακτύλιο, που όταν θερμανθεί σε όξινο περιβάλλον πολυμερίζεται προς ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους (π.χ. φλοιοβαφένια). Αρχικά προκύπτει ένα κίτρινο διάλυμα, που στη συνέχεια σκουραίνει σιγά-σιγά ανάλογα με το βαθμό πολυμερισμού και μπορεί να φτάσει μέχρι καστανόμαυρο. Σε τέτοιου φύσεως οξειδώσεις και συνενώσεις οφείλεται το «καφέτιασμα» των οίνων (Κουράκου-Δραγώνα, 1998).

Εκτός από τις μονομοριακές κατεχίνες απαντώνται στη φύση και σε συμπυκνωμένα φαινολικά παράγωγα, τις προανθοκυανιδίνες.

Οι κατεχίνες απαντούν κυρίως στους φλοιούς και στα γίγαρτα των ραγών. Στους λευκούς οίνους η συγκέντρωσή τους κυμαίνεται μεταξύ 10-50 mg/L, ενώ στους ερυθρούς μπορεί να φθάσει 200 mg/L (Zoecklein *et al.*, 1995).

2.2.5 Ανθοκυάνες



Εικόνα 11: Ανθοκυάνες

Οι ανθοκυάνες (Εικόνα 11) είναι οι ερυθρές χρωστικές του σταφυλιού, οι οποίες, εκτός ελαχίστων εξαιρέσεων, βρίσκονται μόνο στο φλοιό των ραγών.

Οι ανθοκυανιδίνες χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη στο μόριο τους ενός δακτυλίου πυριλίου με ένα θετικά φορτισμένο οξόνιο οξυγόνου (Cortell, J. M., 2006). Η βασική τους δομή, το κατιόν φλαβυλίου, απαρτίζεται από δύο βενζοϊκούς δακτυλίους που ενώνονται με έναν ακόρεστο κατιοντικό ετεροκυκλικό δακτύλιο (δακτύλιο πυρυλίου) και προέρχεται από το 2 – φαινυλ – βενζοπυρύλιο.

Από αυτές προκύπτουν οι διάφορες ανθοκυανιδίνες του σταφυλιού όπως η κυανιδίνη, πεονιδίνη, δελφινιδίνη, πετουνιδίνη και η μαλβιδίνη (οινιδίνη) που είναι η σημαντικότερη, από άποψη ποσότητας, χρωστική των ερυθρών σταφυλιών. Και

διακρίνονται μεταξύ τους από την υποκατάσταση (με OH και OCH₃) του Β δακτυλίου.

Καθώς οι ανθοκυανιδίνες στη φύση συναντώνται ενωμένες με κάποιο σάκχαρο στο μόριό τους, που στην περίπτωση των σταφυλιών αυτό το σάκχαρο είναι η γλυκόζη, ονομάζονται ανθοκυανίνες. Η γλυκόζη προσκολλάται στη θέση 3 του μορίου της ανθοκυανιδίνης, με αποτέλεσμα το σχηματισμό του μονογλυκοζίτη ή στις θέσεις 3 και 5, σχηματίζοντας διγλυκοζίτη, ενώ σπανιότερα συναντώνται και ακυλιωμένες ανθοκυανιδίνες, με προσκόλληση ενός κινναμωμικού οξέος (κυρίως π-κουμαρικού) στη θέση ενός OH της γλυκόζης.

Ο διαχωρισμός μεταξύ μονογλυκοζιτών και διγλυκοζιτών παρουσιάζει πρακτικό ενδιαφέρον, διότι επιτρέπει τη διαφοροποίηση μεταξύ οίνων που προέρχονται από ευρωπαϊκές ποικιλίες σταφυλιών, στις οποίες υπάρχουν αποκλειστικά μονογλυκοζίτες, κι από υβρίδια όπου εμπλέκονται αμερικάνικες ποικιλίες.

Οι ανθοκυανίνες χαρακτηρίζονται από κάποιες φυσικοχημικές ιδιότητες, οι οποίες έχουν πρακτικό ενδιαφέρον στην οινολογία.

- Σε ισχυρά όξινο περιβάλλον οι ανθοκυανιδίνες και ιδιαίτερα η μαλβιδίνη, έχουν ερυθρό χρώμα, όταν όμως το pH αυξάνεται και το περιβάλλον γίνεται λιγότερο όξινο αποκτούν μία άγχρωμη μορφή και αυτό το φαινόμενο μπορεί να επαναλαμβάνεται συνεχώς ανάλογα με το pH. Στο pH του οίνου, το ποσοστό της άγχρωμης μαλβιδίνης είναι σχετικά υψηλό, ενώ σε χαμηλό pH οι ερυθροί οίνοι έχουν εντονότερο χρώμα.

- Κάποιες από τις ανθοκυανίνες, όπως η κυανιδίνη, δελφινιδίνη και πετουνιδίνη, λόγω της δομής τους, όταν βρεθούν στο ίδιο περιβάλλον με τον τρισθενή σίδηρο και το αλουμίνιο δημιουργούν σύμπλοκα κυανού χρώματος, ιδιαίτερα όσο υψηλότερο είναι το pH. Αυτό εξηγεί και την αύξηση του χρώματος των ερυθρών οίνων κατά την οινοποίηση, όταν πραγματοποιείται προοδευτική οξειδωση του δισθενή σιδήρου σε τρισθενή.

- Τα όξινα θειώδη ιόντα δημιουργούν με τις ανθοκυανίνες άχρωμες ενώσεις κι αυτό εξηγεί τον αποχρωματισμό των ερυθρών οίνων που ακολουθεί έπειτα από την προσθήκη θειώδη ανυδρίτη, καθώς όμως με το χρόνο μειώνεται ο ελεύθερος SO₂ ο κανονικός χρωματισμός του οίνου επανέρχεται.

- Οι ανθοκυανίνες αποχρωματίζονται και με αναγωγή, κι αυτό το φαινόμενο πιθανόν να εξηγεί τον ασθενή χρωματισμό των οίνων αμέσως μετά

την αλκοολική ζύμωση. Η μετέπειτα οξείδωση των ανθοκυανών και των τανινών αποκαθιστά το κανονικό χρώμα των ερυθρών οίνων. Το αρχικό χρώμα των οίνων οφείλεται αποκλειστικά στις ανθοκυάνες, αντίθετα από το χρώμα των παλαιωμένων οίνων και η περιεκτικότητα σε ανθοκυάνες στους νέους ερυθρούς οίνους κυμαίνεται από 200 έως 500mg/L, ενώ κατά τη διάρκεια της παλαίωσης ελαττώνεται μέχρι να σταθεροποιηθεί στα 10 έως 20 mg/L. (Σουφλερός, 2012, Ronald, 2008, Ribéreau-Gayon, 2006)

2.2.6 Προανθοκυανιδίνες

Προανθοκυανιδίνες, ή συμπυκνωμένες τανίνες, είναι ολιγομερή ή πολυμερή μόρια φλαβαν-3-όλης και αποτελείται από μονομερή υπομονάδες φλαβανόλης που βρίσκονται στο υπόδημα του φλοιού (Adams, 2006; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006b) και οι οποίες είτε συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς C4-C8 ή C4-C6 (B τύπος) είτε συνδέονται με διπλούς δεσμούς με επιπλέον δεσμό C-2-O--C-7 (A τύπου) που στη συνέχεια υποκαθίσταται μέσω της γλυκοζυλίωσης και εστεροποίησης (Cheynier *et al.*, 2001) (Εικόνα 12).

Οι διμερείς προκυανιδίνες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής (Weinges *et al.*, 1968; Thompson *et al.*, 1972): οι τύπου B προκυανιδίνες με μοριακό τύπο (C₃₀H₂₆O₁₂), οι οποίες προκύπτουν από την συμπύκνωση δυο μονάδων φλαβαν – 3 –ολων οι οποίες συνδέονται με δεσμούς C4–C8 ή C4–C6 (Jackson, 2008). Οι τύπου A προκυανιδίνες με μοριακό τύπο (C₃₀H₂₄O₁₂) οι οποίες εκτός των δεσμών C4–C8 ή C4–C6, έχουν έναν αιθερικό δεσμό ανάμεσα στα άτομα άνθρακα C5 ή C7 του κατώτερου σκέλους και του ατόμου άνθρακα C2 του ανώτερου σκέλους του μορίου. Η μορφή B μπορεί να μετατραπεί στην A μέσω μιας πολύπλοκης διαδικασίας (Jackson, 2008).

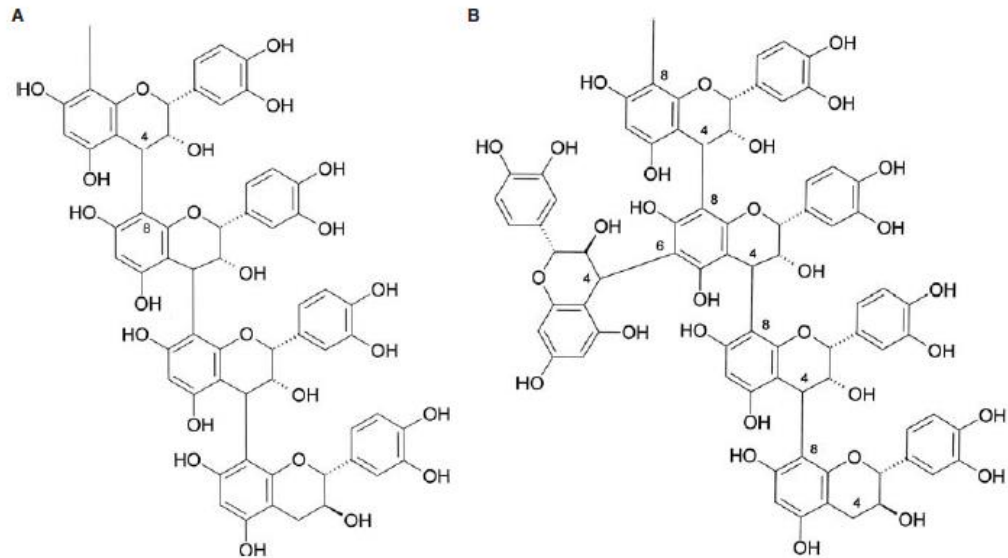


Figure 6.3 Examples of B-type condensed tannins in grapes: A, unbranched flavan-3-ol procyanidin; B, branched flavan-3-ol procyanidin.

Εικόνα 12: Τύπου A και B προκυανιδίνες

Πηγή: Jackson R.S. (2008). *Wine science principles and applications (3rd ed.)* Elsevier

Οι διμερείς προκυανιδίνες έχουν πολλές φορές το ενεργό $-OH$ της θέσης-3 του κεντρικού δακτυλίου εστεροποιημένο με γαλλικό οξύ, που συμβολίζεται συνήθως στους τύπους ως $-O-G$. Μπορεί η εστεροποίηση αυτή να έχει γίνει στο πάνω μέρος του μορίου (θέση -3) ή στο κάτω μέρος (θέση -3') ή και στα δύο (Κουράκου)

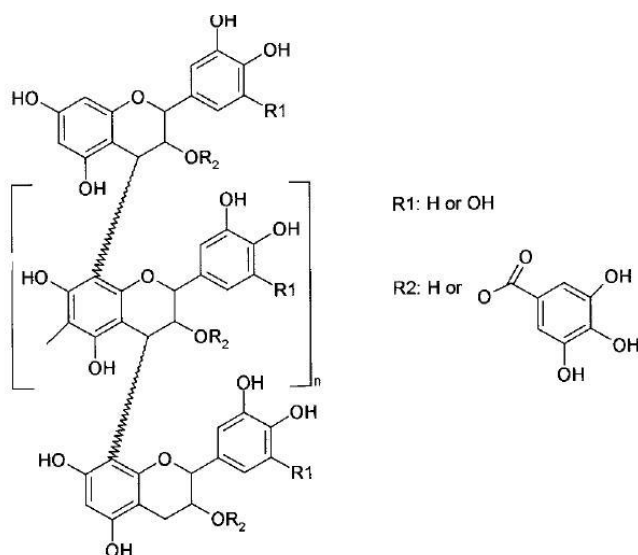
Οι τριμερείς προκυανιδίνες διακρίνονται επίσης σε δύο κατηγορίες: τύπου C όπου οι δεσμοί αντιστοιχούν σε αυτούς με τις προκυανιδίνες τύπου B και τύπου D όπου οι δεσμοί είναι τύπου A και B.

Ονομάζονται έτσι γιατί με θέρμανση σε όξινο περιβάλλον απελευθερώνουν ανθοκυανιδίνες. Οι ταννίνες είναι οι ουσίες που μπορούν να δημιουργούν σταθερούς δεσμούς με τις πρωτεΐνες και άλλα πολυμερή όπως οι πολυσακχαρίτες (Ribereau – Gayon, Glories, Maujean, Dubourdieu, 2006).

2.2.6.1 Δράση συμπυκνωμένων τανινών

Οι δομές των προανθοκυανιδινών (Εικόνα 13) διαφέρουν ως προς το βαθμό πολυμερισμού, τη θέση της σύνδεσης και τη φύση των επιμέρους μονάδων (Lorrain *et al.*, 2011). Οι προανθοκυανιδίνες έχουν μοριακά βάρη που ποικίλουν από 500 έως 3000, ώστε να χαρακτηρίζονται από συγκεκριμένες ιδιότητες, ειδάλως είτε σχηματίζουν ασταθείς ενώσεις είτε ο σχηματισμός ενώσεων παρεμποδίζεται. Έχουν τη δυνατότητα να συνενώνονται με πρωτεΐνες ή άλλα πολυμερή και σχηματίζουν αδιάλυτες ενώσεις με αποτέλεσμα να προκαλούν καθίζηση των πρωτεϊνών. Η δυνατότητα αυτή είναι πολύ σημαντική καθώς καθορίζει την αντίληψη της

στυπτικότητα στους οίνους (Robichaud & Noble 1990) διότι καθιζάνουν τις πρωτεΐνες και γλυκοπρωτεΐνες της σιέλου δημιουργώντας το αίσθημα της στυφής και πικρής γεύσης των οίνων. Επίσης συμμετέχουν στη διαύγαση των οίνων σχηματίζοντας μεγαλομοριακά σύμπλοκα τα οποία καθιζάνουν λόγω βάρους και παρασύρουν τα διάφορα αιωρήματα, ενώ παρεμποδίζουν και τη δράση των ενζύμων. (Ribéreau-Gayon, 2006). Οι προανθοκυανιδίνες έχουν αντιοξειδωτική δράση και άλλες θετικές επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία (Santos-Buelga & Scalbert 2000; Dixon *et al.*, 2004). Επίσης η συμβολή τους είναι εξίσου σημαντική στον οίνο και γενικότερα στις φυτικές τροφές (Labarbe *et al.*, 1999). Θεωρείται ότι στα γίγαρτα τα συγκεκριμένα συστατικά προσφέρουν προστασία από παθογόνους μύκητες (Mercier 1987; Dixon *et al.*, 2004) και την κατανάλωσή τους από πτηνά. Στους φλοιούς των ραγών θεωρείται ότι προστατεύουν από την υπεριώδη ακτινοβολία.



Εικόνα 13 : Γενική δομή των προανθοκυανιδινών στη ράγα των *Vitis vinifera* ποικιλιών

Πηγή: Saucier C., Mirabel M., Daviaud F., Longieras A., and Glories Y. (2001). Rapid Fractionation of Grape Seed Proanthocyanidins. *J. Agric. Food Chem.* 2001, 49, 5732 – 5735

2.2.6.2 Διαφορές σύστασης σε γίγαρτα και φλοιούς

Αποτελέσματα έδειξαν ότι οι τανίνες των σταφυλιών που προέρχονται από τους φλοιούς και τα γίγαρτα ποικίλουν σε μήκος, σύνθεση υπομονάδων και οργανοληπτικές ιδιότητες (Peleg *et al.*, 1999).

Οι προανθοκυανιδίνες των γιγάρτων αποτελούνται από προκυανιδίνες, ενώ οι υπομονάδες αποτελούνται από (+)-κατεχίνη (C), (-)-επικατεχίνη (EC) και γαλλικό εστέρα της επικατεχίνης (ECG) (Priour *et al.*, 1994; Romeyer *et al.*, 1986; Czochanska *et al.*, 1979).

Οι προανθοκυανιδίνες των φλοιών συμπεριλαμβάνουν τόσο προκυανιδίνη αλλά και προδελφινιδίνη και οι υπομονάδες συμπεριλαμβάνουν επιπρόσθετα (-)-επιγαλλοκατεχίνη (EGC) (Prieur, Rigaud, Cheynier, & Moutounet, 1994; Souquet, Cheynier, Brossaud, & Moutounet, 1996).

Στη ράγα οι κύριες μονάδες που βρίσκονται είναι η (+) – κατεχίνη, η (-) – επικατεχίνη, η (-)- γαλλική επικατεχίνη και η (-) – επιγαλλοκατεχίνη (Labarbe *et al.*, 1999).

Οι προανθοκυανιδίνες των φλοιών παρουσιάζουν μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού, έχουν μονομερείς φάβαν – 3 – όλες σε μικρότερη συγκέντρωση και σε μικρότερο βαθμό λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις εστεροποίησης των υπομονάδων, με γαλλικούς εστέρες που εκφράζεται ως ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ (%G), σε σχέση με τα γίγαρτα (Lograin *et al.*, 2011) που παρουσιάζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις γαλλικού εστέρα της επικατεχίνης (Cheynier, 2006).

Έρευνες έχουν δείξει ότι ο γονότυπος της ποικιλίας επιδρά στη σύνθεση των προανθοκυανιδινών και στο βαθμό πολυμερισμού (mDP) των φλοιών και των γιγάρτων (Chira *et al.*, 2009; Cosme *et al.*, 2009; Mattivi *et al.*, 2009).

2.2.6.3 Σχέση οργανοληπτικών παραμέτρων και mDP, %G

Είναι σημαντική η συμβολή τους στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων όπως η σταθεροποίηση του χρώματος έπειτα από ενώσεις με ανθοκυάνες μέσω φαινομένων συγχρωματισμού και συμπύκνωσης (Somers 1971, Haslam 1980, Vivar-Quintana, Santos-Buelga, Francia-Aricha, & Rivas-Gonzalo, 1999).

Στους οίνους οι προανθοκυανιδίνες προσδίδουν στυπτικότητα και σώμα (Noble 1990, Gacon *et al.*, 1996, Gawel 1998, Kallithraka *et al.*, 1997). Εντούτοις, οι προανθοκυανιδίνες από τα γίγαρτα και τους φλοιούς βρέθηκαν να είναι εξίσου στυπτικές όταν δοκιμάζονται στην ίδια συγκέντρωση σε ένα κρασί ή ρυθμιστικό μέσο, παρά τις μεγάλες διαφορές στη χημική τους δομή (Brossaud *et al.*, 2001).

Η ένταση της στυφής αίσθησης δεν σχετίζεται μόνο με την συγκέντρωση των προανθοκυανιδινών αλλά και με τον μέσο βαθμό πολυμερισμού (mDP) τους. Το μέγεθος του μορίου της προκυανιδίνης (mDP) είναι καθοριστικής σημασίας για την πικρή γεύση και την στυπτικότητα που αυτές προσδίδουν (Cheynier *et al.*, 2006, Gawel, 1998, Peleg *et al.*, 1999, Robichaud & Noble, 1990, Vidal *et al.*, 2003). Η στυφάδα αυξάνεται με την αύξηση του μεγέθους των προανθοκυανιδινών, (έως τουλάχιστον 8 με 10 μονάδες φλαβονολών) και έπειτα μειώνεται, όταν πλέον το

μόριο δεν είναι διαλυτό ή πολύ ογκώδες για να δεσμευτεί από τις πρωτεΐνες (Chira *et al.*, 2009, Sun *et al.*, 2013). Σε αντίθεση στα πολυμερισμένα μόρια που συμμετέχει και η αιθανάλη, η στυφάδα είναι λιγότερο έντονη (Chira *et al.*, 2012).

Τα μεγάλα μοριακού βάρους συστατικά διακρίνονται για την στυπτικότητά τους ενώ τα μονομερή διακρίνονται για την πικρή τους γεύση. Είναι γνωστό ότι το μοριακό μέγεθος των προανθοκυανιδινών επηρεάζει την πικράδα, δεδομένου ότι τα μονομερή είναι πιο πικρά από τα πολυμερή (Peleg *et al.*, 1999, Ribéreau-Gayon *et al.*, 1999).

Επίσης η στυφάδα έχει αναφερθεί ότι αυξάνεται με το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ (%G) (Cosme *et al.*, 2009, Chira *et al.*, 2011, Čurko *et al.*, 2014). Είναι πιθανό το %G να αυξάνει την αλληλεπίδραση των τανινών με τις διάφορες πρωτεΐνες, και επομένως την στυφή αίσθηση (Cheynier *et al.*, 1997)

2.2.6.4 Τανίνες, πολυμερισμός και παλαίωση

Οι τανίνες συμμετέχουν στα διάφορα στάδια της παλαίωσης των ερυθρών οίνων δρώντας αντιοξειδωτικά και προστατεύοντας τον οίνο από τις επιδράσεις του οξυγόνου, ενώ συμμετέχουν και στο ανεπιθύμητο σιδηρικό θόλωμα των οίνων μέσω των ενώσεων που σχηματίζουν με το Fe. Κατά τη διατήρηση και παλαίωση εξακολουθούν να πολυμερίζονται δημιουργώντας μεγαλομοριακά σύμπλοκα βάσει των οποίων διαμορφώνονται τα ιζήματα των χρωστικών ουσιών. Παράλληλα, αυξάνει η ένταση των ιδιοτήτων τους μέχρι ορισμένου σημείου, πέρα από το οποίο η ένταση αυτή μειώνεται. Παράδειγμα αποτελεί η μείωση της στυφής αίσθησης κατά την παλαίωση του οίνου. Τέλος, η μεταβολή του χρώματος στους οίνους από ζωηρό ερυθρό σε κεραμιδί είναι αποτέλεσμα του πολυμερισμού των τανινών σε συνδυασμό με την επίδραση του O₂, του Fe αλλά και άλλων παραγόντων. (Ribéreau-Gayon, 2006)

2.2.6.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την σύσταση των φαινολικών

Η περιεκτικότητα των ραγών σε φαινολικά συστατικά εξαρτάται από ένα πλήθος παραγόντων που αφορούν κλιματικά και γεωγραφικά χαρακτηριστικά, καλλιεργητικές τεχνικές, βαθμό ωρίμανσης, τον τρόπο οινοποίησης κ.α. Επίσης η κάθε ποικιλία *Vitis vinifera* θεωρείται καθοριστική για το φαινολικό δυναμικό και σε κάποιες περιπτώσεις η ιδιότητα αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της προέλευσης και αυθεντικότητας των ποικιλιών αμπέλου (Arvanitoyannis, Katsota,

Psarra, Soufleros, & Kallithraka, 1999; Forina, Armanino, Castino, & Ubigli, 1986). Θεωρούνται μόρια ιδιαίτερα δραστικά και σε αντίθεση με τις ανθοκυάνες και τις φλαβονόλες δεν συναντώνται σε μορφή γλυκοζιτών (Jackson, 2008). Ωστόσο βρίσκονται συνδεδεμένες με πολυσακχαρίτες στις ράγες και εκχυλίζονται ως σύμπλοκα κατά την οινοποίηση. Στην περίπτωση των λευκών οίνων η συγκέντρωσή τους επηρεάζεται από την ένταση της απολάσπωσης και είναι της τάξης των 100 mg/L ή 200-300 mg/L σε μη απολασπωμένα γλεύκη (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000, Κοτσερίδης, 2005/β).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΑΓΙΩΡΓΙΤΙΚΟ

Η ποικιλία Αγιωργίτικο είναι μια ερυθρή ποικιλία η οποία καλλιεργείται στην περιοχή της Νεμέας του Νομού Κορινθίας, για την παραγωγή του ομώνυμου οίνου. Γνωστή και ως Μαύρο Νεμέας ή Μαυρούδι (Νεμέας) αν και βάσει βιοχημικών μεθόδων, το συνώνυμο Μαυρούδι είναι διαφορετική ποικιλία.

Η αμπελουργική ζώνη παραγωγής ερυθρών ΟΠΑΠ (Οίνοι Ονομασίας Προελεύσεως Ανωτέρας Ποιότητας) «Νεμέα» είναι η μεγαλύτερη στην Ελλάδα και χαρακτηρίζεται από μεγάλη ετερογένεια εδαφικών και κλιματικών συνθηκών (υψόμετρο 250-850μ.) λόγω της μεγάλης έκτασης της. Η καλλιέργεια του Αγιωργίτικου καλύπτει το 80% των αμπελώνων της περιοχής. Η καλλιέργειά της συνιστάται και για το αμπελουργικό διαμέρισμα της Πελοποννήσου, για της Ν.Α. Αττικής, Πειραιώς, τους νομούς Αιτωλοακαρνανίας, Βοιωτίας και Εύβοιας και επιτρέπεται στους νομούς Δράμας, Πέλλας, Πιερίας και Φλώρινας (Σταυρακάκης, 2010).

3.1 Αμπελογραφικοί χαρακτήρες και φαινολικά στάδια

Όπως αναφέρει ο κ. Σταυρακάκης (2010), το Αγιωργίτικο έχει κορυφή νεαρής βλάστησης μετρίως ανοιχτή έως ανοιχτή, κιτρινοπράσινη, χνοώδης, κατά τόπους βαμβακώδης, με ρόδινη παρυφή. Τα νεαρά φύλλα είναι πράσινα, χνοώδη-βαμβακώδη στην κάτω επιφάνεια, στιλπνά, με μικρές ροδόχροες και ορειχάλκινες περιοχές, μεταξωτή στην άνω επιφάνεια του ελάσματος, ενώ τα ανεπτυγμένα φύλλα είναι μέτρια έως μεγάλα, σφηνοειδή και πεντάκολπα.

Ο ποδίσκος είναι βραχύς έως μέτριος που κατά κανόνα ξυλοποιείται πλήρως και αποκόπτεται δυσχερώς. Ο ποώδης βλαστός είναι οριζόντιος, αραχνοϋφής, πράσινος

εως κιτρινοπράσινος στην κοιλιακή πλευρά, πράσινος με ερυθρές ραβδώσεις στη νωτιαία πλευρά. Οι κόμβοι είναι αραχνοϋφείς και ερυθροί με πράσινα στίγματα. Οι 32 οφθαλμοί είναι πράσινοι με ερυθρές περιοχές. Η κληματίδα είναι ερυθροκαστανή έως ερυθροϊώδης με φακίδια, κυκλικής έως ελλειψοειδούς τομής, γωνιώδης και λεία. Το έλασμα είναι κυματώδες, ελαφρώς πομφολυγώδες, παχύ, με αναδιπλώσεις κατά μήκος των κύριων νευρώσεων, βαθυπράσινο και λείο στην άνω επιφάνεια, φαιοπράσινο και χνοώδες στην κάτω επιφάνεια. Ο μισχικός κόλπος είναι κλειστός, σχήματος V και έχει επικαλυπτόμενους λοβούς. Οι κατώτεροι κόλποι είναι βαθείς, με συγκλίνοντα χείλη, σχήματος U ή V. Οι νευρώσεις είναι κιτρινοπράσινες και χνοώδεις στην κάτω επιφάνεια του ελάσματος, ενώ οι οδόντες θεωρούνται μέτριοι έως μεγάλοι, με τις πλευρές σχεδόν ευθείες. Ο μίσχος είναι μέτριου μήκους και πάχους, πράσινος με ερυθροϊώδεις ραβδώσεις, χνοώδης και διαθέτει αραιά όρθια τριχίδια. Οι έλικες είναι διαλείπουσες, λείες, πράσινες, δισχιδείς και πολυσχιδείς, μέτριου έως μεγάλου μήκους (Σταυρακάκης, 2010).

Η σταφυλή είναι μέτρια, κωνική ή κυλινδροκωνική, συχνά διπλή, πυκνή έως πολύ πυκνή. Η ράγα θεωρείται μικρή έως μέτρια, σφαιρική και ενίοτε ωοειδής. Ο φλοιός είναι μετρίως παχύς έως παχύς, μετρίως ανθεκτικός, κυανομέλας, πλούσιος σε ανθοκυάνες και καλυμμένος με άφθονη ανθηρότητα. Η σάρκα είναι χυμώδης, γλυκιά έως ελαφρώς υπόξινη και μετρίως μαλακή. Τα γίγαρτα είναι συνήθως δύο ανά ράγα (2-3), μέτρια, απιοειδή και με παχύ ράμφος (Σταυρακάκης, 2010)

Η έναρξη βλάστησης συντελείται στα του 3ου δεκαήμερου του Μαρτίου και η πλήρης βλάστηση στις αρχές του 3ου δεκαήμερου του Απριλίου. Η έναρξη της άνθησης μέχρι την πλήρη άνθηση λαμβάνει χώρα το 2ο δεκαήμερο του Μαΐου, η έναρξη ωρίμανσης στα τέλη του 3ου δεκαήμερου του Ιουλίου και η πλήρης ωρίμανση το 3ο δεκαήμερο του Σεπτεμβρίου (μερικές φορές και νωρίτερα) (Σταυρακάκης, 2010).

3.2 Ιδιότητες και καλλιεργητική συμπεριφορά

Ποικιλία μετρίως ζωνρή έως ζωνρή, εύρωστη, όψιμης ωρίμανσης, πολύ παραγωγική. Ο τυφλός οφθαλμός είναι γόνιμος. Στους νέους αμπελώνες τα πρέμνα μορφώνονται σε γραμμικά σχήματα, το κλάδεμα καρποφορίας είναι βραχύ. Ιδιαίτερο ρόλο στην ποιότητα των παραγόμενων οίνων φαίνεται να παίζει η διαμόρφωση του ανάγλυφου του εδάφους και η αυξημένη ατμοσφαιρική υγρασία υπό την επίδραση των καταβατικών ανέμων, ειδικά στους ημιορεινούς αμπελώνες που επηρεάζουν

σημαντικά το βαθμό της υδατικής καταπόνησης των πρέμων συμβάλλοντας στην ομαλή ωρίμανση με όλες τις ευεργετικές επιπτώσεις στην ποιότητα των σταφυλιών και των παραγόμενων οίνων.

Η ποικιλία Αγιωργίτικο καλλιεργείται σε διάφορων ειδών εδάφη, αργιλώδη, αργιλοπηλώδη, μαργώδη, σχιστολιθικά, όπως είναι τα περισσότερα εδάφη της αμπελουργικής ζώνης της Νεμέας.

Η συμπεριφορά της ποικιλίας Αγιωργίτικο στους επιτραπέζιους και επιτόπιους εμβολιασμούς είναι ικανοποιητική και δεν παρουσιάζει προβλήματα μη αρμονικής συμβίωσης με τα αντιφυλλοξηρικά υποκείμενα της 110 R και 41 B που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά την πρώτη αναμείλωση αλλά και με τα 1103P,140 Ru.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ

4.1 ΣΚΟΠΟΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Στην παρούσα διατριβή γίνεται μελέτη του μέσου βαθμού πολυμερισμού των προανθοκυανιδινών (mDP) για την ποικιλία Αγιωργίτικο Π.Ο.Π Νεμέας, για τις τρεις συνεχόμενες χρονιές 2012, 2013, 2014, καθώς και διερεύνηση της προανθοκυανιδικής σύστασης όσον αφορά το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ (galloylation) (%G) και το ποσοστό προδελφινιδίων (%P).

Για την μελέτη χρησιμοποιήθηκαν δεκατρείς αμπελώνες της ποικιλίας Αγιωργίτικο από τέσσερις διαφορετικές υποζώνες της Νεμέας, όπου ο κάθε ένας βρίσκεται υπό διαφορετικές εδαφοκλιματικές συνθήκες.

- Υποζώνη Ασπρόκαμπος: Γαία Ασπρόκαμπος, Δαίμονας, Λύρα τελευταίο, Δούρου

Ο Ασπρόκαμπος είναι ορεινός, Βόρειο-Δυτικά της Νεμέας. Οι αμπελώνες βρίσκονται σε υψόμετρο 800 μ. χωρίς έντονες κλίσεις και τα εδάφη είναι αργιλώδη με αρκετό ανθρακικό ασβέστιο. Το κλίμα που επικρατεί είναι χειμώνας ψυχρός με χιόνια και βροχές, ενώ το καλοκαίρι επικρατούν πολύ υψηλές θερμοκρασίες την ημέρα και δροσερά βράδια.

- Υποζώνη Κούτσι: Τύμπανο, Παλαιό, Τσηντάρια, Πλάστιγγα, Ρουμελιώτη, Μπουρμπούλη

Το Κούτσι βρίσκεται Βόρειο-Ανατολικά του δήμου Νεμέας σε υψόμετρο 550 μ. Οι αμπελώνες που επιλέχθηκαν στην ημιορεινή περιοχή έχουν έντονες

κλίσεις δυτικά και τα εδάφη είναι φτωχά ασβεστολιθικά. Οι θερμοκρασίες είναι χαμηλότερες και οι αμπελώνες έχουν καλή έκθεση στον ήλιο.

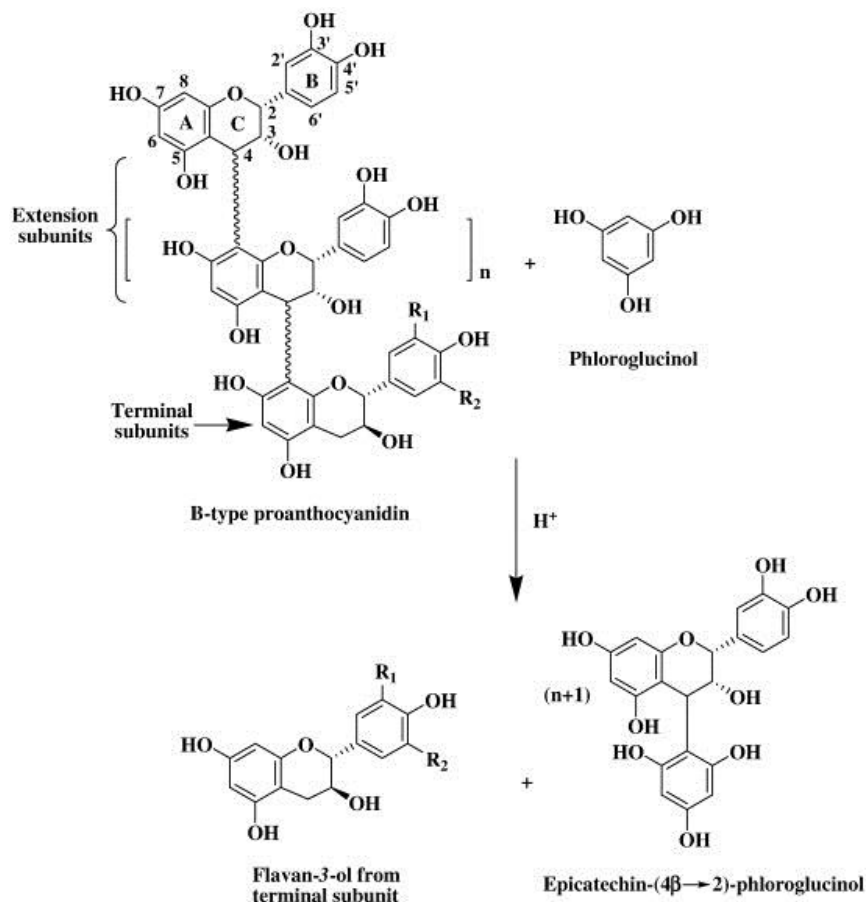
- Υποζώνη Κάμπος Νεμέας: Αντωνίου, Βαρελάς
Ο Κάμπος της Νεμέας και συγκεκριμένα οι αμπελώνες που επιλέχθηκαν βρίσκονται κάτω από το Κούτσι μέχρι και το χωριό Πετρί σε υψόμετρο 270 μ. Οι αμπελώνες δεν παρουσιάζουν έντονες κλίσεις και έχουν πολύ καλή έκθεση στον ήλιο.
- Υποζώνη Αρχαία Νεμέα: Αρχαία Νεμέα
Η Αρχαία Νεμέα βρίσκεται Νότιο-Ανατολικά της Νεμέας. Ο αμπελώνας βρίσκεται σε υψόμετρο 360 μ. χωρίς έντονη κλίση και είναι καλά εκτεθειμένος στο ηλιακό φως.

4.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Οι γευστικές ιδιότητες των τανινών εξαρτώνται τόσο από το μοριακό τους βάρος όσο και από τον βαθμό πολυμερισμού, γι' αυτό είναι αναγκαίος τόσο ο ποσοτικός υπολογισμός τους, όσο και ο προσδιορισμός της κατάστασης πολυμερισμού τους (συμπύκνωσης).

Προκειμένου να χαρακτηριστεί η δομή των προανθοκυανιδινών, εφαρμόζεται εκχύλιση από γίγαρτα ή φλοιούς με τη χρήση συγκεκριμένων διαλυτών, ακολουθούμενη από κλασμάτωση προανθοκυανιδινών, σύμφωνα με το μοριακό μέγεθός τους. Επειδή η απομόνωση προανθοκυανιδινών και ο προσδιορισμός τους είναι δύσκολος, χρησιμοποιούνται συχνά διαδικασίες αποπολυμερισμού για να διευκολύνουν την μελέτη τους. Η αντίδραση των συμπυκνωμένων τανινών με οξύ παρουσία ενός πυρηνόφιλου αντιδραστήριου (για παράδειγμα φλορογλουσινόλης) (Priour *et al.*, 1994, Souquet *et al.*, 1996) επιτρέπει την υδρόλυση των πολυμερών σε υπομονάδες και στην συνέχεια με την βοήθεια της υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC) είναι δυνατός ο υπολογισμός της μέσης μοριακής μάζας, που εκφράζεται ως μέσος βαθμός πολυμερισμού.

Μέσω λοιπόν την φλωρογλουσινόλυσης είναι δυνατός ο προσδιορισμός των υπομονάδων των προανθοκυανιδινών, λόγω της σχετικής ευκολίας με την οποία οι δεσμοί μεταξύ φλαβονοειδών διασπώνται. Ως εκ τούτου, κάτω από όξινες συνθήκες, οι προανθοκυανιδίνες αποπολυμερίζονται απελευθερώνοντας τερματικές υπομονάδες ως μονομερή φλαβαν-3-ολών και επεκτατικές ηλεκτρονιόφιλες υπομονάδες φλαβαν-3-ολών (Εικόνα 14).



Εικόνα 14: Μηχανισμός αντίδρασης φλωρογλουσινόλυσης

4.3 ΠΟΡΕΙΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

4.3.1 Προετοιμασία δείγματος

Για την πραγματοποίηση των αναλύσεων πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία 100 ραγών, οι οποίες αφού ζυγίσθηκαν, καταψύχθηκαν εντός δυο ωρών. Οι φλοιοί απομονώθηκαν από την σάρκα, με το χέρι χρησιμοποιώντας απιονισμένο νερό και σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας, παρομοίως και τα γίγαρτα απομονώθηκαν από την σάρκα. Αφού στέγνωσαν σε ρεύμα αέρα, καταψύχθηκαν και έγινε λυοφιλίωση για 48 ώρες. Στη συνέχεια με την βοήθεια του μύλου κονιορτοποιήθηκαν και λυοφιλιωποιήθηκαν εκ νέου για 48 ώρες.

4.3.2 Απομόνωση φαινολικών συστατικών από γίγαρτα και φλοιούς

Η απομόνωση των φαινολικών συστατικών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες (Chira *et al.*, 2011, Lorrain *et al.*, 2011). Σε σωλήνα φυγοκέντρου των 50ml προστίθενται 3g σκόνης γιγάρτων (το ίδιο και για φλοιούς), 25ml διάλυμα 80/20^{v/v} ακετόνη/νερό και αφότου ομογενοποιηθεί αρκετά με την βοήθεια vortex, παραμένει για 3 ώρες σε shaker στις 240rpm στους 25°C. Στη

συνέχεια γίνεται φυγοκέντρωση για 15 λεπτά στις 8000rpm στους 20°C και το εκχύλισμα (A) αποθηκεύεται στους -20°C.

Στο εναπομείναν στερεό υπόλειμμα προσθέτουμε 25ml του δεύτερου διαλύτη 60/40^{v/v} μεθανόλη /H₂O και αφότου ομογενοποιηθεί αρκετά με την βοήθεια vortex, παραμένει για 2,5 ώρες σε shaker στις 240rpm στους 25°C. Γίνεται φυγοκέντρωση για 15 λεπτά στις 8000rpm στους 20°C και το εκχύλισμα (B) αποθηκεύεται στους -20°C

Τα δύο εκχυλίσματα (A+B) αναμιγνύονται και μπορούν να αποθηκευτούν στους -20°C. Από το παραπάνω συλλέγονται 20ml τα οποία συμπυκνώνονται, υπό κενό με τη χρήση συσκευής περιστροφικού αποστακτήρα (rotary evaporator) για περίπου 15λεπτά στους 45°C και 50rpm , μέχρι ξηρού.

Το διάλυμα που προκύπτει μεταγγίζεται σε, προστίθεται λίγο νερό, παραμένει στην κατάψυξη για μια μέρα και λυοφιλιώνεται μέχρι ξηρού για 48 ώρες. Στην συνέχεια προσδιορίζεται το ξηρό βάρος των εκχυλισμάτων.

4.3.3 Απομόνωση ολιγομερών και πολυμερών προανθοκυανιδινών

Ζυγίζονται 400mg σκόνης γιγάρτων ή 500mg σκόνης φλοιών (που προέκυψε μετά την εκχύλιση Ακετόνη/H₂O και Μεθανόλη/H₂O) σε falcon με καπάκι των 50ml και προστέθηκαν 10ml 5% αιθανόλη σε νερό και το δείγμα αναδεύεται σε vortex. Στη συνέχεια γίνονται διαδοχικές εκχυλίσεις:

A. Προστίθενται 10ml χλωροφόρμιο, για την αποβολή των λιπόφιλων ενώσεων (Chira *et al.*, 2011, Lorrain *et al.*,2011) και αφού αναδευθεί σε vortex για 1λεπτό, φυγοκεντρείται, στις 4000rpm για 10 λεπτά στους 14°C.

Μετά την φυγοκέντρωση δημιουργούνται δύο διακριτές φάσεις, όπου το υπερκείμενο διάλυμα παραμένει στο falcon και η υποκείμενη φάση χλωροφορμίου αποχύνεται στα απόβλητα. Επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία άλλες 2 φορές και κρατείτε το τελικό υπερκείμενο που προκύπτει από τις τρις αυτές εκχυλίσεις στο ίδιο falcon.

B. Στο υπερκείμενο που κρατείτε γίνεται εκχύλιση με οξικό αιθυλεστέρα τρεις φορές για την απομόνωση δυο φάσεων: η μεν οργανική φάση, με τις μικρού μοριακού βάρους προκυανιδίνες (ολιγομερείς και μονομερείς τανίνες) και η υδατική φάση με τις μεγάλου μοριακού βάρους προκυανιδίνες (πολυμερείς τανίνες) (Chira *et al.*, 2011, Lorrain *et al.*,2011).

Προστίθενται 10ml οξικός αιθυλεστέρας και αφού αναδευθεί σε vortex για 1 λεπτό, φυγοκεντρείται, στις 4000rpm για 10λεπτά στους 14°C.

Δημιουργούνται δυο διακριτές φάσεις, η υπερκείμενη-οργανική φάση και η υποκείμενη-υδατική φάση, όπου λαμβάνεται η υπερκείμενη οργανική φάση σε vial και στην εναπομείναν επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία άλλες 2 φορές.

Συγκεντρώνουμε τις φάσεις του οξικού αιθυλεστέρα (υπερκείμενη οργανική φάση) σε ένα vial όλες μαζί και σε ένα άλλο vial (ζυγισμένο το καθαρό βάρος) την υποκείμενη υδατική φάση.(αποθηκεύονται στους -20°C).

Τα 30 ml του οξικού αιθυλεστέρα, αφού προσθέσουμε 5ml νερό, εξατμίζονται υπό κενό με τη χρήση συσκευής περιστροφικού αποστακτήρα (rotary evaporator) και μεταγγίζεται προσθέτοντας νερό, σε (ζυγισμένο) vial και τοποθετείται στην κατάψυξη για μια μέρα και λυοφιλιώνεται μέχρι ξηρού για 48 ώρες.

Η υδατική φάση τοποθετείται κατευθείαν στην κατάψυξη για μια μέρα και στην συνέχεια για λυοφιλίωση για 48 ώρες.

4.3.4 Υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC) ανάλυση

Για την ανάλυση με HPLC των δειγμάτων, η σκόνη που προκύπτει από την λυοφιλίωση επαναδιαλύεται με μεθανόλη (2 επαναλήψεις) σύμφωνα με τις εξής αναλογίες:

Γίγαρτα: 0.005g σκόνης γιγάρτων σε erpendorf και 1ml μεθανόλη

Φλοιοί: 0,01g σκόνης φλοιών σε erpendorf και 500μl μεθανόλη

Το διάλυμα αυτό διατηρείται στην κατάψυξη έως τέσσερις ημέρες.

Για την αντίδραση με φλωρογλουσινόλη ετοιμάζεται το παρακάτω διάλυμα (Διαλύονται 1g φλωρογλουσινόλη 0,2g ascorbic acid και 170μl 37% HCl σε μεθανόλη μέχρι τελικού όγκου 20ml. Το διάλυμα διατηρείται στην κατάψυξη για 15 μέρες). Επίσης ετοιμάζεται και διάλυμα CH_3COONa 40mM (Διαλύονται 0,164g οξικό νάτριο σε H_2O μέχρι τελικού όγκου 50ml)

Η αντίδραση με φλωρογλουσινόλη που λαμβάνει χώρα είναι η εξής: Σε erpendorf προστίθενται 100μl δείγματος και 100μl διαλύματος-φλωρογλουσινόλη, γίνεται ανάδευση και το διάλυμα παραμένει για 30λεπτά στους 50°C . Στο τέλος του χρόνου η αντίδραση σταματάει με την προσθήκη 1ml διαλύματος οξικού νατρίου. Το δείγμα φιλτράρεται με 0,2μm φίλτρο σύριγγας και τοποθετείται σε μπουκαλάκι και με ένεση δια χειρός ακολουθεί η έγχυση στην HPLC στήλη και ακολουθεί η χρωματογραφία. Για κάθε δείγμα προκύπτουν δυο χρωματογραφήματα προκειμένου να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα του πειράματος. Η ταυτοποίηση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των προϊόντων φλωρογλουσινόλης και των τερματικών μονάδων

(Kennedy and Jones, 2001, Chira *et al.*, 2009, Lorrain *et al.*,2011) που ελευθερώνονται πραγματοποιείται με την βοήθεια της HPLC βασιζόμενοι στον χρόνο συγκράτησης των κορυφών που ανιχνεύθηκαν σε σχέση με αυτές των αρχικών ενώσεων. Στη συνέχεια βάση αυτού μπορεί να υπολογιστεί ο βαθμός πολυμερισμού (M_{dp}), το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ (galloylation) (%G) και το ποσοστό προδελφινιδίων %P.

Οι ενώσεις προανθοκυανιδινών που ανιχνεύονται σύμφωνα με (Kallithraka *et al.* (2006), Kyraleou *et al.* (2014)) είναι οι εξής:

Τερματικές υπομονάδες:

(+)-κατεχίνη (C)

(-)-επικατεχίνη (EC)

(-)-επιγαλλοκατεχίνη (EGC)

γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης (ECG)

Επεκτατικές υπομονάδες:

κατεχίνη-φλωρογλουσινολή (C-P)

επικατεχίνη-φλωρογλουσινολή (EC-P)

επιγαλλοκατεχίνη-φλωρογλουσινολή (EGC-P)

γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης-φλωρογλουσινολή (ECG-P)

Η στήλη της HPLC είναι XTerra RP18 (3.5μm, 4,6x100mm) (Waters). Η κινητή φάση αποτελείται από τον διαλύτη (A) υδατικό διάλυμα 0,1% οξικού οξέος και το διάλυμα (B) μεθανόλη. Ο ρυθμός ροής είναι 1ml/min, με όγκο δείγματος 20ml, ανίχνευση στα UV-280nm και το πρόγραμμα βαθμιδωτής έκλυσης είναι το εξής:

Πίνακας 1 : Πρόγραμμα βαθμιδωτής έκλυσης HPLC

Χρόνος (min)	Διαλύτης A (1%οξικού οξέος σε νερό)	Διαλύτης B MeOH
Αρχικές συνθήκες	95	5
1	84	16
7	78	22
8	65	35
15	58	42
16	0	100
19	0	100
20	5	95

Τα δεδομένα αναλύθηκαν στατιστικά με την ανάλυση της διακύμανσης (analysis of variance - ANOVA) για έναν παράγοντα, με επίπεδο σημαντικότητας $p < 0.05$, του προγράμματος Statistica V.7 (Statsoft Inc., Tulsa, Ok). Για τη σύγκριση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το Fisher's LSD (Least Significant Difference) test.

Οι συσχετισμοί μεταξύ των παραμέτρων διερευνήθηκαν με την βοήθεια του Pearson Correlation coefficient (excel).

4.3.4.1 Δημιουργία πρότυπων χρωματογραφημάτων:

Στην χρησιμοποίηση των χρόνων συγκράτησης ως μέθοδο ταυτοποίησης συστατικών, οι συνθήκες πρέπει να ελέγχονται πολύ προσεκτικά. Ο χρόνος συγκράτησης επηρεάζεται άμεσα από την θερμοκρασία της στήλης, την ακριβή σύσταση του διαλύτη, την φύση της στατικής φάσης αλλά και την πίεση που χρησιμοποιείται.

Για τον λόγο αυτό για την ταυτοποίηση χρησιμοποιήθηκε πρότυπη καμπύλη από άλλη στήλη HPLC, αλλά επίσης πραγματοποιήθηκε δημιουργία πρότυπων χρωματογραφημάτων, στην συγκεκριμένη στήλη που χρησιμοποιήθηκε, ξεχωριστή για την οργανική και την υδατική φάση τόσο των φλοιών όσο και των γιγάρτων.

Για συγκεκριμένο δείγμα, της υδατικής φάσης των φλοιών και των γιγάρτων, αλλά και της οργανικής φάσης των γιγάρτων πραγματοποιήθηκε η αντίδραση φλωρογλουσινόλυσης όπως περιγράφεται παραπάνω αλλά, πραγματοποιήθηκε και χωρίς την αντίδραση φλωρογλουσινόλυσης. Σε erpendorf προστέθηκαν 100μl δείγματος και 100μl διαλύματος φλωρογλουσινόλη, έγινε ανάδευση και αμέσως η αντίδραση σταμάτησε με την προσθήκη 1ml διαλύματος οξικού νατρίου. Το δείγμα πέρασε από φίλτρο σύριγγας με 0,2μm και τοποθετήθηκε σε μπουκαλάκι και με ένεση δια χειρός ακολούθησε η έγχυση στην HPLC στήλη και ακολούθησε η χρωματογραφία. Βάση αυτών των χρωματογραφημάτων έγινε η ταυτοποίηση (Παράρτημα 1-8). Για την οργανική φάση των φλοιών δεν υπήρχε δείγμα αρκετό για αντίδραση χωρίς φλωρογλουσινόλυση.

Πίνακας 2: Δομικά χαρακτηριστικά και σύνθεση των τανινών των γιγάρτων και των φλοιών για τις χρονιές 2012,2013,2014 της ποικιλίας Αγιωργίτικο.

ΥΠΟΖΩΝΗ	ΑΜΠΕΛΩΝΑΣ		2012				2013				2014			
			Πολυμερή Φλοιών	Ολιγομερή Φλοιών	Πολυμερή Γιγάρτων	Ολιγομερή Γιγάρτων	Πολυμερή Φλοιών	Ολιγομερή Φλοιών	Πολυμερή Γιγάρτων	Ολιγομερή Γιγάρτων	Πολυμερή Φλοιών	Ολιγομερή Φλοιών	Πολυμερή Γιγάρτων	Ολιγομερή Γιγάρτων
ΑΣΠΡΟΚΑΜΠΟΣ	Γαια	mDP	2,93	1,19	8,04	1,63	5,35	1,33	8,48	1,76	2,88	1,23	7,53	1,68
		%G	1,01	4,11	6,46	11,88	1,03	3,70	5,58	10,29	0,54	1,72	7,35	13,86
		%P	44,76	72,69			46,67	50,74			46,48	66,46		
	Δαίμονας	mDP	3,22	1,22	7,50	1,71	5,20	1,33	7,85	1,72	2,71	1,25	8,57	1,76
		%G	0,79	3,59	7,03	10,49	0,78	3,13	5,42	11,40	0,64	2,28	6,84	13,76
		%P	47,54	70,57			42,07	52,91			46,06	64,67		
	Λυρα τελευταίο	mDP	3,38	1,07	8,16	1,92	6,02	1,36	7,37	1,66	1,79	1,13	7,48	1,82
		%G	0,63	2,61	5,98	10,67	1,18	3,53	6,42	10,81	0,73	1,27	6,37	10,99
		%P	53,96	79,66			39,81	52,07			56,28	74,45		
	Δούρου	mDP	2,23	1,13	7,31	1,71	α.δ	α.δ	α.δ	α.δ	2,08	1,09	6,81	1,80
		%G	0,61	3,14	7,21	11,05	α.δ	α.δ	α.δ	α.δ	0,63	2,28	6,71	11,44
		%P	56,66	77,49			α.δ	α.δ	α.δ	α.δ	59,78	78,20		
ΚΟΥΤΣΙ	Ρουμελιώτη	mDP	2,36	1,09	7,62	1,79	6,46	1,28	7,52	1,81	2,41	1,14	6,69	1,72
		%G	0,93	2,38	6,54	10,29	0,71	4,98	6,55	9,65	0,63	2,49	7,18	11,78
		%P	54,57	76,77			47,88	56,93			56,39	69,52		
	Τύμπανο	mDP	3,32	1,08	8,31	1,96	6,14	1,16	7,54	1,92	2,11	1,09	6,66	1,87
		%G	0,78	2,33	6,01	9,96	0,73	5,32	6,71	10,92	0,60	2,51	6,41	10,71
		%P	58,59	81,54			58,43	64,47			70,16	77,33		

	Μπουρμπούλη	mDP	2,88	1,07	7,20	1,80	5,83	1,21	7,13	1,82	2,25	1,07	6,62	1,80
		%G	0,79	1,90	6,99	9,11	0,90	5,07	7,29	9,57	0,56	2,09	7,10	11,61
		%P	50,60	82,13			51,84	60,17			60,14	76,88		
	Πλάστιγγα	mDP	4,20	1,09	7,23	1,71	7,95	1,18	7,03	1,71	2,49	1,13	7,80	1,81
		%G	0,84	2,98	7,06	10,19	0,71	3,88	7,76	10,51	0,70	2,42	8,21	12,98
		%P	46,72	81,55			51,80	58,62			55,34	73,31		
	Παλαιό	mDP	3,82	1,14	7,61	1,76	5,47	1,27	6,58	1,66	1,98	1,14	5,84	1,72
		%G	0,71	3,53	6,26	9,67	0,85	3,79	5,43	8,84	0,68	1,61	6,42	9,85
		%P	52,09	63,68			50,18	55,45			61,46	72,66		
	Τσηντάρια	mDP	4,44	1,08	7,25	1,81	7,72	1,28	7,63	1,82	2,35	1,11	6,53	1,90
		%G	0,66	3,90	6,20	8,34	0,74	3,86	5,85	9,64	0,76	2,55	5,71	11,91
		%P	51,09	77,60			47,92	54,60			58,12	75,13		
ΚΑΜΠΟΣ	Αντωνίου	mDP	2,70	1,13	8,33	1,84	8,96	1,29	7,56	1,85	2,90	1,16	6,84	1,72
		%G	0,84	4,35	6,55	10,83	0,78	1,89	6,57	11,02	0,63	2,75	6,61	10,14
		%P	50,19	76,29			46,50	57,30			45,65	69,80		
	Βαρελάς	mDP	2,79	1,10	8,15	1,79	5,78	1,22	7,34	1,75	2,83	1,21	7,56	1,77
		%G	0,74	2,24	6,02	8,69	0,99	4,99	6,24	9,56	0,71	2,21	6,02	11,94
		%P	47,09	80,83			41,25	61,83			49,92	64,84		
ΑΡΧΑΙΑ ΝΕΜΕΑ	Αρχαία Νεμέα	mDP	4,68	1,09	8,16	2,02	6,17	1,31	7,07	1,78	1,99	1,09	6,71	1,87
		%G	0,70	5,60	6,22	11,59	0,69	4,03	6,04	10,35	0,61	2,01	6,84	10,23
		%P	51,00	75,28			44,94	53,72			63,52	74,29		

mDP: βαθμός πολυμερισμού, %G: ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ, %P: ποσοστό προδελφινιδινών, α.δ.: απουσία δείγματος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 ΣΥΣΧΕΤΙΣΕΙΣ ΤΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΤΑΝΙΝΩΝ ΑΝΑ ΑΜΠΕΛΩΝΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΧΡΟΝΙΕΣ 2012, 2013, 2014

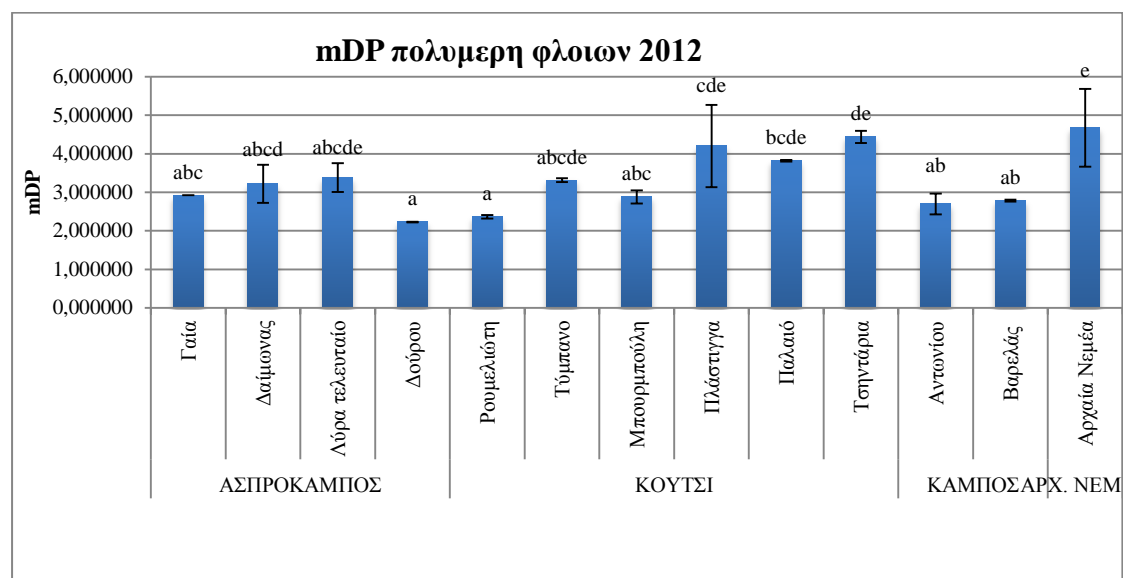
Από την επεξεργασία του χρόνου συγκράτησης των κορυφών που ανιχνεύθηκαν, προκύπτει για τον κάθε αμπελώνα από τους δεκατρείς αμπελώνες ποικιλίας Αγιωργίτικου, από τέσσερις διαφορετικές υποζώνες της Νεμέας, το mDP, %G, %P (Πίνακας 2).

Τα αποτελέσματα συγκρίνονται παρακάτω μετά από στατιστική επεξεργασία ($p < 0,5$), ως προς τον βαθμό πολυμερισμού mDP, το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ (%G) και το ποσοστό προδελφινιδών (%P) για την κάθε χρονιά.

5.1.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΤΟΥΣ 2012

5.1.1.1 Βαθμός πολυμερισμού mDP

Πολυμερή φάση των φλοιών του 2012

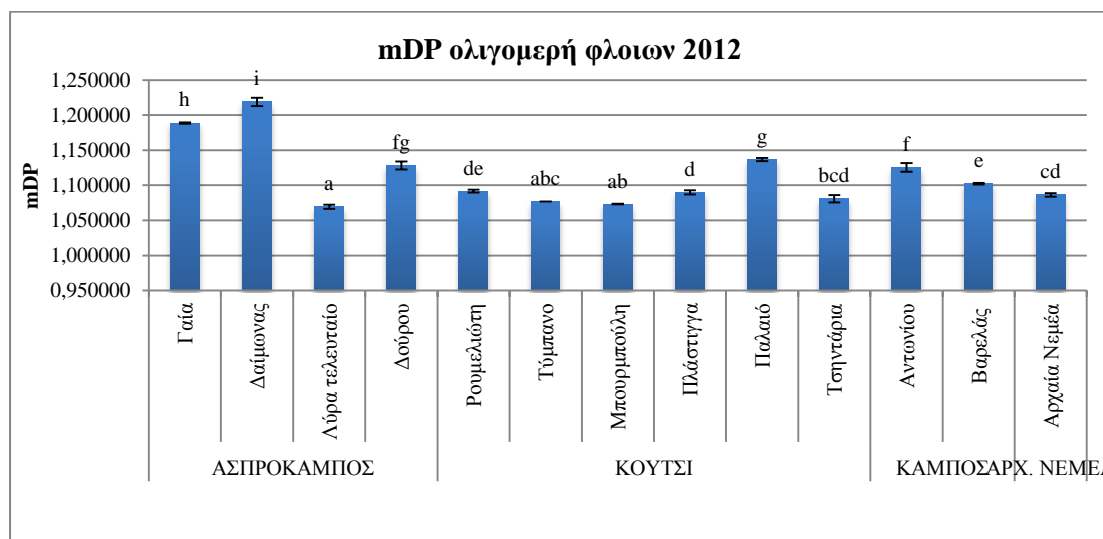


Διάγραμμα 1: Βαθμός πολυμερισμού mDP της πολυμερής φάσης των φλοιών του 2012 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την πολυμερή φάση των φλοιών του 2012 το mDP κυμαίνεται από 2,22 έως 4,67 (Διάγραμμα 1). Παρατηρείται ότι ενώ υπάρχει στατιστική ομοιογένεια, δεν υπάρχει κάποια ομοιογένεια μεταξύ των αμπελώνων που ανήκουν στην ίδια υποζώνη. Στον Δούρου συναντάμε την μικρότερη τιμή mDP ενώ είναι ένα από τα μέσου υψομέτρου αμπελοτεμάχια του Ασπρόκαμπου ενώ το αμπελοτεμάχιο του αντίστοιχου υψομέτρου, Δαίμονας, έχει αρκετά ψιλότερη τιμή mDP. Αντίστοιχα παρόμοια

χαμηλή τιμή παρουσιάζει το Ρουμελιώτη στην υποζώνη Κούτσι που βρίσκεται κατά 200m χαμηλότερα. Στην υποζώνη Κούτσι επίσης όμως συναντάμε μερικές από τις ψιλότερες τιμές mDP, στους αμπελώνες που βρίσκονται στην Πλάστιγγα και στα Τσηντάρια. Την υψηλότερη τιμή mDP την κατέχει η Αρχαία Νεμέα η οποία βρίσκεται σε ελάχιστα πιο χαμηλό υψόμετρο από το Τσηντάρια. (Παράρτημα 3)

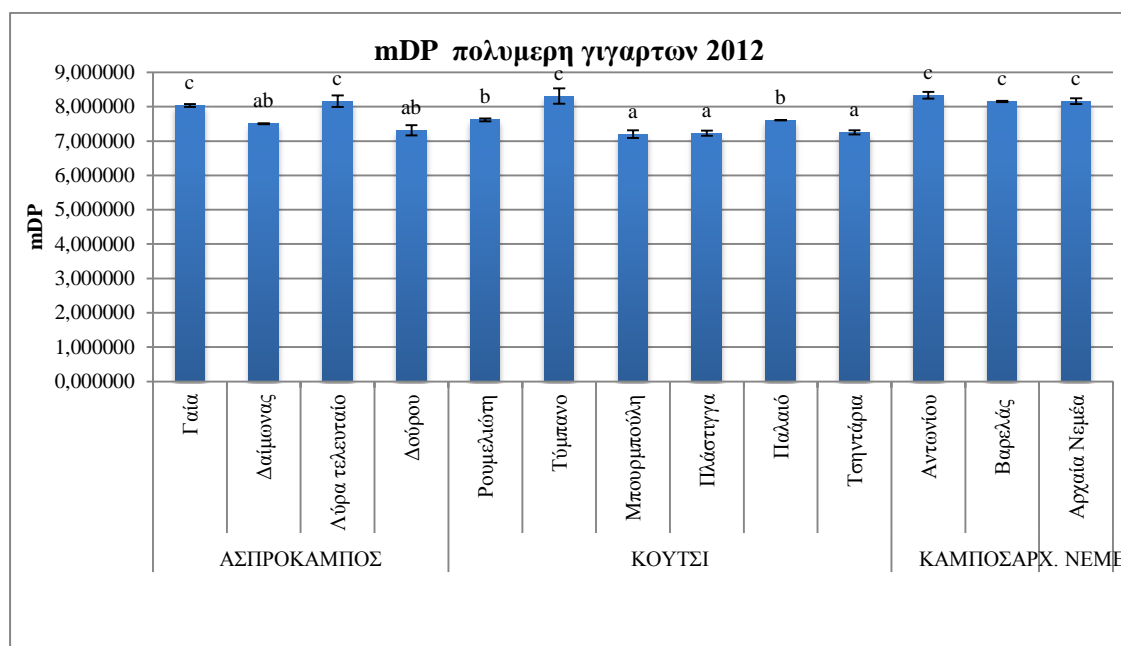
Ολιγομερή φάση των φλοιών του 2012



Διάγραμμα 2: Βαθμός πολυμερισμού mDP της ολιγομερής φάσης των φλοιών του 2012 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την ολιγομερή φάση των φλοιών του 2012 το mDP κυμαίνεται από 1,06 έως 1,18 (Διάγραμμα 2) τιμή πολύ μικρότερη από αυτή της πολυμερής φάσης. Παρατηρείτε ότι υπάρχει σχετική ομοιογένεια μεταξύ των αμπελώνων στην υποζώνη Κούτσι, με εξαίρεση το Παλαιό που παρουσιάζει αρκετά ψιλότερη τιμή και διαφέρει στατιστικά από τα υπόλοιπα (Παράρτημα 3). Όσο βέβαια για την υποζώνη Ασπρόκαμπος παρατηρούμε ότι εμφανίζει, συγκριτικά και με όλους τους αμπελώνες, την ψιλότερη τιμή mDP στο Δαίμονας αλλά και την μικρότερη στο Λύρα Τελευταίο, ενώ βρίσκονται στο ίδιο σχεδόν υψόμετρο.

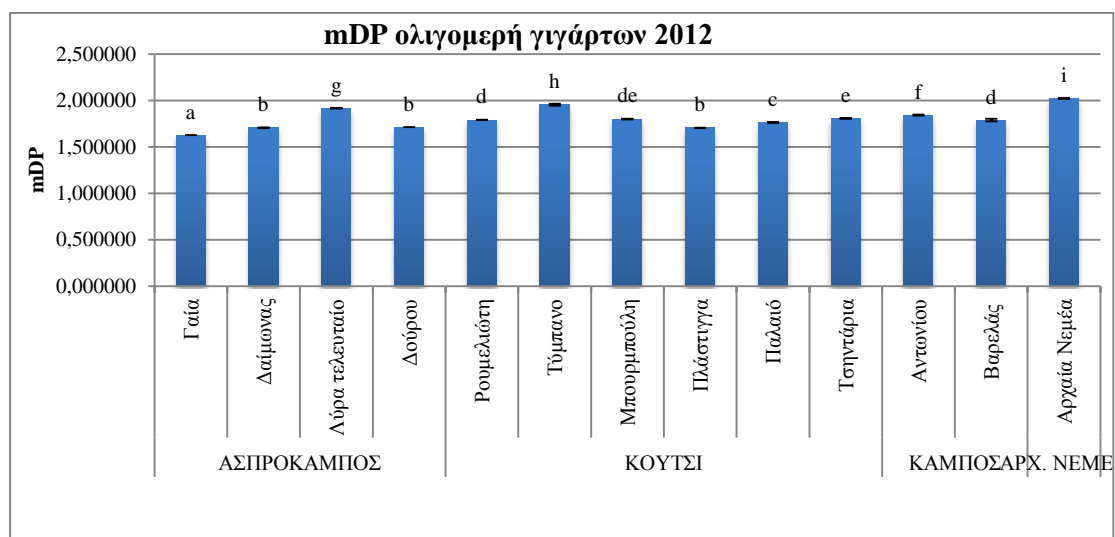
Πολυμερή φάση των γιγάρτων του 2012



Διάγραμμα 3: Βαθμός πολυμερισμού mDP της πολυμερής φάσης των γιγάρτων του 2012 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την πολυμερή φάση των γιγάρτων του 2012 το mDP κυμαίνεται από 7,19 έως 8,33 (Διάγραμμα 3) τιμή έως και τριπλάσια από αυτήν των πολυμερών των φλοιών. Οι τιμές δεν παρουσιάζουν μεταξύ τους μεγάλες διαφορές και παρατηρείται μια ομοιογένεια, παρόλα αυτά δεν παρατηρείται ομοιογένεια ανά υποζώνη. Επίσης παρατηρείτε στατιστική ομοιογένεια για τα Γαία, Λύρα Τελευταίο, Τύμπανο, Αντωνίου, Βαρελάς και Αρχαία Νεμέα των οποίων τα υψόμετρα και τα εδαφικά χαρακτηριστικά ποικίλουν (Παράρτημα 3).

Ολιγομερή φάση των γιγάρτων του 2012

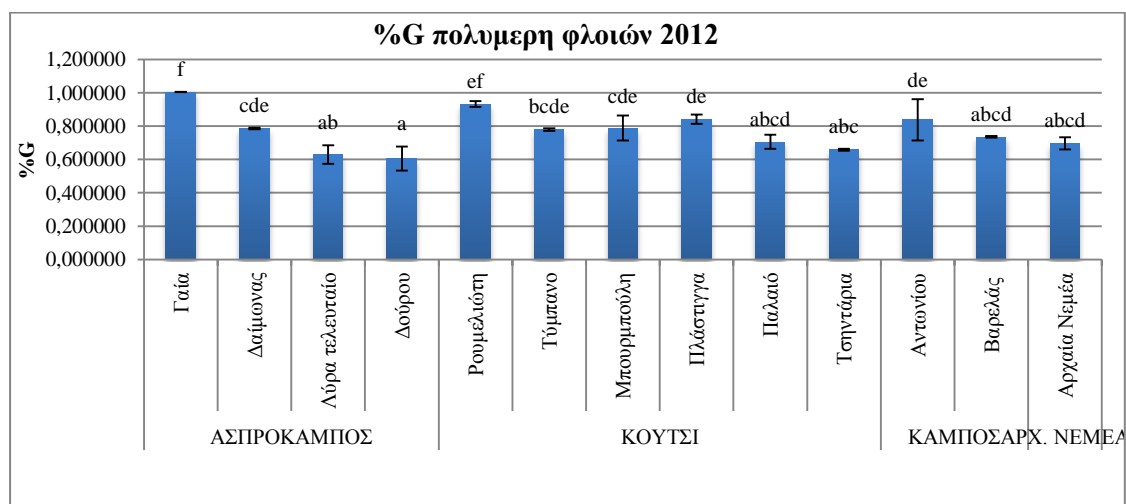


Διάγραμμα 4 : Βαθμός πολυμερισμού mDP της ολιγομερής φάσης των γιγάρτων του 2012 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την ολιγομερή φάση των γιγάρτων του 2012 το mDP κυμαίνεται από 1,62 έως 2,02 (Διάγραμμα 4) τιμή πολύ μικρότερη από αυτή των πολυμερών των γιγάρτων αλλά και ελαφρώς μεγαλύτερη από αυτή των μονομερών των φλοιών. Οι τιμές δεν παρουσιάζουν μεταξύ τους μεγάλες διαφορές αν και χαρακτηρίζονται από στατιστική ανομοιογένεια. Τις ψιλότερες τιμές mDP τις συναντάμε στο Λύρα Τελευταίο, Τύμπανο και Αρχαία Νεμέα (Παράρτημα 3).

5.1.1.2 Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G

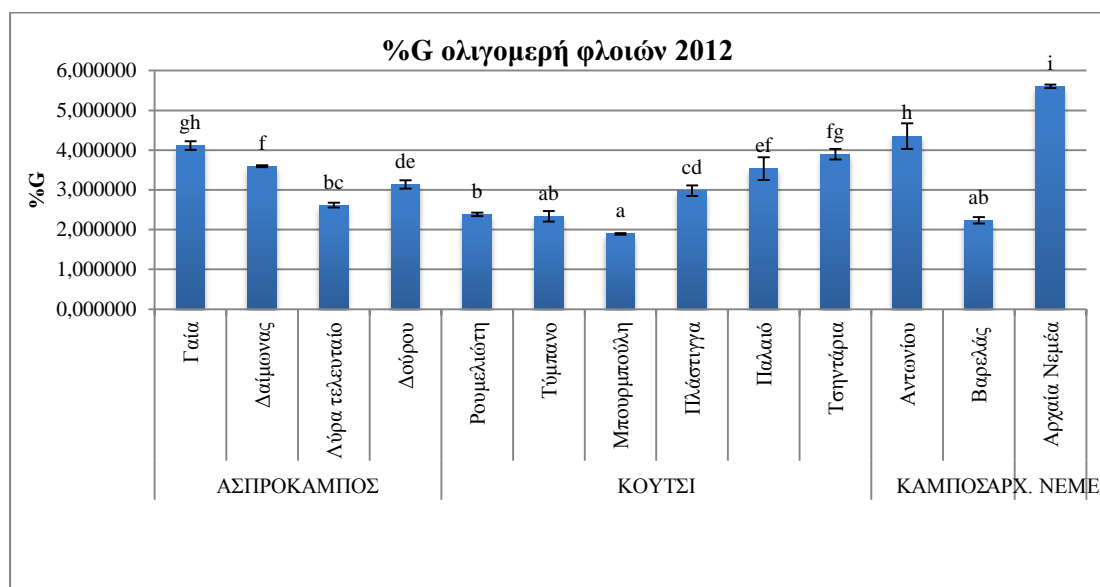
Πολυμερή φάση των φλοιών του 2012



Διάγραμμα 5 : Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G, της πολυμερής φάσης των φλοιών του 2012 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την πολυμερή φάση των φλοιών του 2012 το %G κυμαίνεται από 0,6 έως 1,0 (Διάγραμμα 5) τιμή με μικρό εύρος, παρόλα αυτά μεταξύ όλων των αμπελώνων και των αμπελώνων της ίδιας υποζώνης, παρατηρείτε στατιστική ανομοιογένεια. Πιο αναλυτικά στην υποζώνη Ασπρόκαμπος το Δούρου εμφανίζει το χαμηλότερο %G χωρίς να χαρακτηρίζεται από κάποια ιδιαιτερότητα όσο αφορά τα χαρακτηριστικά του, ταυτόχρονα επίσης παρουσιάζει στατιστική ομοιογένεια με τα Λύρα τελευταίο, Παλαιό, Τσηντάρια, Βαρελάς και Αρχαία Νεμέα. Επίσης στο Γαία Ασπρόκαμπος παρατηρείται η μεγαλύτερη τιμή %G και το οποίο φαίνεται ως στατιστικά ομοιογενές με το Ρουμελιώτη χωρίς επίσης να ανήκουν στην ίδια υποζώνη (Παράρτημα 3).

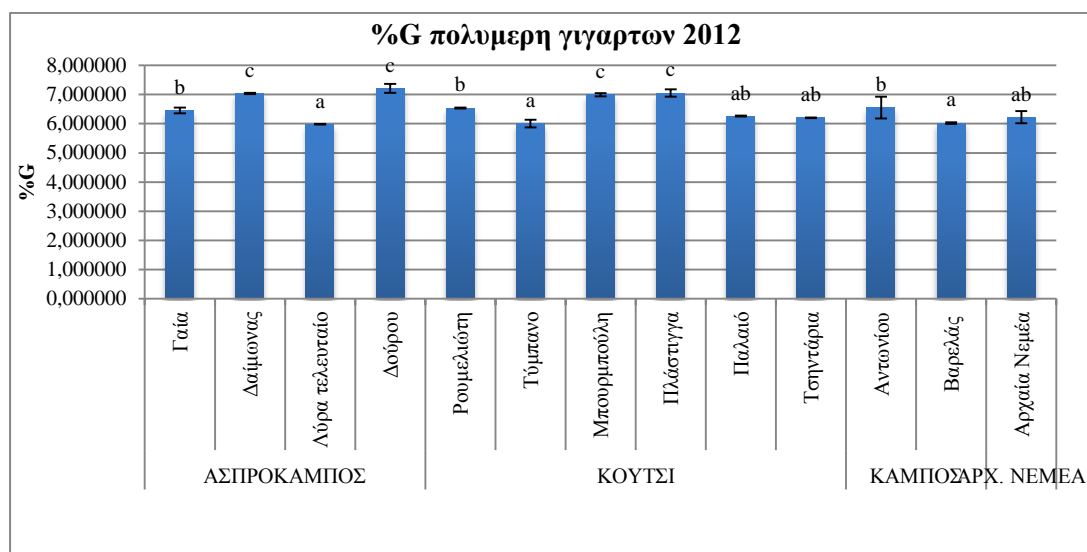
Ολιγομερή φάση των φλοιών του 2012



Διάγραμμα 6: Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G, της ολιγομερής φάσης των φλοιών του 2012 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την ολιγομερή φάση των φλοιών του 2012 το %G κυμαίνεται από 1,8 έως 5,6 (Διάγραμμα 6) και παρατηρούμε έντονη στατιστική ανομοιογένεια. Σε κάθε υποζώνη υπάρχουν έντονες διαφορές μεταξύ των αμπελώνων. Στο Κούτσει το Μπουρμπούλη παρουσιάζει το χαμηλότερο ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ , ενώ η υψηλότερη τιμή παρατηρείται στο Αρχαία Νεμέα (Παράρτημα 3).

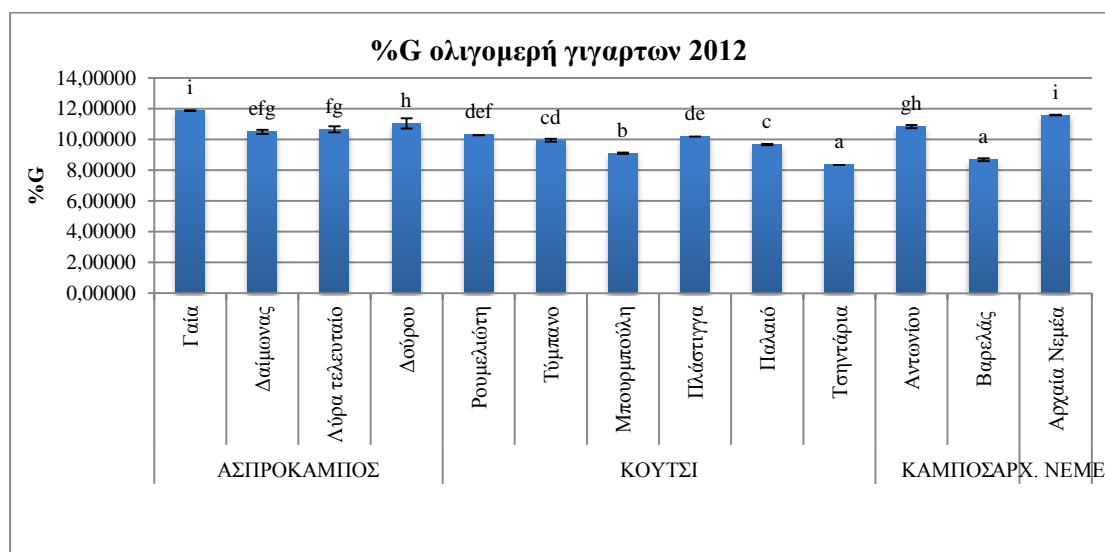
Πολυμερή φάση των γιγάρτων του 2012



Διάγραμμα 7: Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G, της πολυμερής φάσης των γιγάρτων του 2012 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την πολυμερή φάση των γιγάρτων του 2012 το %G κυμαίνεται από 5,9 έως 7,05 (Διάγραμμα 7) τιμή πολύ μεγαλύτερη από αυτή των φλοιών και για τις δυο φάσεις. Παρατηρείτε στατιστική ομοιογένεια μεταξύ αυτών που χαρακτηρίζονται από τις χαμηλότερες τιμές, Λύρα, Τύμπανο, Παλαίο, Τσηντάρια, Βαρελάς και Αρχαία Νεμέα. Οι ίδιοι αμπελώνες παρουσιάζουν στατιστική ομοιογένεια και για τις τιμές του %G στην πολυμερή φάση των φλοιών (Παράρτημα 3).

Ολιγομερή φάση των γιγάρτων του 2012

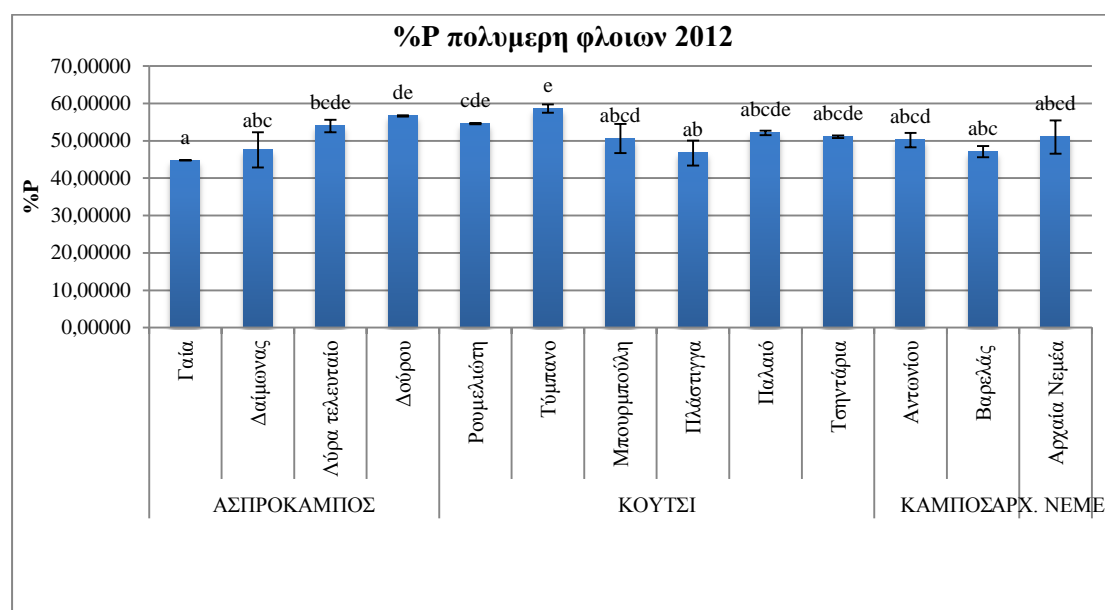


Διάγραμμα 8: Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G, της ολιγομερής φάσης των γιγάρτων του 2012 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την ολιγομερή φάση των γιγάρτων του 2012 το %G κυμαίνεται από 8,3 έως 11,8 (Διάγραμμα 8) τιμή ακόμα μεγαλύτερη από τα πολυμερή των γιγάρτων αλλά και από τα ολιγομερή των φλοιών. Επίσης και εδώ παρουσιάζεται στατιστική ανομοιογένεια με την χαμηλότερη τιμή στα Τσηντάρια και Βαρελάς που ανήκουν σε διαφορετική υποζώνη. Την μεγαλύτερη τιμή έχουν αντίστοιχα τα Γαία και Αρχαία Νεμέα (Παράρτημα 3).

5.1.1.3 Ποσοστό προδελφινιδινών %P

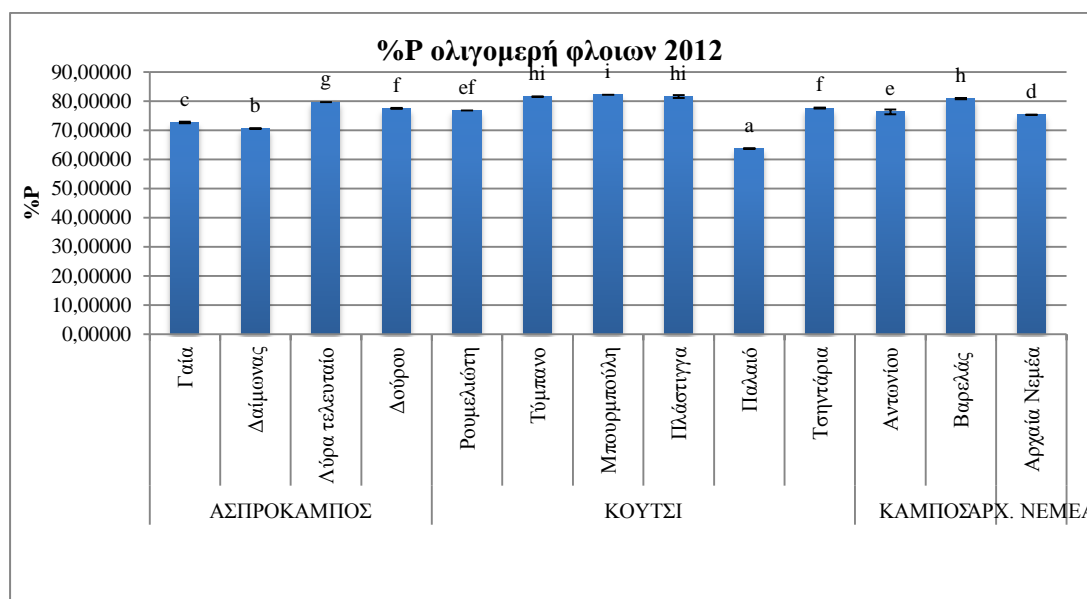
Πολυμερή φάση των φλοιών του 2012



Διάγραμμα 9: Ποσοστό προδελφινιδινών %P, της πολυμερής φάσης των φλοιών του 2012 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την πολυμερή φάση των φλοιών του 2012 το %P κυμαίνεται από 44,7 έως 58,5 (Διάγραμμα 9). Παρατηρείται ότι η χαμηλότερη τιμή συναντάται στον αμπελώνα Γαία ο οποίος παρουσιάζει στατιστική ομοιογένεια με τους αρκετούς αμπελώνες που μελετήθηκαν ενώ μόνο με έναν αμπελώνα από την υποζώνη Ασπρόκαμπος που ανήκει, τον Δαίμονα. Επίσης για την υποζώνη Κούτσι το μεγαλύτερο ποσοστό προδελφινιδινών εντοπίζεται στο Τύμπανο το οποίο δεν διαφέρει στατιστικά από τα Δούρου και Ρουμελιώτη. (Παράρτημα 3).

Ολιγομερή φάση των φλοιών του 2012



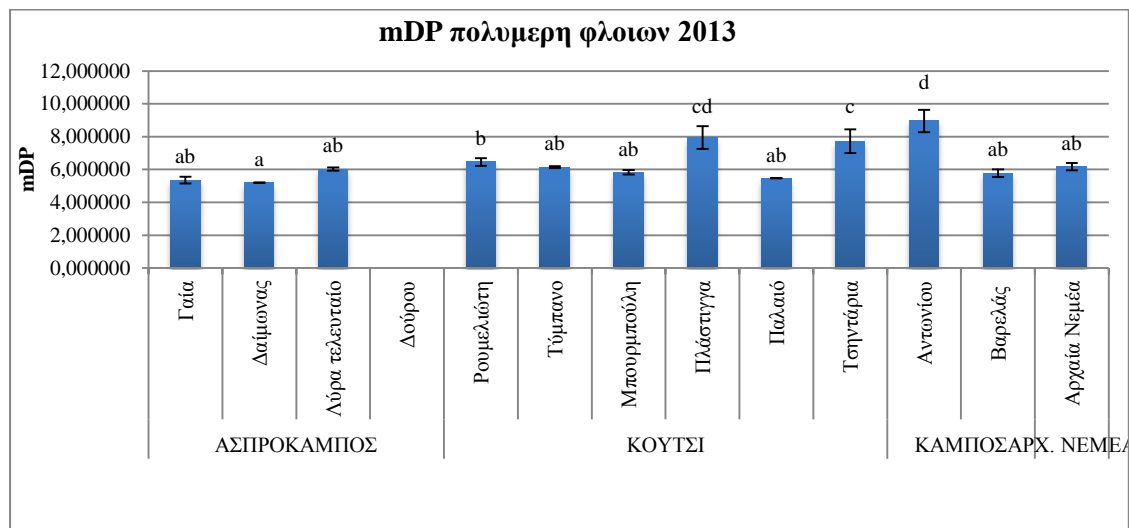
Διάγραμμα 10: Ποσοστό προδελφινιδινών %P, της ολιγομερής φάσης των φλοιών του 2012 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την ολιγομερή φάση των φλοιών του 2012 το %P κυμαίνεται από 63,6 έως 82,1 (Διάγραμμα 10) τιμή έως και διπλάσια από την πολυμερή φάση των φλοιών του 2012. Παρατηρείται μεγάλη στατιστική ανομοιογένεια μεταξύ των αμπελώνων της ίδιας υποζώνης αλλά και των διαφορετικών υποζωνών. Το Τύμπανο, παρουσιάζει στατιστική ομοιογένεια με το Πλάστιγγα και τον Βαρελά ως προς τις τιμές του %P. Ενώ το Παλαιό κατέχει το χαμηλότερο ποσοστό προδελφινιδινών (Παράρτημα 3).

5.1.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΤΟΥΣ 2013

5.1.2.1 Βαθμός πολυμερισμού mDP

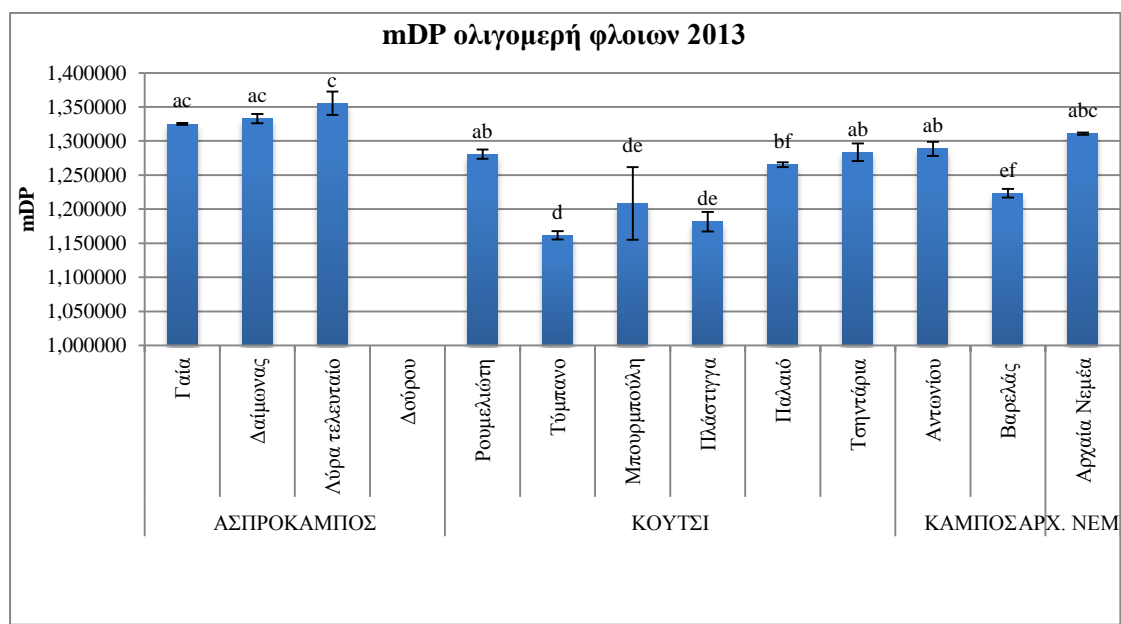
Πολυμερή φάση των φλοιών του 2013



Διάγραμμα 11: Βαθμός πολυμερισμού mDP της πολυμερής φάσης των φλοιών του 2013 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την πολυμερή φάση των φλοιών του 2013 το mDP κυμαίνεται από 5,2 έως 8,9 (Διάγραμμα 11) τιμή αρκετά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη για το 2012. Παρατηρείται ότι υπάρχει ομοιογένεια στατιστική με εξαίρεση τους αμπελώνες Πλάστιγγα, Τσηντάρια και Αντωνίου που παρουσιάζουν στατιστική ομοιογένεια μεταξύ τους αλλά όχι με τους υπόλοιπους αμπελώνες και ταυτόχρονα είναι οι αμπελώνες με την μεγαλύτερη τιμή mDP. (Παράρτημα 3).

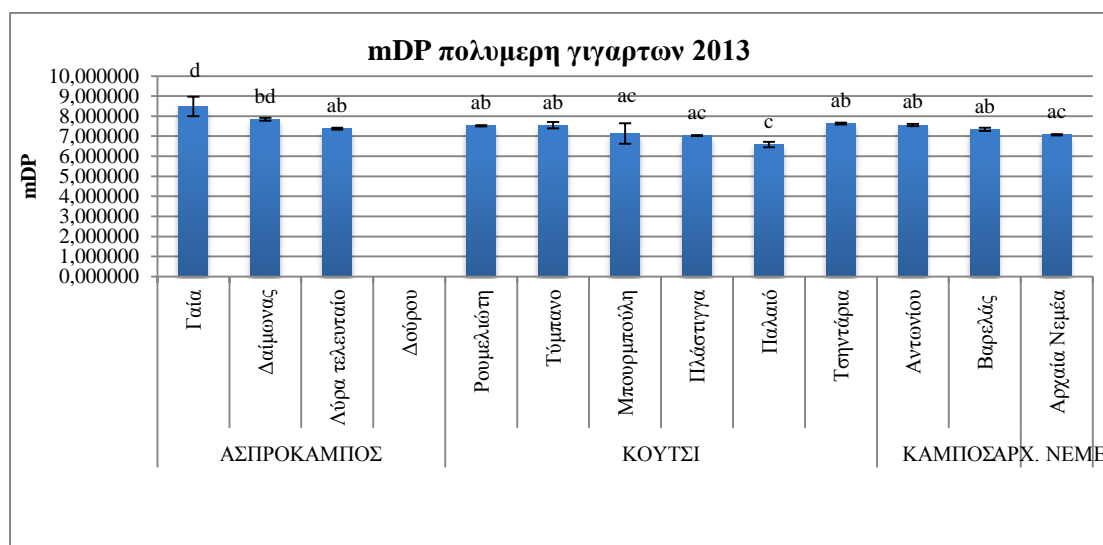
Ολιγομερή φάση των φλοιών του 2013



Διάγραμμα 12: Βαθμός πολυμερισμού mDP της ολιγομερής φάσης των φλοιών του 2013 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την ολιγομερή φάση των φλοιών του 2013 το mDP κυμαίνεται από 1,16 έως 1,35 (Διάγραμμα 12) τιμή κοντά στην αντίστοιχη του 2012 και με μεγάλη διαφορά από αυτή των πολυμερών του 2013. Ενώ το mDP κυμαίνεται σε ένα εύρος τιμών μικρής απόκλισης, παρατηρείται ότι οι αμπελώνες του Ασπρόκαμπου παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές. Εξίσου μεγάλη τιμή mDP αλλά και στατιστική ομοιότητα με την υποζώνη Ασπρόκαμπος παρουσιάζει και η Αρχαία Νεμέα. Επίσης παρατηρείται στατιστική ομοιότητα για τα Τύμπανο, Πλάστιγγα, Μπουρμπούλη της υποζώνης Κούτσι. Ενώ τα Ρουμελιώτη και Παλαιό έχουν πολύ μεγαλύτερη τιμή mDP από αυτά (Παράρτημα 3).

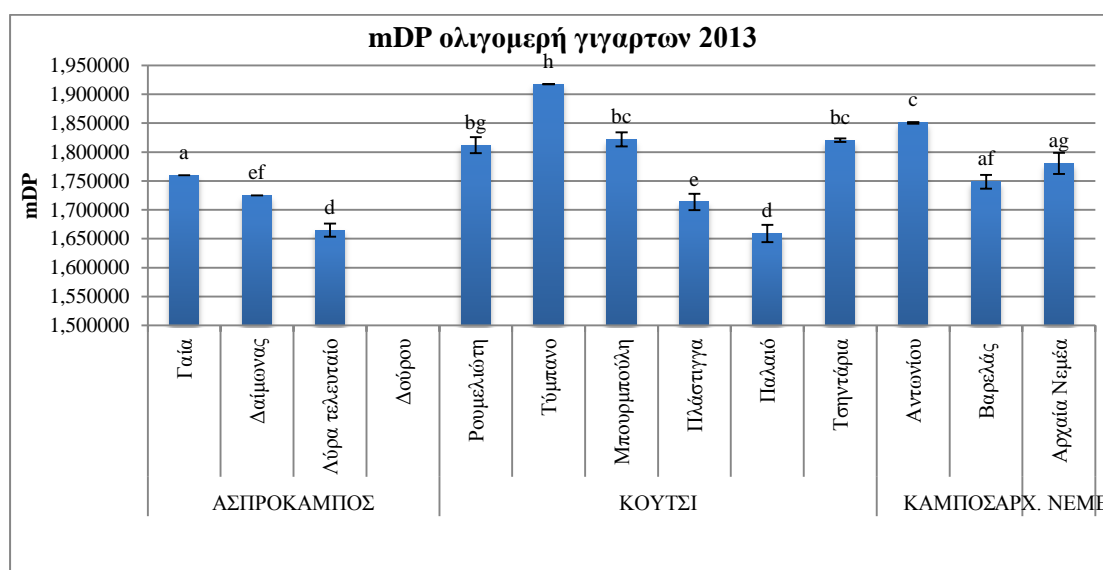
Πολυμερή φάση των γιγάρτων του 2013



Διάγραμμα 13: Βαθμός πολυμερισμού mDP της πολυμερής φάσης των γιγάρτων του 2013 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την πολυμερή φάση των γιγάρτων του 2013 το mDP κυμαίνεται από 6,5 έως 8,4 (Διάγραμμα 13) εύρος τιμών ελαφρώς ψιλότερο από τα πολυμερή των φλοιών του 2013. Ενώ δεν υπάρχουν μεγάλες αποκλίσεις ανάμεσα στις τιμές, στο Παλαιό παρατηρήθηκε στατιστική ομοιογένεια μόνο με τα Μπουρμπούλη, Πλάστιγγα, Αρχαία Νεμέα. Επίσης το μεγαλύτερο mDP αποτυπώνεται για το Γαία Ασπρόκαμπος που χαρακτηρίζεται από το μεγαλύτερο υψόμετρο όλων (Παράρτημα 3).

Ολιγομερή φάση των γιγάρτων του 2013

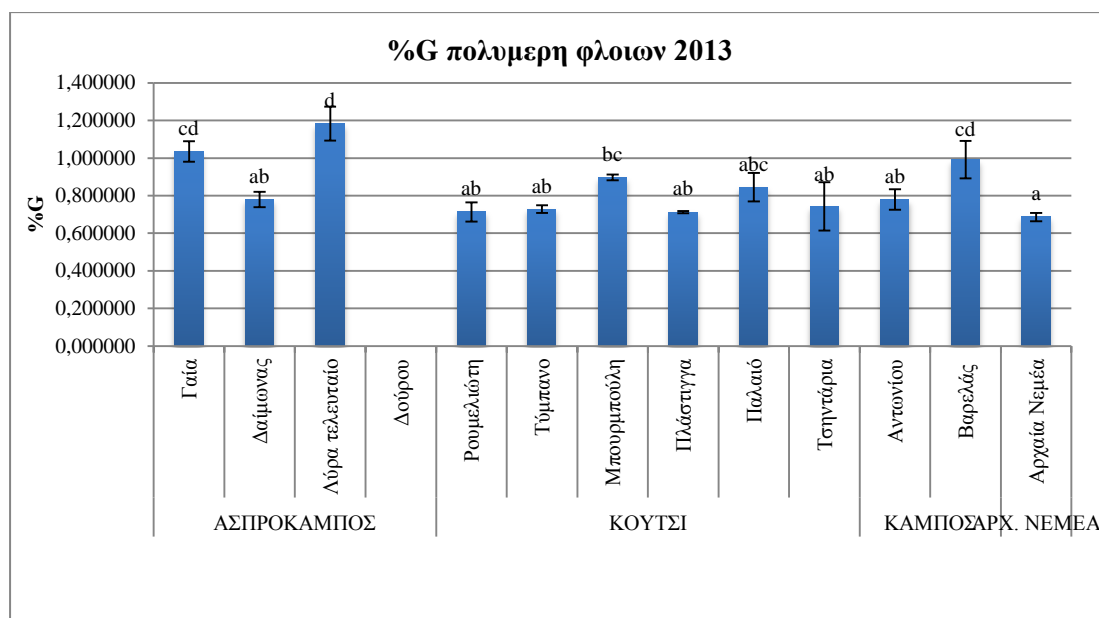


Διάγραμμα 14: Βαθμός πολυμερισμού mDP της ολιγομερής φάσης των γιγάρτων του 2013 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την ολιγομερή φάση των γιγάρτων του 2013 το mDP κυμαίνεται από 1,65 έως 1,91 (Διάγραμμα 14) εύρος τιμών μεγαλύτερο από αυτό των μονομερών των φλοιών 2013 και στην ίδια κλίμακα με αυτό των μονομερών των γιγάρτων του 2012. Παρατηρείται μεγάλη ανομοιογένεια στατιστική τόσο στη γενική εικόνα όλων των αμπελώνων όσο και για τις επιμέρους υποζώνες. Οι αμπελώνες που παρουσιάζουν στατιστική ομοιογένεια δεν ανήκουν στην ίδια υποζώνη. Στο Κούτσι συναντήσαμε τον αμπελώνα Τύμπανο με την μεγαλύτερη τιμή mDP, αλλά ταυτόχρονα και το Παλαιό με την μικρότερη τιμή (Παράρτημα 3).

5.1.2.2 Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G

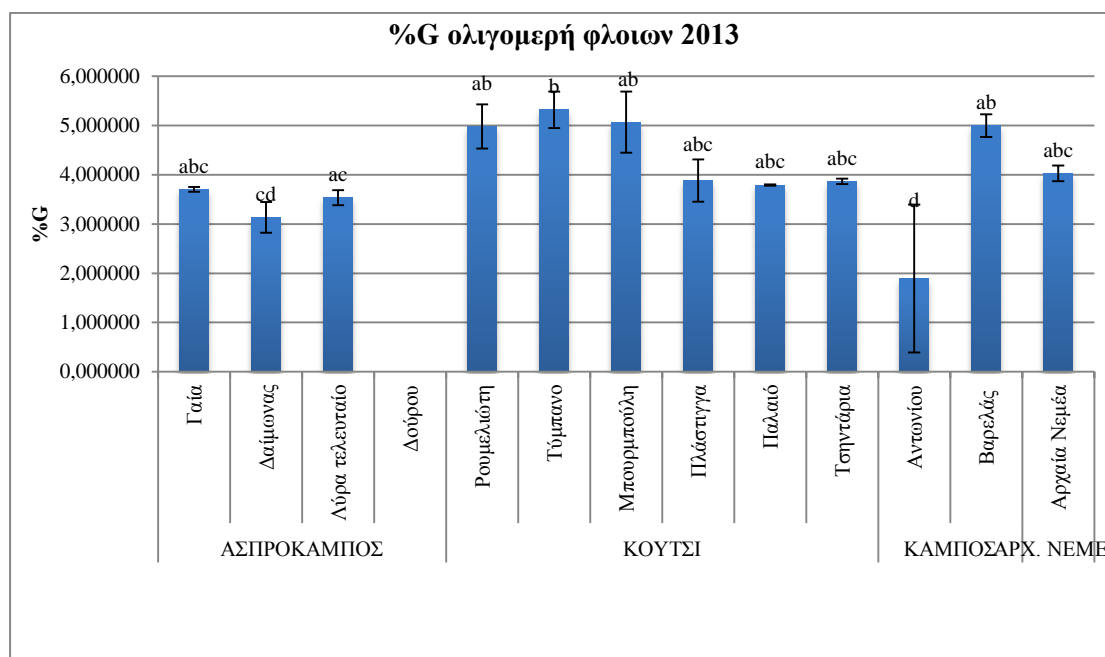
Πολυμερή φάση των φλοιών του 2013



Διάγραμμα 15: Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G, της πολυμερής φάσης των φλοιών του 2013 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την πολυμερή φάση των φλοιών του 2013 το %G κυμαίνεται από 0.7 έως 1,18 (Διάγραμμα 15) ένα εύρος τιμών αρκετά κοντά σε αυτό για τα πολυμερή των φλοιών του 2012. Παρατηρείται μια στατιστική ομοιογένεια στα αποτελέσματα της υποζώνης Κούτσι. Αντίθετα με την υποζώνη Κάμπος που παρουσιάζει σημαντικές στατιστικές διαφορές. Στην υποζώνη Ασπρόκαμπος παρατηρείται ότι έχουμε το μεγαλύτερο ποσοστό %G (Παράρτημα 3).

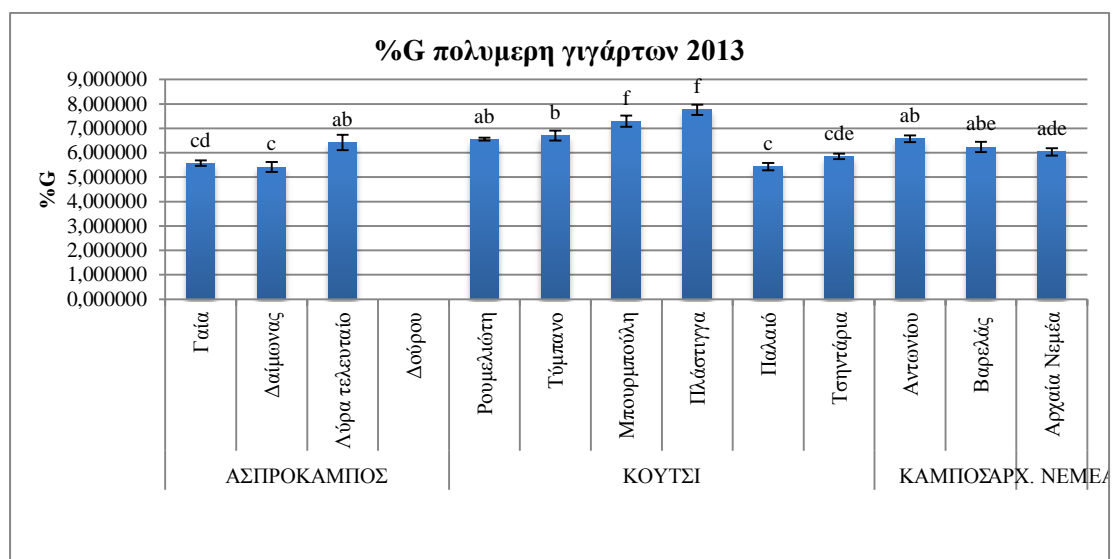
Ολιγομερή φάση των φλοιών του 2013



Διάγραμμα 16: Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G, της ολιγομερής φάσης των φλοιών του 2013 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την ολιγομερή φάση των φλοιών του 2013 το %G κυμαίνεται από 1,8 έως 4,9 (Διάγραμμα 16) τιμή κοντά με τα ολιγομερή φλοιών του 2012 και μεγαλύτερη από τα πολυμερή φλοιών του 2013. Ενώ παρατηρείται στατιστική ομοιογένεια στα αποτελέσματα δεν υπάρχει κάποιος διαχωρισμός που μπορεί να γίνει ανά υποζώνη. Καθώς για άλλη μια φορά επιβεβαιώνεται η ανομοιογένεια των αποτελεσμάτων εφόσον στην υποζώνη Κάμπος εμφανίζεται μια από τις μεγαλύτερες τιμές %G στο Βαρελάς και η χαμηλότερη τιμή στο Αντωνίου, ενώ βρίσκονται στο ίδιο υψόμετρο (Παράρτημα 3).

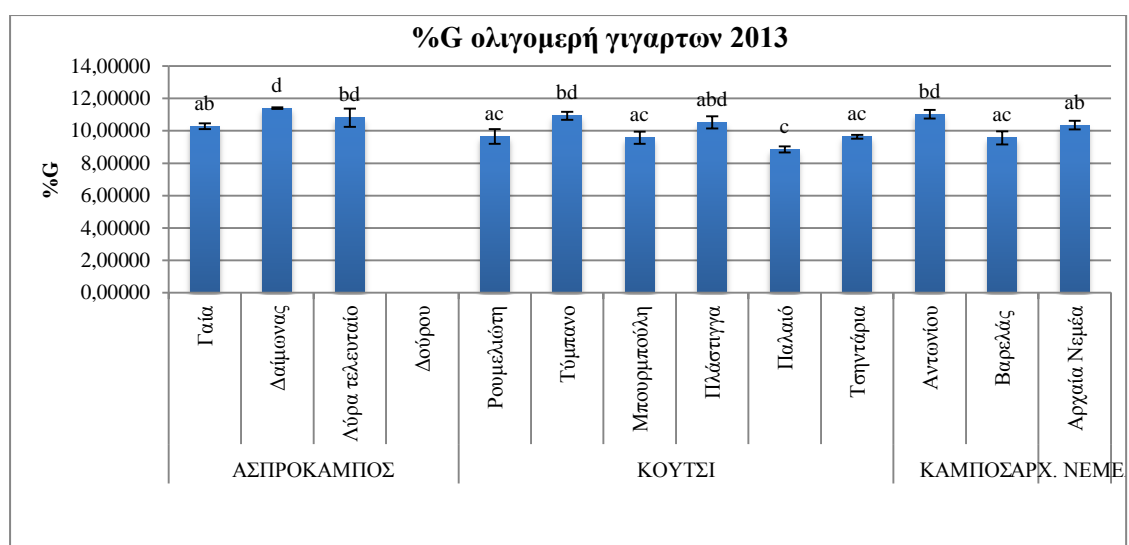
Πολυμερή φάση των γιγάρτων του 2013



Διάγραμμα 17: Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G, της πολυμερής φάσης των γιγάρτων του 2013 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την πολυμερή φάση των γιγάρτων του 2013 το %G κυμαίνεται από 5,4 έως 7,7 (Διάγραμμα 17) τιμή στα ίδια επίπεδα με αυτά των πολυμερών των γιγάρτων του 2012. Παρατηρείται στατιστική ανομοιογένεια μεταξύ των αμπελώνων, ακόμα και αυτών της ίδιας υποζώνης, με εξαίρεση των Κάμπο που εμφανίζει ομοιογένεια. Στο Κούτσι βρίσκονται δυο αμπελώνες με το μεγαλύτερο ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ, Μπουρμπούλη και Πλάστιγγα (Παράρτημα 3).

Ολιγομερή φάση των γιγάρτων του 2013

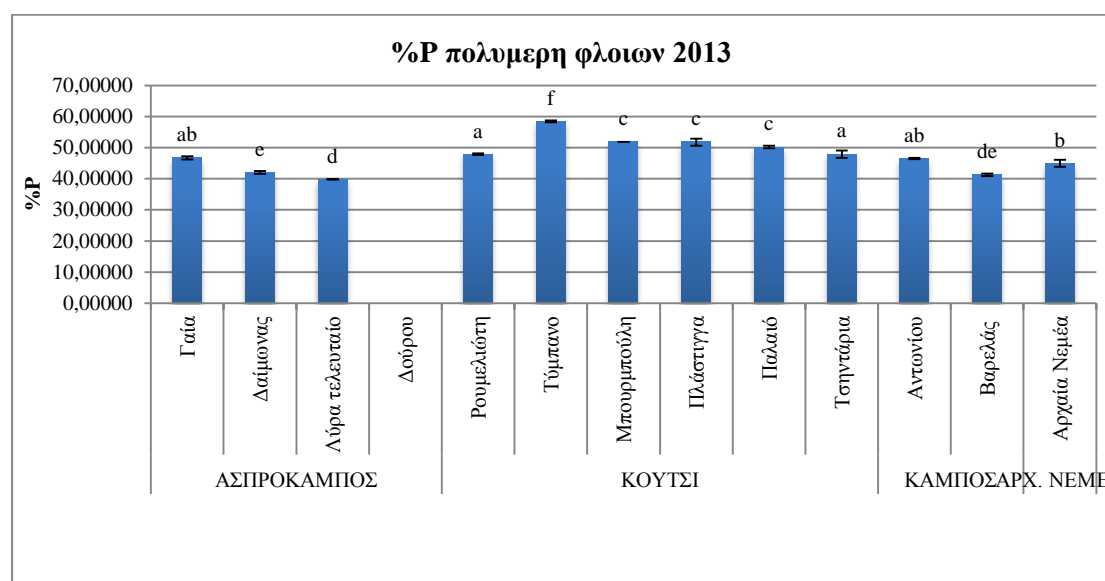


Διάγραμμα 18: Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G, της ολιγομερής φάσης των γιγάρτων του 2013 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την ολιγομερή φάση των γιγάρτων του 2013 το %G έχει εύρος τιμών 8,8 έως 11,4 (Διάγραμμα 18) τιμές στο ίδιο εύρος με αυτές των μονομερών των γιγάρτων του 2012 και τις αντίστοιχες του 2013. Υπάρχει μικρή στατιστική ανομοιογένεια μεταξύ των αμπελώνων αλλά επίσης χωρίς κάποια διακύμανση μεταξύ των υποζωνών. Το Τύμπανο εμφανίζει ομοιογένεια μόνο με το Πλάστιγγα από την υποζώνη που ανήκει (Παράρτημα 3).

5.1.2.3 Ποσοστό προδελφινιδινών %P

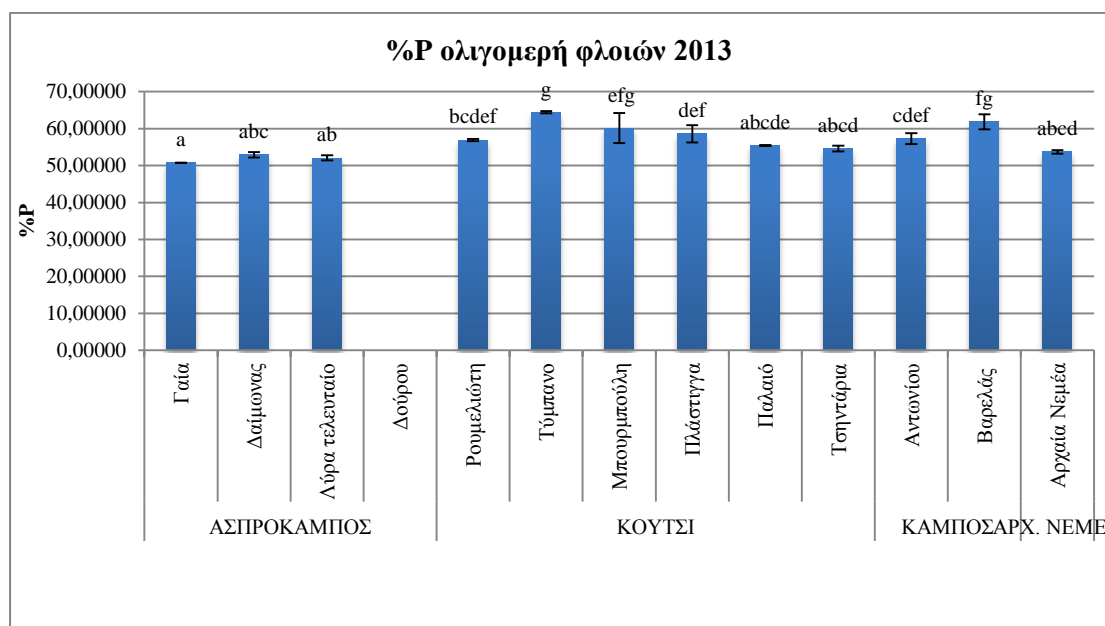
Πολυμερή φάση των φλοιών του 2013



Διάγραμμα 19: Ποσοστό προδελφινιδινών %P, της πολυμερής φάσης των φλοιών του 2013 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την πολυμερή φάση των φλοιών του 2013 το %P κυμαίνεται από 39,8 έως 58,4 (Διάγραμμα 19) τιμή πολύ κοντά σε αυτή των πολυμερών των φλοιών του 2012. Δεν παρατηρείται ομοιογένεια στατιστική στους αμπελώνες της ίδια υποζώνης. Στο Τύμπανο παρατηρείται το μεγαλύτερο ποσοστό συγκριτικά με τους υπόλοιπους αμπελώνες αλλά και με αρκετή απόκλιση από τα ποσοστά των αμπελώνων της ίδια υποζώνης (Κούτσι). Το Ρουμελιώτη με το Τσηντάρια, παρουσιάζουν στατιστική ομοιογένεια, όπως επίσης και με το Γαία και το Αντωνίου που διαφέρουν κατά πολύ στο υψόμετρο. Το χαμηλότερο ποσοστό παρατηρείται στο Λύρα Τελευταίο της υποζώνης Ασπρόκαμπος. (Παράρτημα 3).

Ολιγομερή φάση των φλοιών του 2013



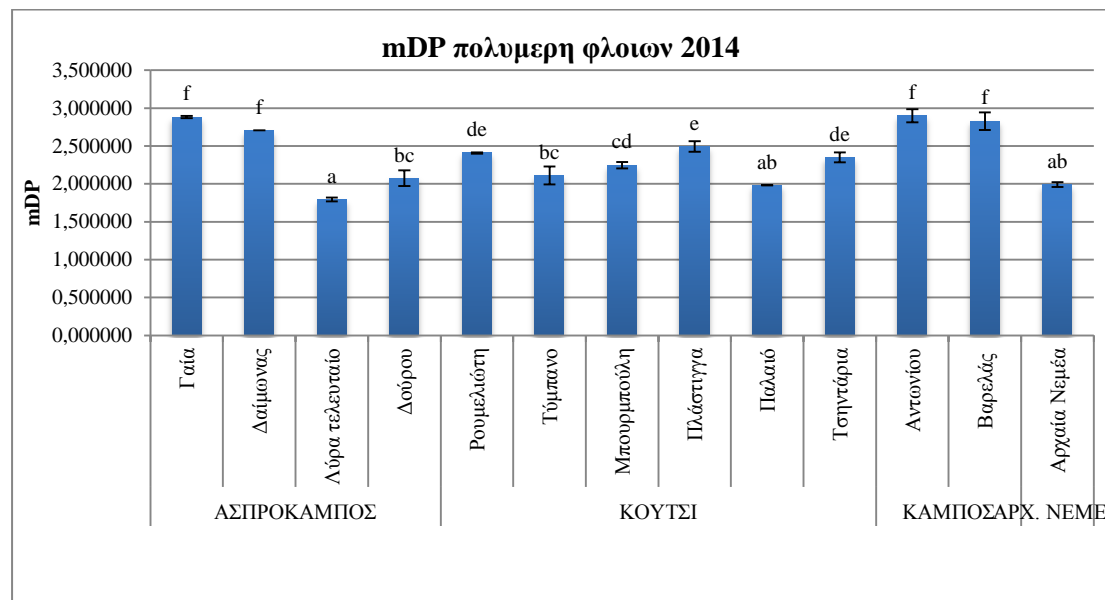
Διάγραμμα 20: Ποσοστό προδελφινιδινών %P, της ολιγομερής φάσης των φλοιών του 2013 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την ολιγομερή φάση των φλοιών του 2013 το %P κυμαίνεται από 50,7 έως 64,4 (Διάγραμμα 20) εύρος τιμών μικρότερο από αυτό της ολιγομερής φάσης των φλοιών του 2012 και μεγαλύτερο από αυτό της πολυμερής φάσης του 2013. Κατά την σύγκριση των αμπελώνων παρατηρείται ότι στο Ασπρόκαμπος παρουσιάζονται ίδια ποσοστά προδελφινιδινών και ομοιογένεια στατιστική. Ίδιο σχετικά ποσοστό προδελφινιδινών αλλά και στατιστική ομοιογένεια με το Ασπρόκαμπος παρουσιάζεται στο Αρχαία Νεμέα και τα Παλαιό και Τσηντάρια. Στην υποζώνη Κούτσει οι τιμές παρουσιάζουν μικρές αποκλίσεις και ενώ υπάρχει στατιστική ομοιογένεια για τους περισσότερους αμπελώνες, το Τύμπανο που εμφανίζεται και με το μεγαλύτερο ποσοστό προδελφινιδινών έναντι και των δώδεκα αμπελώνων χαρακτηρίζεται από μέσες τιμές ως προς το υψόμετρο του (Παράρτημα 3).

5.1.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΤΟΥΣ 2014

5.1.3.1 Βαθμός πολυμερισμού mDP

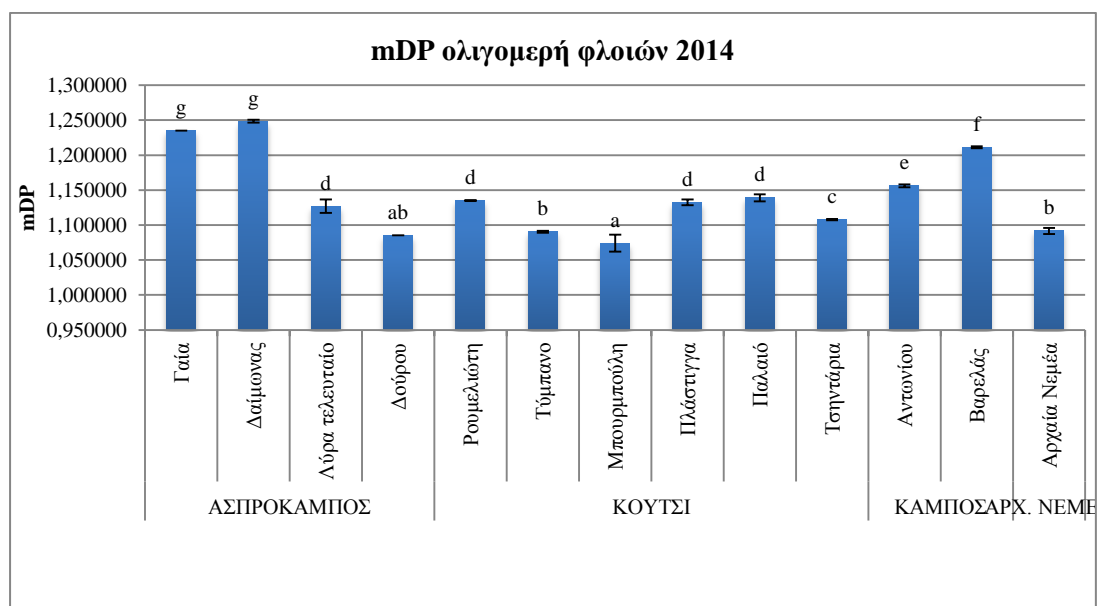
Πολυμερή φάση των φλοιών του 2014



Διάγραμμα 21: Βαθμός πολυμερισμού mDP της πολυμερής φάσης των φλοιών του 2014 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την πολυμερή φάση των φλοιών του 2014 το mDP κυμαίνεται από 1,79 έως 2,88 (Διάγραμμα 21) εύρος τιμών πολύ κοντά σε αυτό για τα πολυμερή του 2012 σε αντίθεση με το 2013. Παρατηρείται στατιστική ανομοιογένεια στο σύνολο των αμπελώνων αλλά και στην κάθε υποζώνη. Στον Ασπρόκαμπο εμφανίζονται δυο από τις μεγαλύτερες τιμές mDP, στα Γαία Ασπρόκαμπος και Δαίμονας, αλλά ταυτόχρονα και η μικρότερη τιμή στο Λύρα Τελευταίο. Παρατηρείται στατιστική ομοιογένεια ανάμεσα στα Γαία, Δαίμονας, Αντωνίου και Βαρελάς ενώ. (Παράρτημα 3).

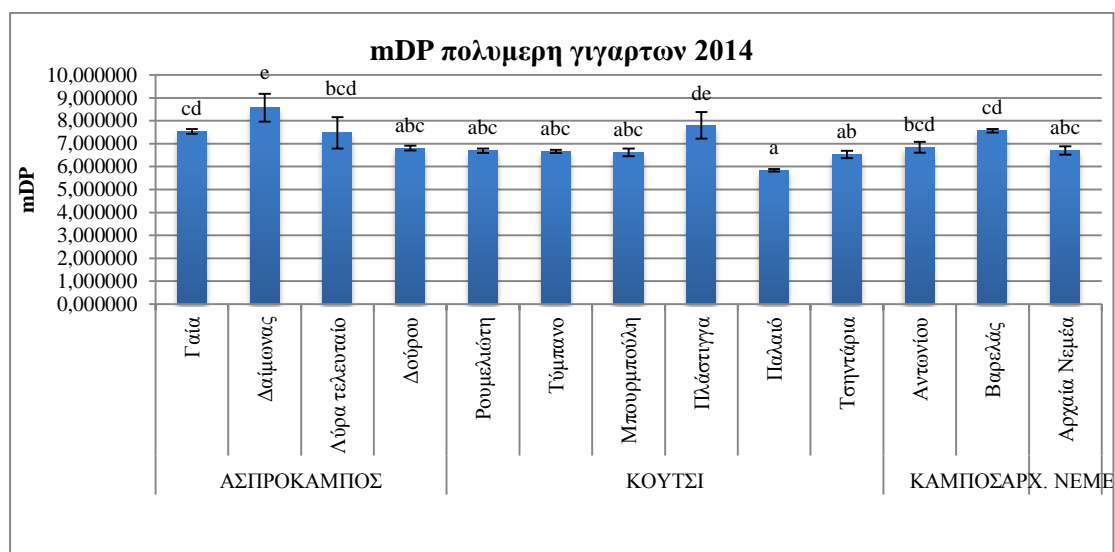
Ολιγομερή φάση των φλοιών του 2014



Διάγραμμα 22: Βαθμός πολυμερισμού mDP της ολιγομερής φάσης των φλοιών του 2014 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την ολιγομερή φάση των φλοιών του 2014 το mDP κυμαίνεται από 1,07 έως 1,24 (Διάγραμμα 22) τιμή πολύ κοντά στο εύρος τιμών για τα ολιγομερή του 2012 και κοντά στον 2013, καθώς και τιμή μικρότερη από αυτή της πολυμερής φάσης του 2014. Παρατηρείται έντονη ανομοιογένεια ανάμεσα στους αμπελώνες με το Γαία και το Δαίμονα να έχουν πάλι το μεγαλύτερο mDP παρόλο που στην ίδια υποζώνη συναντάται και μια από τις χαμηλότερες τιμές (Ασπρόκαμπος Δούρου). Τα Γαία και Δαίμονας έχουν στατιστική ομοιογένεια και χαρακτηρίζονται από το μεγαλύτερο υψόμετρο ενώ το Βαρελάς της υποζώνης Κάμπος που παρουσιάζει εξίσου μεγάλο βαθμό mDP δεν παρουσιάζει στατιστική ομοιογένεια με τα προηγούμενα. Από την άλλη πλευρά στατιστική ομοιογένεια παρουσιάζουν και τα Δούρου, Τύμπανο, Αρχαία Νεμέα με τον χαμηλότερο βαθμό mDP (Παράρτημα 3).

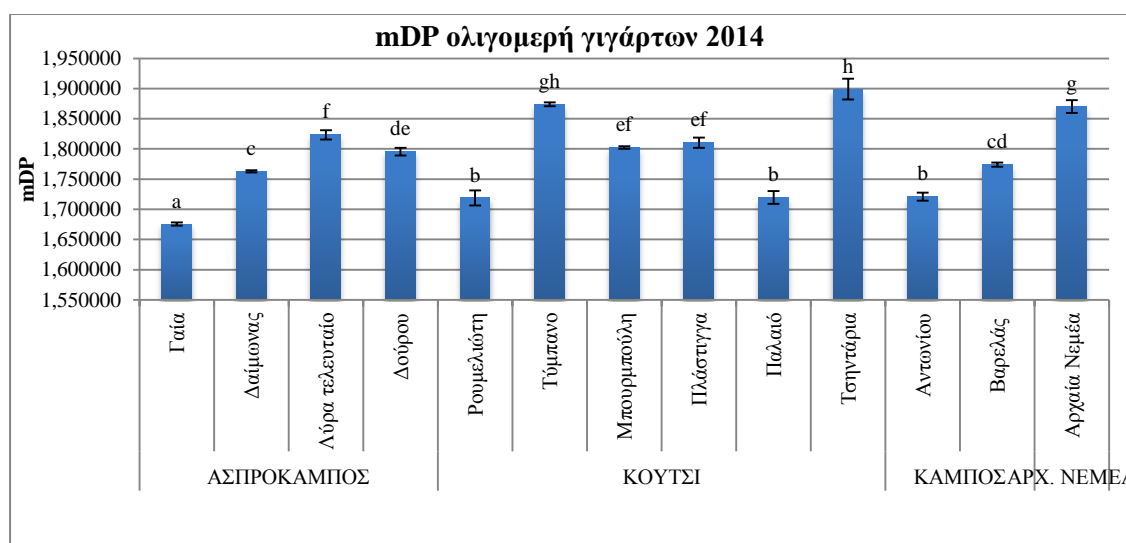
Πολυμερή φάση των γιγάρτων του 2014



Διάγραμμα 23: Βαθμός πολυμερισμού mDP της πολυμερής φάσης των γιγάρτων του 2014 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την πολυμερή φάση των γιγάρτων του 2014 το mDP κυμαίνεται από 5,89 έως 8,57 (Διάγραμμα 23) τιμή αρκετά κοντά στις αντίστοιχες τιμές του 2012 και 2013. Παρατηρείται έντονη στατιστική ομοιογένεια για τους αμπελώνες στην υποζώνη Κούτσι με μόνη εξαίρεση το Πλάστιγγα που βρίσκεται στο μεγαλύτερο υψόμετρο της περιοχής Κούτσι και εμφανίζει μεγαλύτερη τιμή mDP. Ομοιογένεια δε, παρουσιάζει και το Πλάστιγγα με το Δαίμονας που εμφανίζουν κοντινές τιμές mDP (Παράρτημα 3).

Ολιγομερή φάση των γιγάρτων του 2014

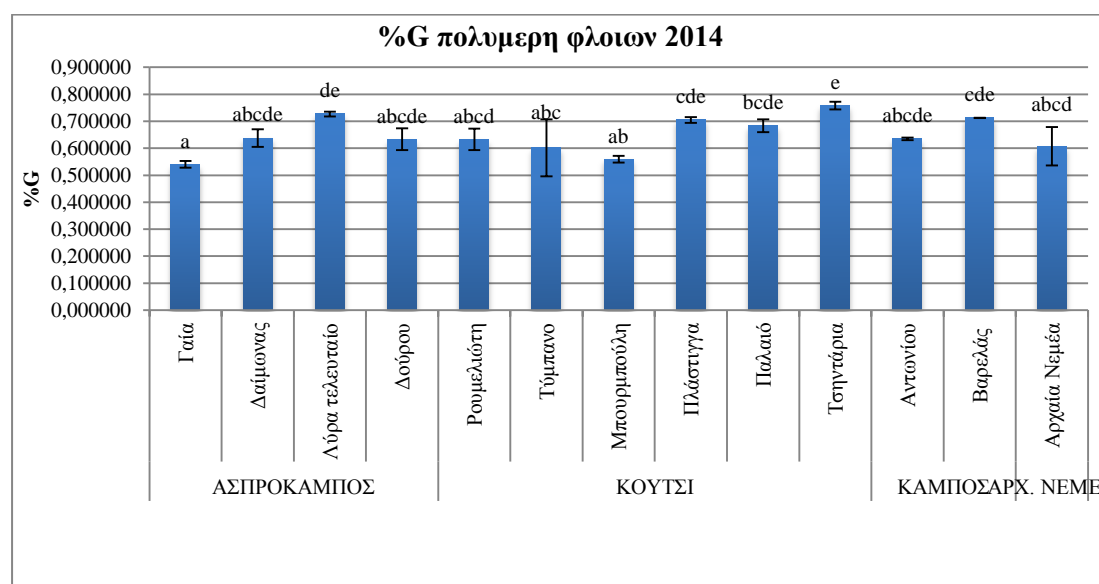


Διάγραμμα 24: Βαθμός πολυμερισμού mDP της ολιγομερής φάσης των γιγάρτων του 2014 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την ολιγομερή φάση των γιγάρτων του 2014 το mDP κυμαίνεται στο 1,67 έως 1,89 (Διάγραμμα 24) εύρος τιμών κοντά σε αυτό των μονομερών γιγάρτων για τις χρονιές 2012 και 2013. Παρατηρείται πολύ έντονη ανομοιογένεια στατιστική και στο γενικό σύνολο των αμπελώνων αλλά και για κάθε υποζώνη. Οι αμπελώνες με το μεγαλύτερο mDP είναι το Τύμπανο και το Τσηντάρια της υποζώνης Κούτσι καθώς και το Αρχαία Νεμέα τα οποία παρουσιάζουν στατιστική συσχέτιση. Βρέθηκε επίσης ότι το Παλαιό και το Ρουμειώτη έχουν πολύ χαμηλότερο βαθμό mDP και είναι στατιστικά ομοιογενείς έναντι των υπολοίπων της υποζώνης Κούτσι. Το Γαία παρουσιάζει το χαμηλότερο mDP, σε σχέση με τους υπόλοιπους αμπελώνες (Παράρτημα 3).

5.1.3.2 Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G

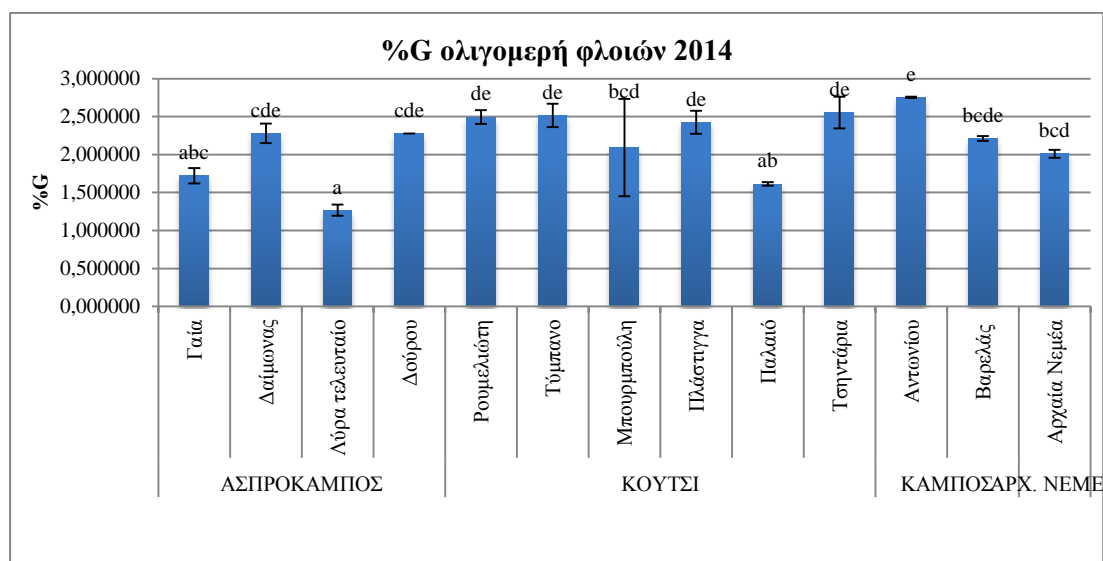
Πολυμερή φάση των φλοιών του 2014



Διάγραμμα 25: Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G, της πολυμερής φάσης των φλοιών του 2014 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την πολυμερή φάση των φλοιών του 2014 το %G κυμαίνεται από 0,5 έως 0,75 (Διάγραμμα 25) εύρος τιμών πολύ μικρό αλλά κοντά στο επίπεδο των αντίστοιχων τιμών της φάσης των πολυμερών φλοιών του 2012 και 2013. Παρατηρείται ότι μερικοί αμπελώνες απέχουν στατιστικά από τους υπόλοιπους, όπως το Τσηντάρια διαφέρει από τα Τύμπανο και Μπουρμπούλη της ίδιας υποζώνης (Παράρτημα 3).

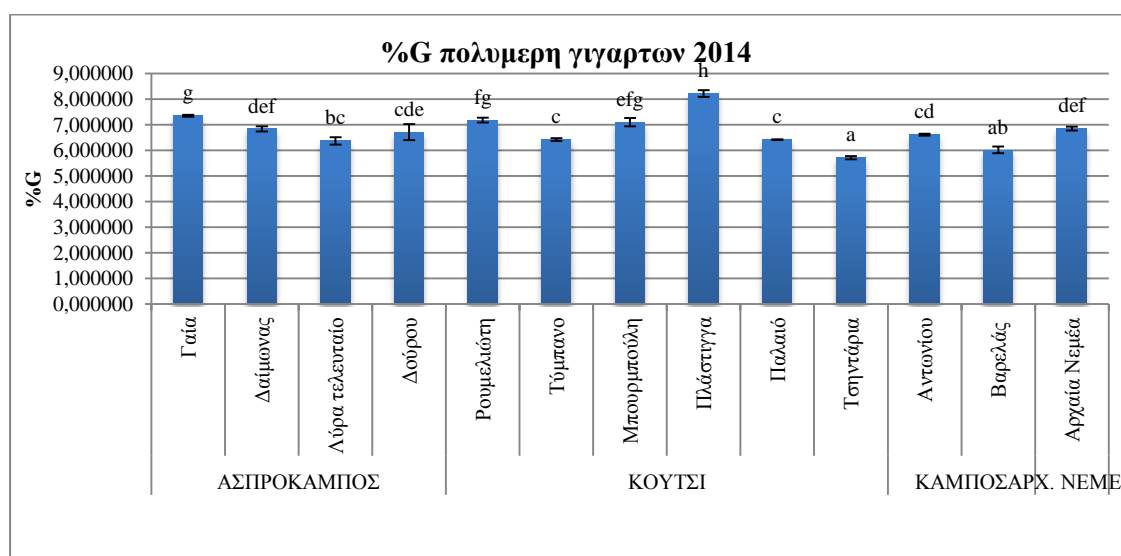
Ολιγομερή φάση των φλοιών του 2014



Διάγραμμα 26: Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G, της ολιγομερής φάσης των φλοιών του 2014 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την ολιγομερή φάση των φλοιών του 2014 το εύρος τιμών %G είναι 1,6 έως 2,5 (Διάγραμμα 26). Παρατηρείται στατιστική ομοιογένεια στα Παλαιό, Λύρα τελευταίο και Γαία, χωρίς αυτά να ανήκουν στην ίδια υποζώνη, έναντι των υπόλοιπων αμπελώνων που παρουσιάζουν μεταξύ τους στατιστική ομοιογένεια. Το Λύρα τελευταίο παρατηρείται ότι εμφανίζει το μικρότερο ποσοστό %G με το μεγαλύτερο να εμφανίζεται για το Αντωνίου της υποζώνης Κάμπος (Παράρτημα 3).

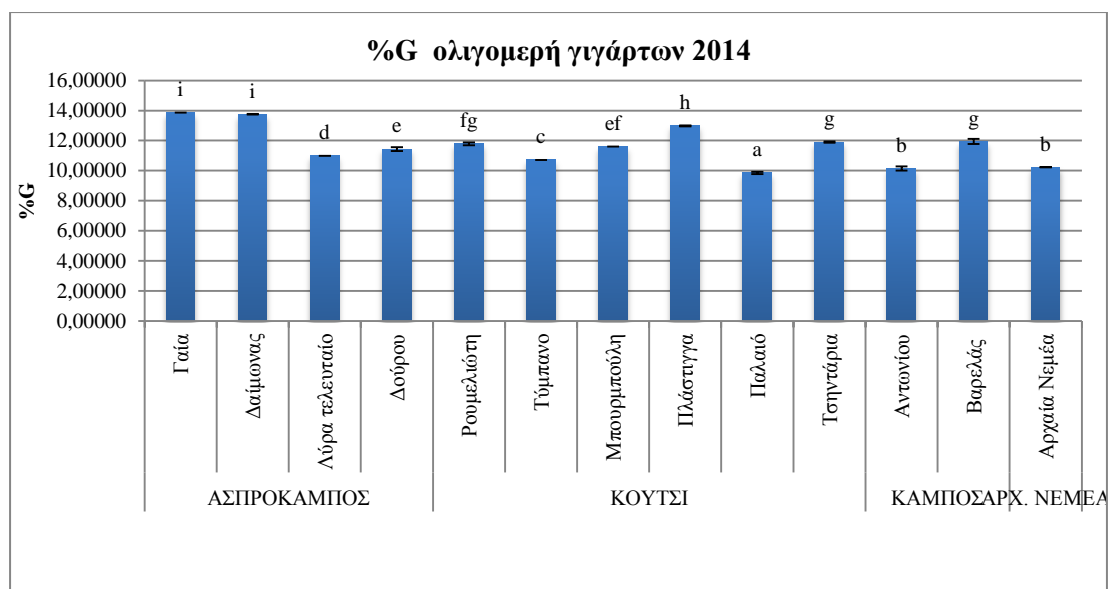
Πολυμερή φάση των γιγάρτων του 2014



Διάγραμμα 27: Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G, της πολυμερής φάσης των γιγάρτων του 2014 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την πολυμερή φάση των γιγάρτων του 2014 το %G υπολογίστηκε από 5,7 έως 8,2 (Διάγραμμα 27) τιμή κοντά με την αντίστοιχη των 2012 και 2013 και αρκετά μεγαλύτερη επίσης από τα πολυμερή των φλοιών του 2014. Παρουσιάζεται μεγάλη στατιστική ανομοιογένεια ακόμα και για κάθε υποζώνη. Το μεγαλύτερο ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ το εμφανίζει το Πλάστιγγα το οποίο δεν παρουσιάζει ομοιογένεια με κανέναν από τις δώδεκα αμπελώνες. Το χαμηλότερο από την άλλη ποσοστό %G εμφανίζει το Τσηντάρια, επίσης στην περιοχή Κούτσι. (Παράρτημα 3).

Ολιγομερή φάση των γιγάρτων του 2014

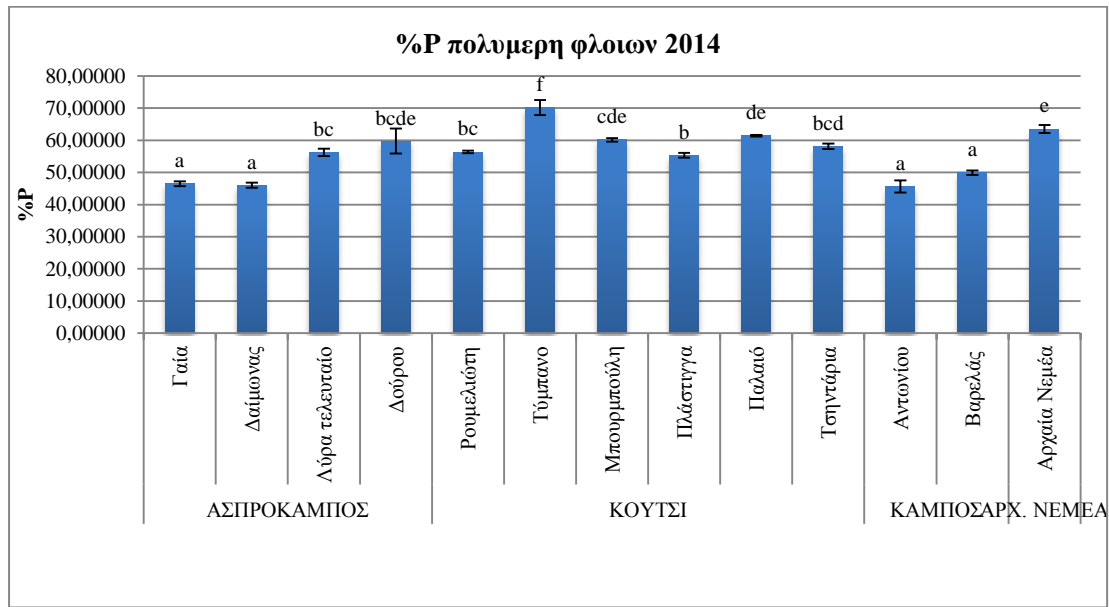


Διάγραμμα 28: : Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G, της ολιγομερής φάσης των γιγάρτων του 2014 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την ολιγομερή φάση των γιγάρτων του 2014 το %G κυμαίνεται από 9,8 έως 13,8 (Διάγραμμα 28) τιμή μεγαλύτερη και από τις υπόλοιπες φάσεις του 2014 αλλά και από τις αντίστοιχες των 2012 και 2013. Παρατηρείται μεγάλη ανομοιογένεια στατιστική, με τις μεγαλύτερες τιμές %G να τις κατέχουν οι αμπελώνες με το μεγαλύτερο υψόμετρο, Γαΐα και Δαΐμονας. Ενώ αντίστοιχα οι αμπελώνες Αρχαία Νεμέα και Δούρου βρίσκονται σε χαμηλό υψόμετρο και δεν χαρακτηρίζονται από χαμηλότερο ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ. (Παράρτημα 3).

5.1.3.3 Ποσοστό προδελφινιδινών %P

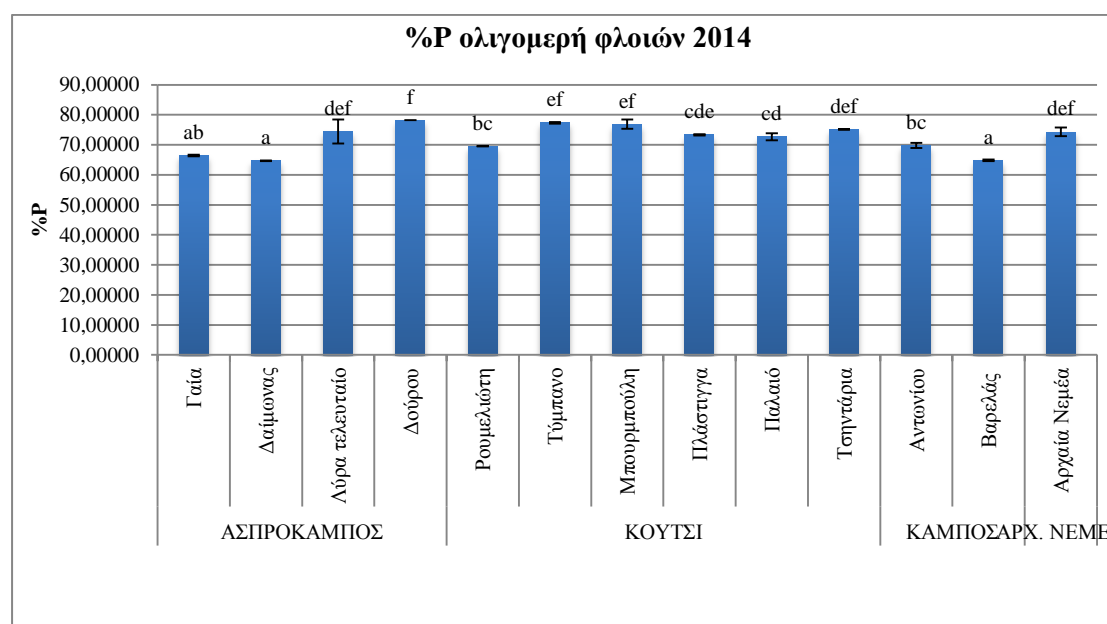
Πολυμερή φάση των φλοιών του 2014



Διάγραμμα 29: Ποσοστό προδελφινιδινών %P, της πολυμερής φάσης των φλοιών του 2014 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την πολυμερή φάση των φλοιών του 2014 το %P κυμαίνεται από 45,6 έως 70,1 (Διάγραμμα 29) τιμή ελαφρώς μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στην πολυμερή φάση τόσο του 2012 αλλά και του 2013. Παρατηρείται έντονη ανομοιογένεια στατιστική ποσοστού %P τόσο για όλους τους αμπελώνες όσο και ανά υποζώνη. Στην υποζώνη Κούτσι το Τύμπανο που έχει και το μεγαλύτερο %P δεν παρουσιάζει στατιστική ομοιογένεια με κανέναν από τους δώδεκα αμπελώνες ενώ βρίσκεται σε μέτριο υψόμετρο. Αντίθετα το μικρότερο ποσοστό προδελφινιδινών παρουσιάζεται για το Γαία και το Δαίμονας που ανήκουν στην υποζώνη Ασπρόκαμπος αλλά και για το Αντωνίου και Βαρελάς της υποζώνης Κάμπος. (Παράρτημα 3).

Ολιγομερή φάση των φλοιών του 2014



Διάγραμμα 30: Ποσοστό προδελφινιδινών %P, της ολιγομερής φάσης των φλοιών του 2014 για τους δεκατρείς αμπελώνες Αγιωργίτικου (τιμές με διαφορετικά γράμματα a,b,c,...,i είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές, Fisher's LSD test, $p < 0,05$)

Για την ολιγομερή φάση των φλοιών του 2014 το %P κυμαίνεται από 64,6 έως 78,2 (Διάγραμμα 30) ποσοστό κοντινό με τις αντίστοιχες τιμές του 2012 και μεγαλύτερο από αυτό του 2013. Ενώ το εύρος τιμών δεν παρουσιάζει μεγάλες αποκλίσεις παρόλα αυτά έχουμε μεγάλη στατιστική ομοιογένεια. Στον Ασπρόκαμπο στον αμπελώνα Δούρου παρατηρείται το μεγαλύτερο ποσοστό προδελφινιδινών όλων των αμπελώνων με στατιστική ομοιογένεια με αυτό στα Λύρα τελευταίο, Τύμπανο και Μπουρμπούλη. Το μικρότερο ποσοστό %P εμφανίζεται στο Δαίμονας και Βαρελάς επίσης δύο αμπελώνες με στατιστική ομοιογένεια αλλά διαφορετικών υποζωνών (Παράρτημα 3).

5.2 ΣΥΣΧΕΤΙΣΕΙΣ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΤΙΣ ΟΙΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥΣ ΚΑΙ ΤΑ mDP, %G, %P

Στατιστικά σημαντικοί συσχετισμοί ($p < 0,05$ και $p < 0,01$) βρέθηκαν ανάμεσα στις οινολογικές παραμέτρους και ορισμένων δομικών χαρακτηριστικών των τανινών (πίνακες 2 και 4). Οι συσχετισμοί αυτοί ήταν εξαρτώμενοι από την χρονιά. Το 2014 παρατηρήθηκαν οι περισσότεροι σημαντικοί συσχετισμοί (πίνακας 5) και αυτοί σχολιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 5: Συντελεστές συσχέτισης (Pearson correlation coefficients) μεταξύ των οινολογικών παραμέτρων του γλεύκους και των δομικών χαρακτηριστικών των τανινών των αντίστοιχων ραγών

Χημικοί Παράμετροι	Baume	pH	O.O
%P-πολυμερών φλοιών 2012	0,57*		
%G ολιγομερών γιγάρτων 2012		-0,64*	
mDP πολυμερών φλοιών 2013			-0,59*
%G πολυμερών φλοιών 2013			0,59*
mDP πολυμερών φλοιών 2014	-0,78**		
%P πολυμερών φλοιών 2014	0,60*	0,56*	-0,56*
mDP ολιγομερών φλοιών 2014	-0,72**	-0,59*	
%P ολιγομερών φλοιών 2014	0,68*		
mDP γιγάρτα πολυμερών 2014	-0,60*	-0,70**	0,72**
%G γιγάρτα πολυμερών 2014			0,63*
%G γιγάρτα ολιγομερών 2014		-0,77**	0,73**

*: Συντελεστές στατιστικά σημαντικοί ($p < 0.05$)

** : Συντελεστές στατιστικά σημαντικοί ($p < 0.05$)

Βρέθηκε αρνητική συσχέτιση ανάμεσα στις τιμές του mDP των φλοιών και στα Be που σημαίνει ότι είναι πιθανό η ωρίμανση των ραγών (και άρα η αύξηση της συγκέντρωσης των σακχάρων) να έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του mDP των φλοιών. Παρόμοια αρνητική συσχέτιση παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του mDP στην πολυμερή φάση των γιγάρτων. Καθώς είναι γνωστό από την βιβλιογραφία ότι η ένταση της στυφάδας των μορίων μειώνεται με την μείωση του mDP (μικρότερα μόρια) , όσο πιο ώριμα είναι τα σταφύλια τόσο χαμηλότερη θα είναι η ένταση της στυφάδας.

Βρέθηκε επίσης θετική συσχέτιση στις τιμές του mDP των πολυμερών των γιγάρτων με την ολική ογκομετρούμενη οξύτητα (OO). Επίσης η OO συσχετίζεται σημαντικά ($r = 0.79$, $p < 0.01$) με το υψόμετρο. Είναι επίσης γνωστό από την βιβλιογραφία ότι η ένταση της στυφάδας αυξάνεται με την αύξηση του mDP. Παρουσιάστηκε όμως αρνητική συσχέτιση στις τιμές του mDP των πολυμερών των φλοιών με την ολική ογκομετρούμενη οξύτητα (OO). Επομένως τα γλεύκη μεγάλης οξύτητας από υψηλά υψόμετρα, είναι πιθανό να χαρακτηρίζονται από μικρότερες τανίνες φλοιών και λιγότερο στυφές συγκρινόμενο με το αντίστοιχο γλεύκος

χαμηλότερης οξύτητας και χαμηλότερου υψομέτρου ενώ ταυτόχρονα οι τανίνες των γιγάρτων του να είναι μεγαλύτερες και άρα περισσότερο στυφές.

Παρουσιάστηκε ακόμα αρνητική συσχέτιση στις τιμές του mDP των ολιγομερών των φλοιών με το pH το οποίο γνωρίζουμε από βιβλιογραφία ότι ουσιαστικά εκφράζει την συγκέντρωση του τρυγικού οξέος και του καλίου. Παρόμοια αρνητική συσχέτιση βρέθηκε και στα πολυμερή των γιγάρτων. Συνεπώς γλεύκη με χαμηλό pH (και άρα υψηλότερη οξύτητα) είναι πιθανό να χαρακτηρίζονται και από μεγαλύτερη ένταση της στυφής αίσθησης, κάτι που είναι σε συμφωνία και με τα προηγούμενα αποτελέσματα.

Όσον αφορά τον %G, παρατηρήθηκε στα γιγάρτα θετική συσχέτιση με την ολική ογκομετρούμενη οξύτητα (OO). Ομοίως θετική συσχέτιση παρατηρήθηκε και για τα πολυμερή των φλοιών. Επίσης η OO συσχετίζεται σημαντικά ($r= 0.79$, $p<0.01$) με το υψόμετρο. Είναι επίσης γνωστό από την βιβλιογραφία ότι όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ των τανινών, τόσο πιο έντονη είναι η στυφάδα. Επομένως, γλεύκη με μεγάλη οξύτητα που προέρχονται από υψηλά υψόμετρα χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερες τιμές G και άρα είναι πιθανό να είναι και πιο στυφά.

Παρουσιάστηκε επίσης στα ολιγομερή των γιγάρτων αρνητική συσχέτιση του %G με το pH. Εφόσον είναι γνωστό από την βιβλιογραφία ότι όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ των τανινών, τόσο πιο έντονη είναι η σταυφάδα, μπορούμε να πούμε ότι τα γλεύκη με χαμηλό pH χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερες τιμές %G, και συνεπώς είναι πιθανό να είναι πιο στυφά.

Τέλος το %P των φλοιών συσχετίζεται θετικά με τα Be. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία (Chira et al., 2015), υπάρχει αρνητική συσχέτιση μεταξύ του %P και της στυφάδας. Δηλαδή όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό των προδελφινιδών στους φλοιούς, τόσο χαμηλότερη είναι και η στυφάδα. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται σε αυτή την εργασία δηλώνουν ότι όσο πιο ώριμα είναι τα σταφύλια τόσο χαμηλότερη θα είναι πιθανώς και η στυφάδα.

Επίσης το %P των πολυμερών των φλοιών συσχετίζεται θετικά με το pH. Επομένως όσο υψηλότερο pH παρουσιάζουν τα γλεύκη (και άρα όσο πιο χαμηλό είναι το υψόμετρο) τόσο χαμηλότερη θα είναι πιθανώς και η ένταση της στυφής αίσθησης.

Παρουσιάστηκε επίσης στο ποσοστό των προδελφινιδών %P των πολυμερών των φλοιών αρνητική συσχέτιση με την ολική ογκομετρούμενη οξύτητα (OO).

Διαπιστώνουμε ότι γλεύκη με μεγάλη οξύτητα που προέρχονται από υψηλά υψόμετρα χαρακτηρίζονται από μικρότερες τιμές %P και συνεπώς πιθανώς μεγαλύτερη ένταση της στυφάδας.

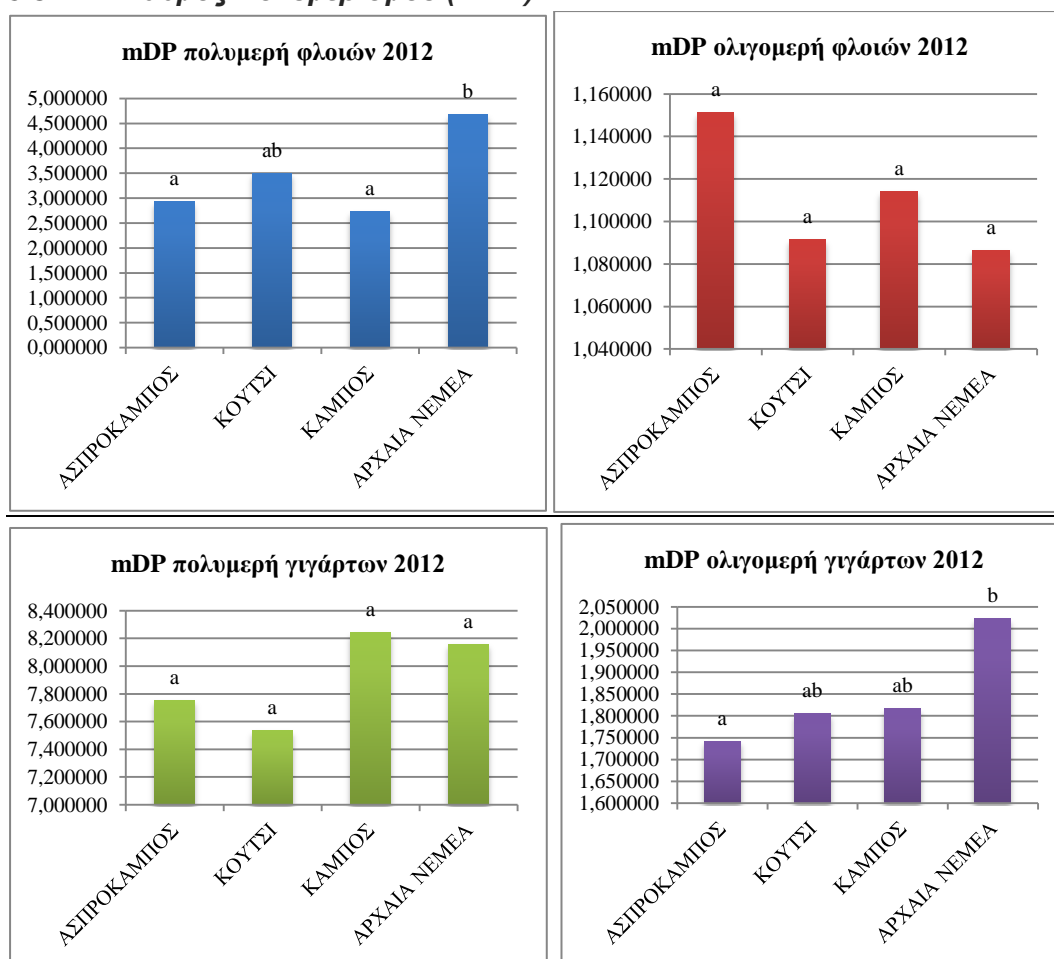
Οι παραπάνω συσχετίσεις ανάμεσα στις οινολογικές παραμέτρους και στα δομικά χαρακτηριστικά των τανινών, πραγματοποιούνται για πρώτη φορά τόσο σε εθνικό επίπεδο όσο και σε διεθνές

5.3 ΣΥΣΧΕΤΙΣΕΙΣ ΤΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΤΑΝΙΝΩΝ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΤΙΣ ΥΠΟΖΩΝΕΣ ΑΝΑ ΧΡΟΝΙΑ

Ο μέσος όρος των υποζωνών ως προς τον βαθμό πολυμερισμού mDP, το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ (%G) και το ποσοστό προδελφινιδών (%P), συγκρίνονται παρακάτω μετά από στατιστική επεξεργασία. Για την σύγκριση χρησιμοποιήθηκαν και δεδομένα για τα υψόμετρα των υποζωνών (Πίνακας 3).

5.3.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΤΟΥΣ 2012

5.3.1.1 Βαθμός πολυμερισμού (mDP)



Γράφημα 1: Μέσοι όροι βαθμών πολυμερισμού mDP για την χρονιά 2012

Τα αποτελέσματα της σύγκρισης των υποζωνών για το βαθμό πολυμερισμού mDP του 2012 παρουσιάζονται στο (Γράφημα 1), όπου φαίνεται ότι:

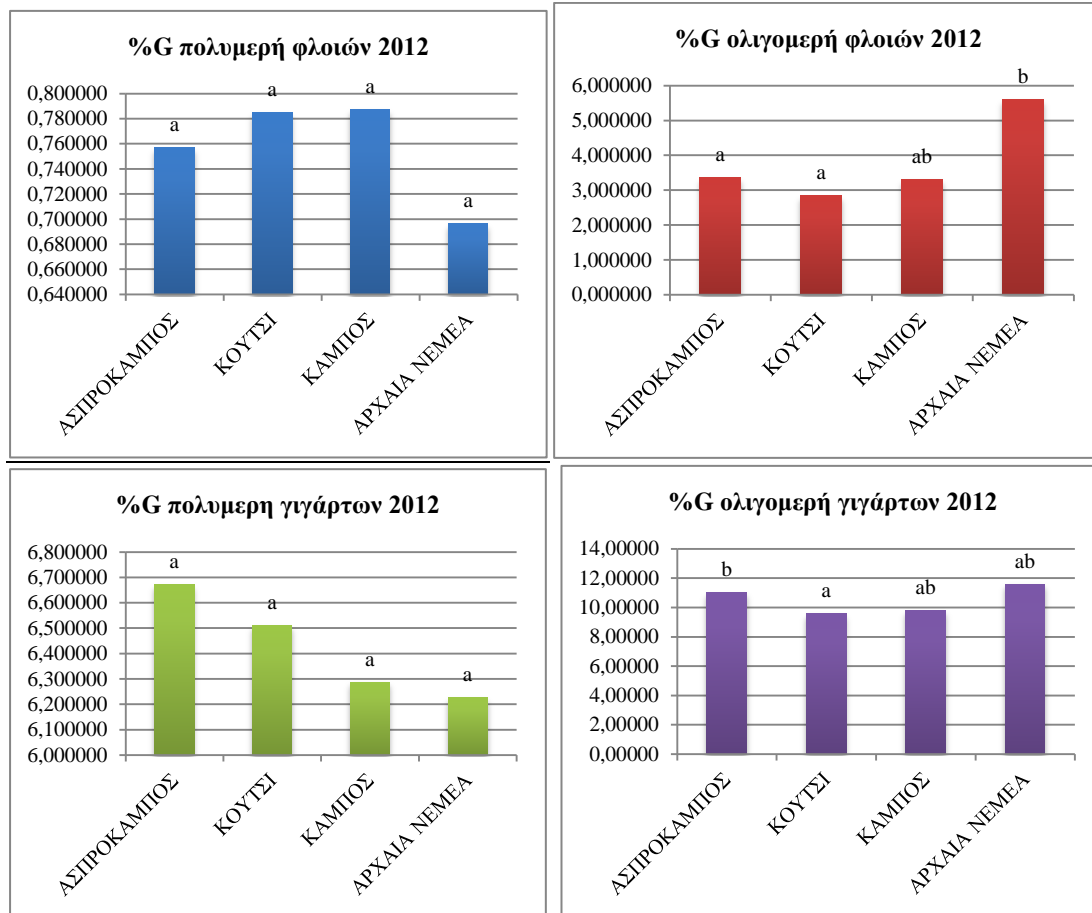
Όσον αφορά την πολυμερή φάση των φλοιών η Αρχαία Νεμέα παρουσιάζει με διαφορά την μεγαλύτερη τιμή του mDP, σχεδόν διπλάσια, σε σχέση με τις υπόλοιπες υποζώνες, οι οποίες δε διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους.

Στην ολιγομερή φάση των φλοιών δεν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των υποζωνών, ενώ η μεγαλύτερη τιμή mDP παρατηρείται επίσης στον Ασπρόκαμπο.

Επίσης στην πολυμερή φάση των γιγάρτων δεν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές στη σύγκριση των υποζωνών, ενώ η μεγαλύτερη τιμή mDP παρουσιάζεται στις υποζώνες Κάμπος και Αρχαία Νεμέα.

Τέλος στην ολιγομερή φάση των γιγάρτων παρατηρείται στατιστικά σημαντική διαφορά, με την μεγαλύτερη τιμή του mDP να την παρουσιάζει η Αρχαία Νεμέα σε σχέση με τις υπόλοιπες υποζώνες που δεν διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους. Η Αρχαία Νεμέα βρίσκεται σε υψόμετρο 350μ. όπου με εξαίρεση τον Κάμπο (272μ.), παρουσιάζει το χαμηλότερο υψόμετρο τόσο έναντι της υποζώνης Κούτσι (485μ.) αλλά κυρίως έναντι της υποζώνης Ασπρόκαμπος (720μ.) στον οποίο και συναντάμε την μικρότερη τιμή του mDP.

5.3.1.2 Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ (%G)



Γράφημα 2: Μέσοι όροι ποσοστού %G για την χρονιά 2012

Τα αποτελέσματα της σύγκρισης των υποζωνών για το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ, %G για το 2012 παρουσιάζονται στο (Γράφημα 2), όπου φαίνεται ότι:

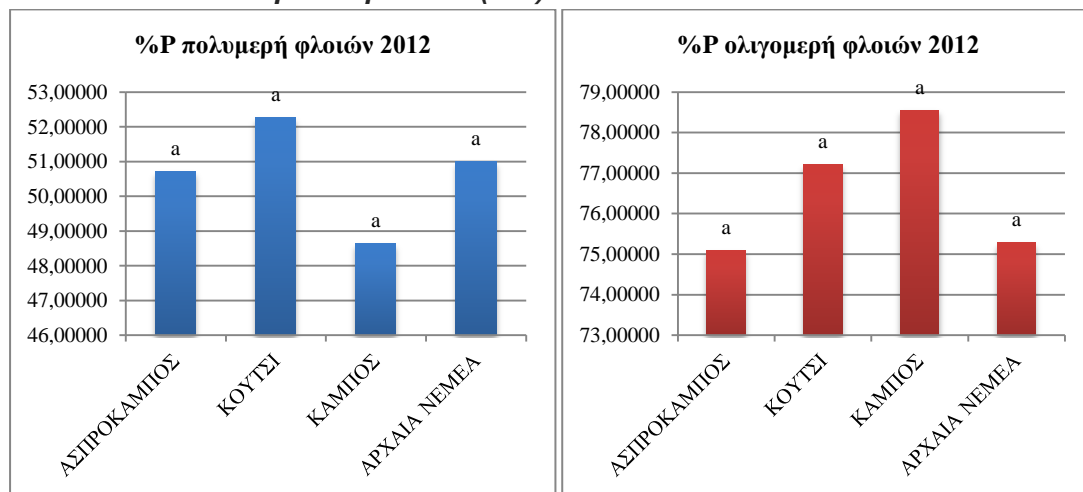
Στην πολυμερή φάση των φλοιών δεν παρουσιάζονται σημαντικές στατιστικές διαφορές μεταξύ των υποζωνών στην τιμή του %G, ενώ η μικρότερη τιμή παρουσιάζεται στην Αρχαία Νεμέα.

Στην ολιγομερή φάση των φλοιών η Αρχαία Νεμέα παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερο ποσοστό %G σε σχέση με τις υπόλοιπες υποζώνες, οι οποίες δε διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους.

Όσο για την πολυμερή φάση των γιγάρτων παρουσιάζεται στατιστική ομοιογένεια μεταξύ των υποζωνών, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό %G εμφανίζεται στον Ασπρόκαμπο. Παρατηρείται επίσης μια φθίνουσα πορεία του %G όσο προχωράμε προς υποζώνες με μικρότερο υψόμετρο.

Τέλος στην ολιγομερή φάση των γιγάρτων παρουσιάζονται σημαντικές στατιστικές διαφορές με την Αρχαία Νεμέα να εμφανίζει το μεγαλύτερο ποσοστό %G και αμέσως μετά να ακολουθεί ο Ασπρόκαμπος.

5.3.1.3 Ποσοστό προδελφινιδών (%P)



Γράφημα 3: Μέσοι όροι ποσοστού %P για την χρονιά 2012

Τα αποτελέσματα της σύγκρισης των υποζωνών για το ποσοστό προδελφινιδών %P για το 2012 παρουσιάζονται στο (Γράφημα 3), όπου φαίνεται ότι:

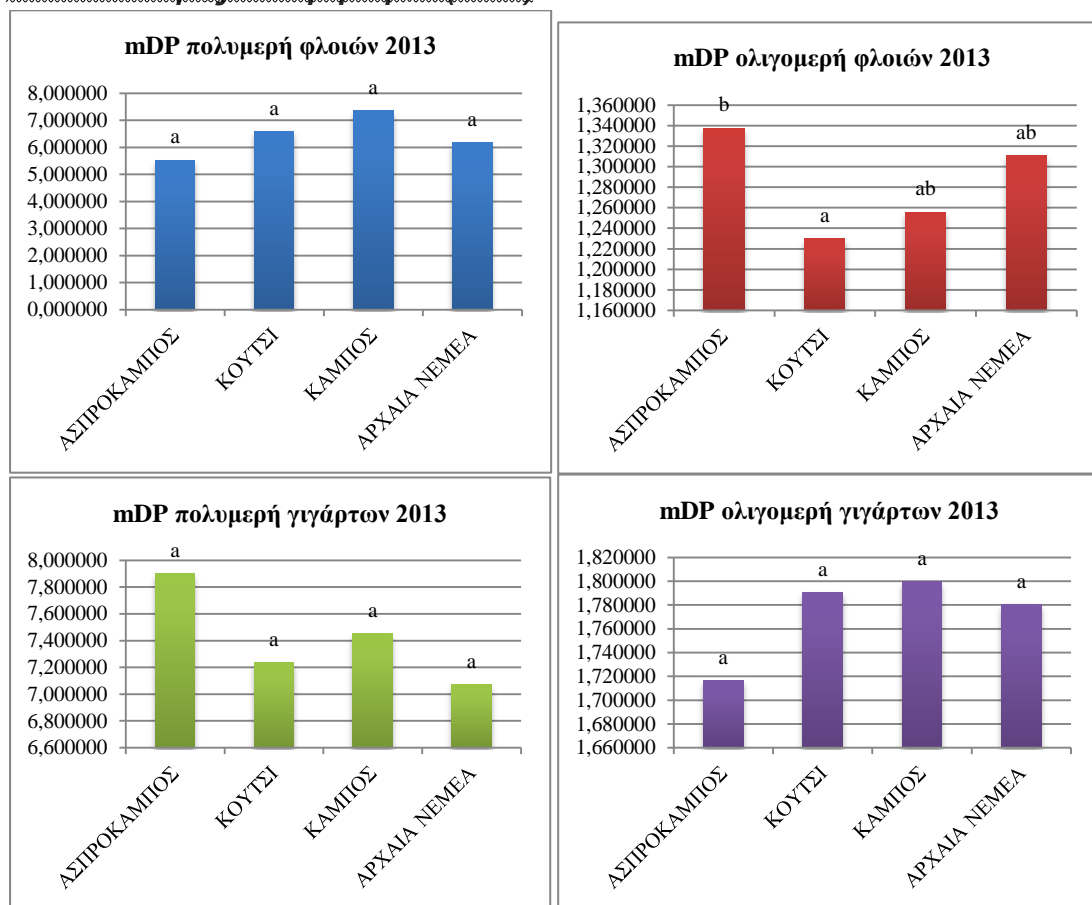
Στην πολυμερή φάση των φλοιών δεν παρατηρούνται στατιστικές διαφορές μεταξύ των υποζωνών, ενώ ο Κάμπος παρουσιάζει το χαμηλότερο ποσοστό %P και το Κούτσι το υψηλότερο ποσοστό %P.

Τέλος στην ολιγομερή φάση των φλοιών ενώ παρουσιάζεται στατιστική ομοιογένεια το μεγαλύτερο ποσοστό προδελφινιδών % P παρουσιάζεται στον Κάμπο και το μικρότερο στο Κούτσι.

Παρατηρείται λοιπόν ότι η υποζώνη με το μεγαλύτερο ποσοστό %P στα πολυμερή φάση των φλοιών παρουσιάζει το μικρότερο στην ολιγομερή φάση των φλοιών και αντίστροφα.

5.3.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΤΟΥΣ 2013

5.3.2.1 Βαθμός πολυμερισμού (mDP)



Γράφημα 4: Μέσοι όροι βαθμών πολυμερισμού mDP για την χρονιά 2013

Τα αποτελέσματα της σύγκρισης των υποζωνών για το βαθμό πολυμερισμού mDP του 2013 παρουσιάζονται στο (Γράφημα 4), όπου φαίνεται ότι:

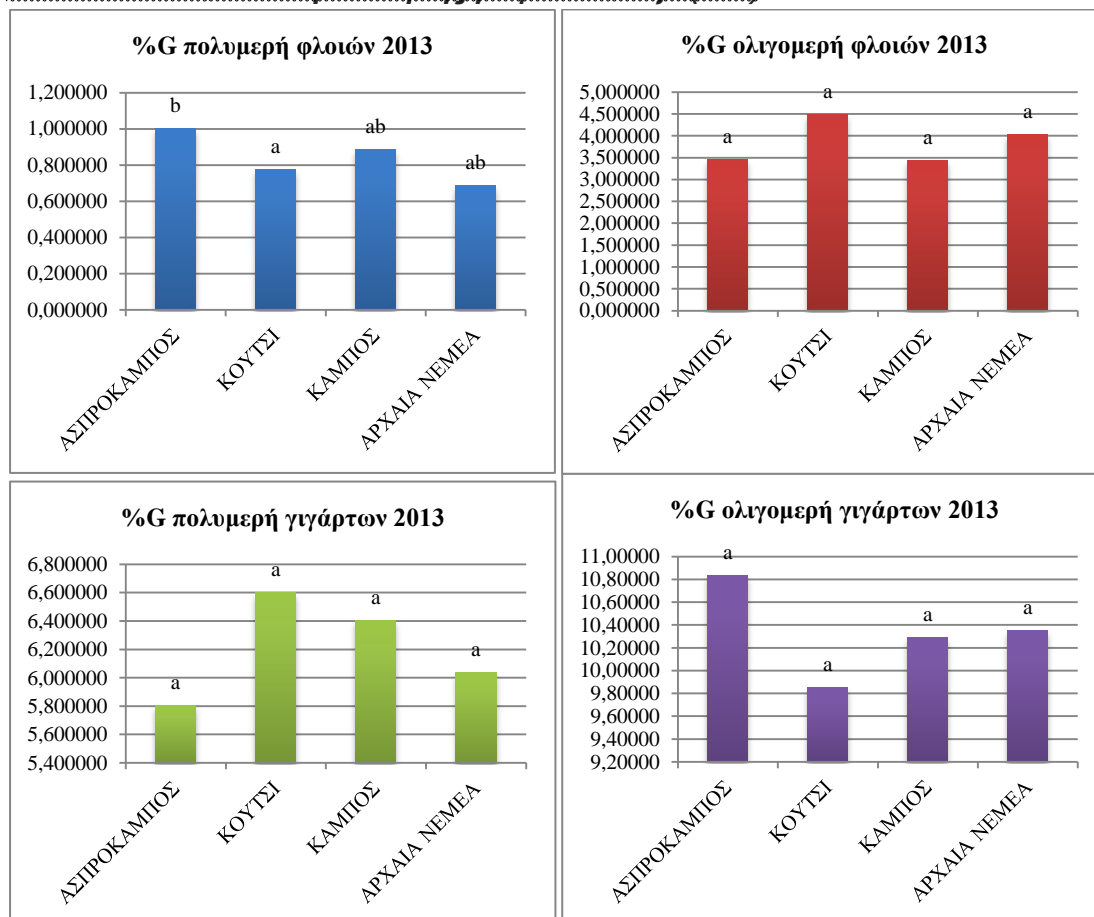
Στην πολυμερή φάση των φλοιών παρουσιάζεται στατιστική ομοιογένεια μεταξύ της τιμής του mDP μεταξύ των υποζωνών, ενώ την μεγαλύτερη τιμή την εμφανίζει ο Κάμπος με υψόμετρο 272μ. και αμέσως μετά το Κούτσι (485μ.), με μικρότερη τιμή mDP στον Ασπρόκαμπο (720μ.). Παρατηρείται ότι όσο προχωράμε προς μεγαλύτερες υψομετρικά υποζώνες έχουμε μείωση του mDP.

Στην ολιγομερή φάση των φλοιών παρατηρούνται στατιστικές διαφορές μεταξύ των υποζωνών με την μεγαλύτερη τιμή mDP να εμφανίζεται στην υποζώνη Ασπρόκαμπος ενώ την μικρότερη τιμή mDP στην υποζώνη Κούτσι.

Παρατηρείται για την πολυμερή φάση των γιγάρτων ότι την μεγαλύτερη τιμή την παρουσιάζει η υποζώνη Ασπρόκαμπος ενώ εμφανίζεται στατιστική ομοιογένεια μεταξύ των υποζωνών.

Τέλος για την ολιγομερή φάση των γιγάρτων εμφανίζεται στατιστική ομοιογένεια ενώ η τιμή του mDP στην υποζώνη Ασπρόκαμπος είναι η μικρότερη σε σύγκριση με τις υπόλοιπες υποζώνες.

5.3.2.2 Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ (%G)



Γράφημα 5: Μέσοι όροι ποσοστού %G για την χρονιά 2013

Τα αποτελέσματα της σύγκρισης των υποζωνών για το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G του 2013 παρουσιάζονται στο (Γράφημα 5), όπου φαίνεται ότι:

Για την πολυμερή φάση των φλοιών οι τιμές του %G παρουσιάζουν στατιστική ανομοιογένεια με την υποζώνη Ασπρόκαμπος να εμφανίζει την μεγαλύτερη τιμή, έναντι των υπόλοιπων στατιστικά ομοιογενών υποζωνών και με την υποζώνη Αρχαία Νεμέα να εμφανίζει την μικρότερη τιμή. Η μεγαλύτερη στατιστική ανομοιογένεια παρατηρείται μεταξύ της υποζώνης Ασπρόκαμπος και Κούτσι.

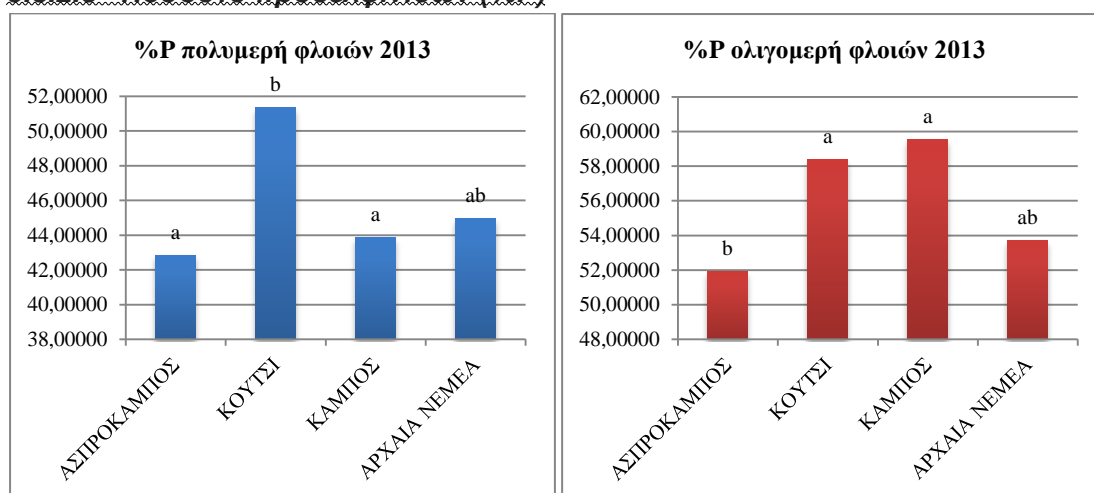
Εμφανίζεται όμως στην ολιγομερή φάση των φλοιών και με στατιστική ομοιογένεια μεταξύ των υποζωνών, το Κούτσι να παρουσιάζει το μεγαλύτερο

ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ και αμέσως μετά η Αρχαία Νεμέα, με τον Ασπρόκαμπο και τον Κάμπο να παρουσιάζουν σχεδόν ίδιες τιμές.

Κατά την πολυμερή φάση των γιγάρτων παρατηρείται εξίσου στατιστική ομοιογένεια μεταξύ των υποζωνών, με την υποζώνη Ασπρόκαμπος να εμφανίζει την χαμηλότερη τιμή %G και στα ίδια επίπεδα η Αρχαία Νεμέα. Ενώ η υποζώνη Κούτσι εμφανίζεται με την μεγαλύτερη τιμή, με αμέσως μικρότερη την υποζώνη Κάμπος.

Στην ολιγομερή φάση όμως των γιγάρτων παρατηρείται εξίσου στατιστική ομοιογένεια μεταξύ των υποζωνών, με το %G να είναι διπλάσιο από το ποσοστό %G της πολυμερής τους φάσης. Καθώς επίσης με την υποζώνη Ασπρόκαμπος να εμφανίζει την μεγαλύτερη τιμή %G και την υποζώνη Κούτσι την μικρότερη. Παρατηρείται λοιπόν ότι η υποζώνη με το μεγαλύτερο ποσοστό %G στη πολυμερή φάση των γιγάρτων παρουσιάζει το μικρότερο στην ολιγομερή φάση των γιγάρτων και αντίστροφα.

5.3.2.3 Ποσοστό προδελφινιδών (%P)



Γράφημα 6: Μέσοι όροι ποσοστού %P για την χρονιά 2013

Τα αποτελέσματα της σύγκρισης των υποζωνών για το ποσοστό προδελφινιδών %P για το 2013 παρουσιάζονται στο (Γράφημα 6), όπου φαίνεται ότι:

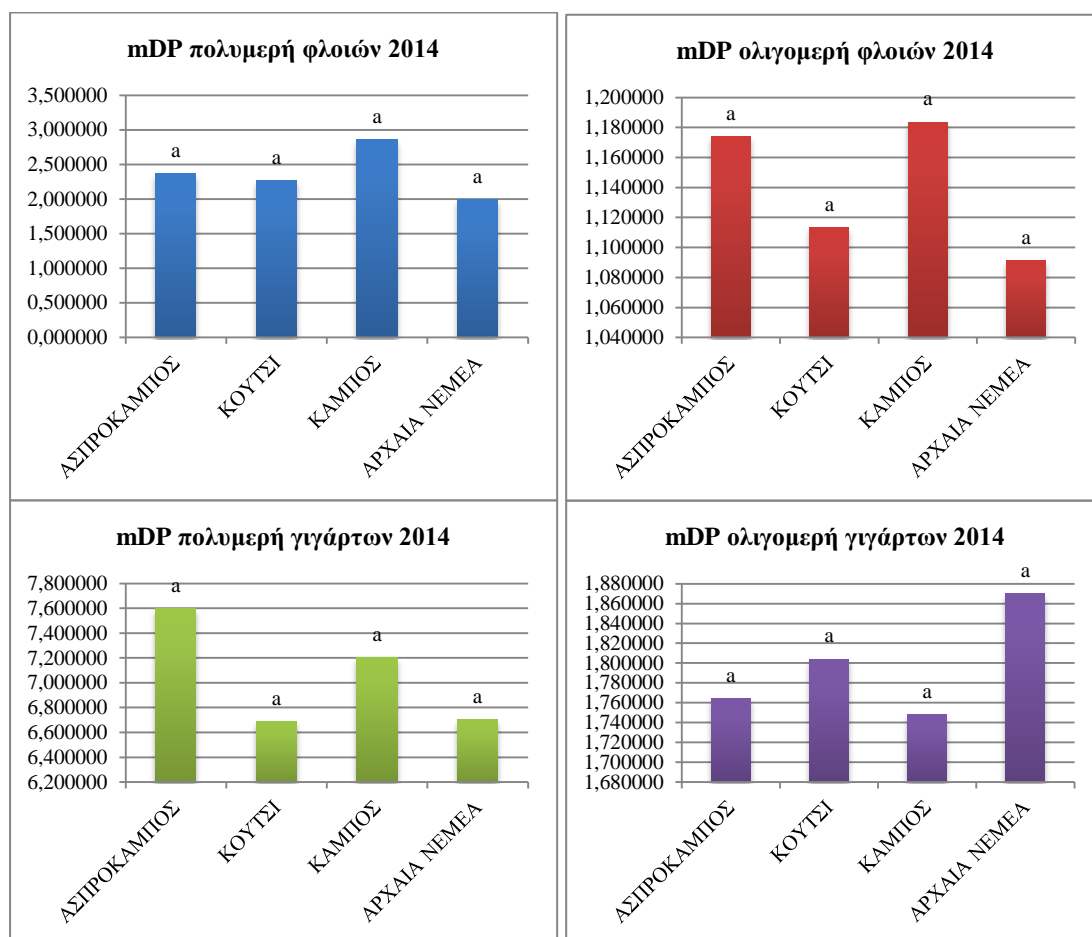
Για την πολυμερή φάση των φλοιών παρατηρείται σημαντικά στατιστική ανομοιογένεια μεταξύ των υποζωνών με την υποζώνη Κούτσι να εμφανίζει αρκετά μεγαλύτερη τιμή %P έναντι των υπολοίπων που κυμαίνονται στο ίδιο επίπεδο.

Παρατηρείται επίσης ότι στην ολιγομερή φάση των φλοιών οι τιμές του %P παρουσιάζουν σημαντικά στατιστική ανομοιογένεια με τις υποζώνες Κάμπος και Κούτσι να εμφανίζουν το μεγαλύτερο ποσοστό προδελφινιδών έναντι της υποζώνης

Ασπρόκαμπος που εμφανίζεται με το μικρότερο ποσοστό %P και αμέσως μεγαλύτερο η υποζώνη Αρχαία Νεμέα.

5.3.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΤΟΥΣ 2014

5.3.3.1 Βαθμός πολυμερισμού (mDP)



Γράφημα 7: Μέσοι όροι βαθμών πολυμερισμού mDP για την χρονιά 2014

Τα αποτελέσματα της σύγκρισης των υποζωνών για τον βαθμό πολυμερισμού mDP του 2014 παρουσιάζονται στο (Γράφημα 7), όπου φαίνεται ότι δεν υπάρχουν σημαντικά στατιστικές διαφορές μεταξύ των υποζωνών.

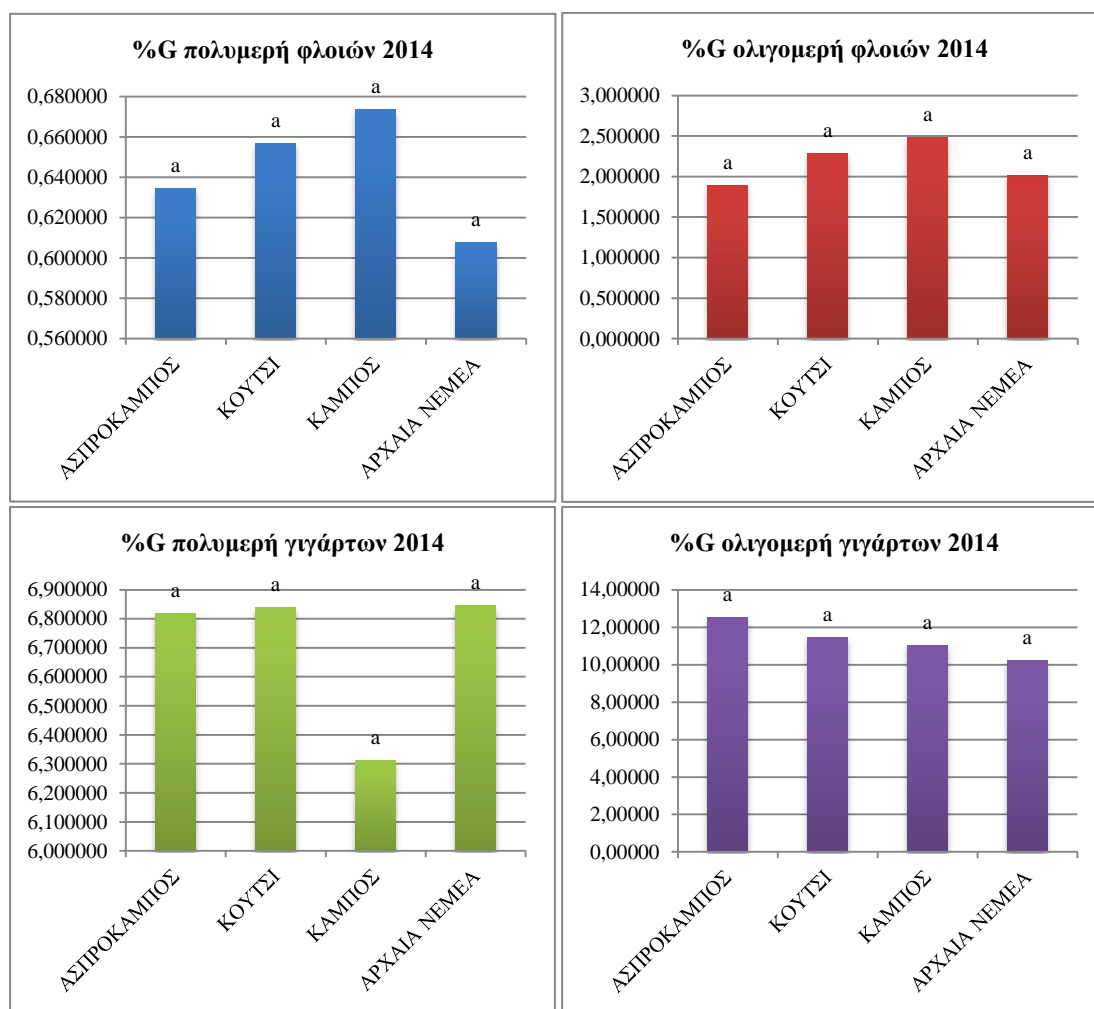
Για την πολυμερή φάση των φλοιών, η μεγαλύτερη τιμή του mDP παρουσιάζεται για την υποζώνη Κάμπος.

Στην ολιγομερή φάση των φλοιών οι υποζώνες Ασπρόκαμπος και Κάμπος φαίνεται να εμφανίζουν τις υψηλότερες τιμές του mDP συγκριτικά με τις υποζώνες Κούτσι και Αρχαία Νεμέα.

Στην πολυμερή φάση των γιγάρτων την μεγαλύτερη τιμή την εμφανίζει η υποζώνη Ασπρόκαμπος στη συνέχεια ο Κάμπος και με την χαμηλότερη τιμή να συναντάτε στις υποζώνες Κούτσι και Αρχαία Νεμέα.

Τέλος για την ολιγομερή φάση των γιγάρτων η Αρχαία Νεμέα εμφανίζει με διαφορά την μεγαλύτερη τιμή του mDP με το Κούτσι αμέσως μετά και τις υποζώνες Ασπρόκαμπος και Κάμπος να εμφανίζουν, σε κοντινό επίπεδο, την χαμηλότερη τιμή.

5.3.3.2 Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ (%G)



Γράφημα 8: Μέσοι όροι ποσοστού %G για την χρονιά 2014

Τα αποτελέσματα της σύγκρισης των υποζωνών για το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ για το 2014 παρουσιάζονται στο (Γράφημα 8), όπου φαίνεται ότι δεν υπάρχουν σημαντικές στατιστικές διαφορές μεταξύ των υποζωνών.

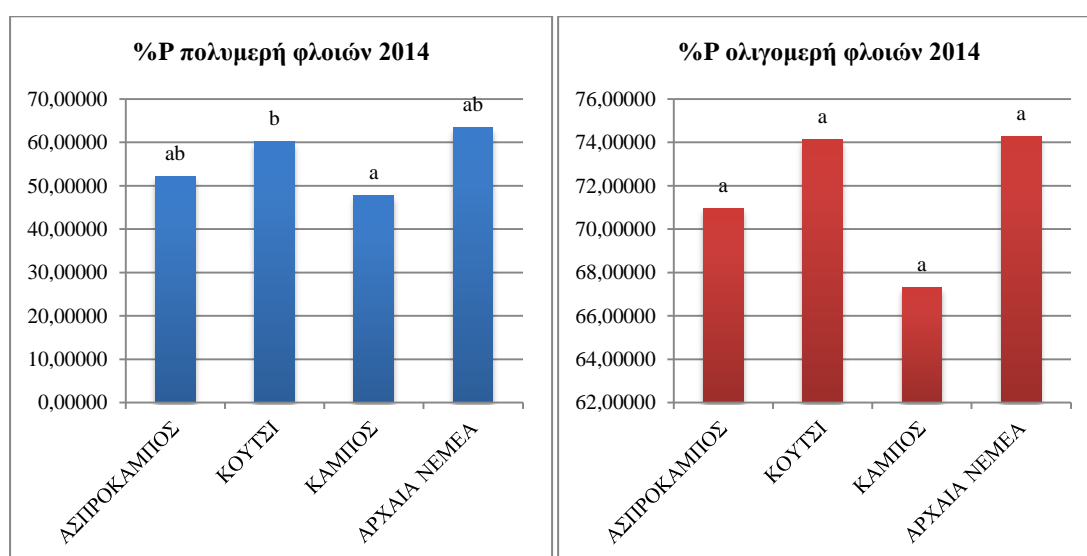
Για την πολυμερή φάση των φλοιών το χαμηλότερο ποσοστό %G με διαφορά παρατηρείται στην υποζώνη Αρχαία Νεμέα. Ενώ στην ολιγομερή φάση των φλοιών η

υποζώνη Κάμπος εμφανίζει το μεγαλύτερο ποσοστό με μικρή διαφορά από τις υπόλοιπες υποζώνες.

Για τα γίγαρτα παρατηρείται ότι στην πολυμερή τους φάση το μικρότερο ποσοστό %G με διαφορά παρατηρείται στον Κάμπο, έναντι τις υπόλοιπες υποζώνες που εμφανίζουν πολύ κοντινές τιμές.

Στην ολιγομερή φάση των γιγάρτων το μικρότερο ποσοστό %G παρατηρείται στην υποζώνη Αρχαία Νεμέα. Παρατηρείται επίσης μια αύξουσα πορεία του %G όσο προχωράμε προς υποζώνες με μεγαλύτερο υψόμετρο.

5.3.3.3 Ποσοστό προδελφινιδών (%P)



Γράφημα 9: Μέσοι όροι ποσοστού %P για την χρονιά 2014

Τα αποτελέσματα της σύγκρισης των υποζωνών για το ποσοστό προδελφινιδών %P για το 2014 παρουσιάζονται στο (Γράφημα 9), όπου φαίνεται ότι:

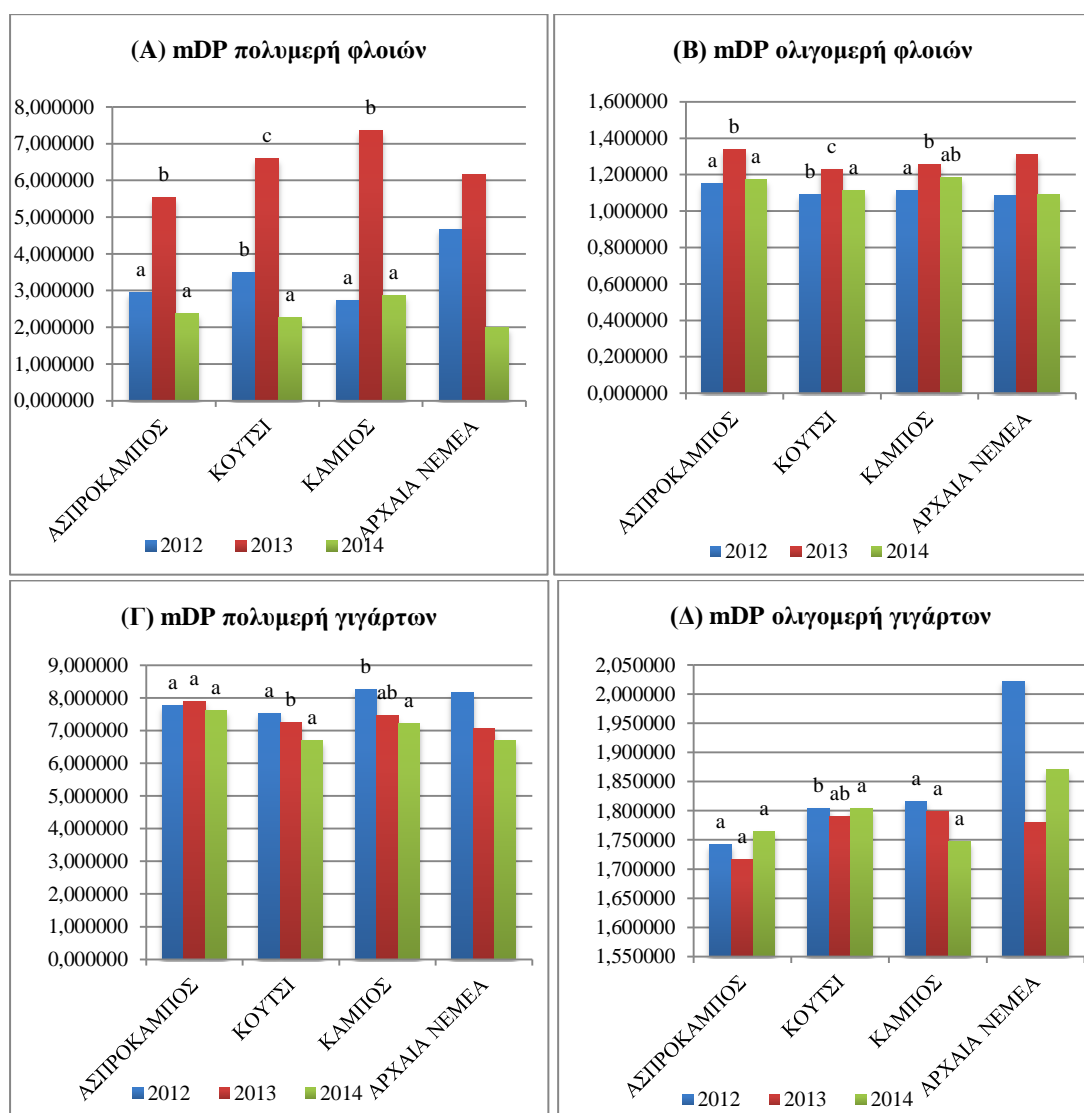
Για την πολυμερή φάση των φλοιών παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο ποσοστό %P εμφανίζεται για την υποζώνη Αρχαία Νεμέα και αμέσως μετά για την υποζώνη Κούτσι, η οποία παρουσιάζει σημαντική στατιστική διαφορά με την υποζώνη Κάμπος που εμφανίζει και το χαμηλότερο ποσοστό %G όλων.

Στατιστική ομοιογένεια εμφανίζεται για την ολιγομερή φάση των φλοιών ως προς το ποσοστό %P μεταξύ των υποζωνών, με την υποζώνη Κάμπος να εμφανίζει το μικρότερο ποσοστό και αμέσως μετά η υποζώνη Ασπρόκαμπος. Το ποσοστό %P στις υποζώνες Κούτσι και Αρχαία Νεμέα είναι στα ίδια επίπεδα και εμφανίζουν την μεγαλύτερη τιμή έναντι όλων των υποζωνών.

5.4 ΜΕΣΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΤΑΝΙΝΩΝ ΤΗΣ ΚΑΘΕ ΥΠΟΖΩΝΗΣ ΓΙΑ ΤΑ ΕΤΗ 2012, 2013, 2014

Ο μέσος όρος των υποζωνών ως προς τον βαθμό πολυμερισμού mDP, το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ (%G) και το ποσοστό προδελφινιδών (%P), συγκρίνονται παρακάτω μετά από στατιστική επεξεργασία με ($p < 0,05$) μεταξύ των ετών 2012, 2013, 2014. Για την συζήτηση χρησιμοποιήθηκαν και δεδομένα θερμοκρασιών και βροχοπτώσεων (Παράρτημα 6).

5.4.1 Βαθμός πολυμερισμού (mDP)



Γράφημα 10: Σύγκριση των μέσων όρων mDP στα έτη 2012, 2013, 2014

(Για την Αρχαία Νεμέα δείγμα ενός αμπελώνα)

Παρατηρείται στο (Γράφημα 10 Α) ότι σε όλες τις υποζώνες για την πολυμερή φάση των φλοιών η μεγαλύτερη τιμή mDP, με σημαντική στατιστική διαφορά, συναντάται στο έτος 2013 που παρουσιάζει έως και διπλάσια τιμή από το 2012 που

ακολουθεί αμέσως μετά και με το 2014 να εμφανίζει τις χαμηλότερες τιμές. Ταυτόχρονα όμως το 2013 έχουμε τις περισσότερες βροχοπτώσεις έναντι των υπόλοιπων ετών, αιτία που πιθανόν εξηγεί αυτή την διαφορά. Σε όλες τις υποζώνες η τιμή του mDP για το 2014 είναι μικρότερη, καθώς επίσης είναι και χαμηλότερη η μέση θερμοκρασία και περισσότερες οι βροχοπτώσεις από ότι του 2012 όπου παρατηρείται η μεγαλύτερη μέση θερμοκρασία και οι λιγότερες βροχοπτώσεις. Έντονη στατιστική διαφοροποίηση για το 2012 και 2014 παρατηρείται για την υποζώνη Κουτσι και την μεγαλύτερη διαφορά την συναντάμε στην Αρχαία Νεμέα, ενώ οι τιμές στην υποζώνη Κάμπος παραμένουν σταθερές. Επομένως πιθανόν για έτη με περισσότερες βροχοπτώσεις να έχουμε και αύξηση του mDP των πολυμερών των φλοιών. Είναι επίσης πιθανόν ο συνδυασμός χαμηλών βροχοπτώσεων και υψηλών θερμοκρασιών να οδηγεί σε αυξημένο mDP των πολυμερών των φλοιών.

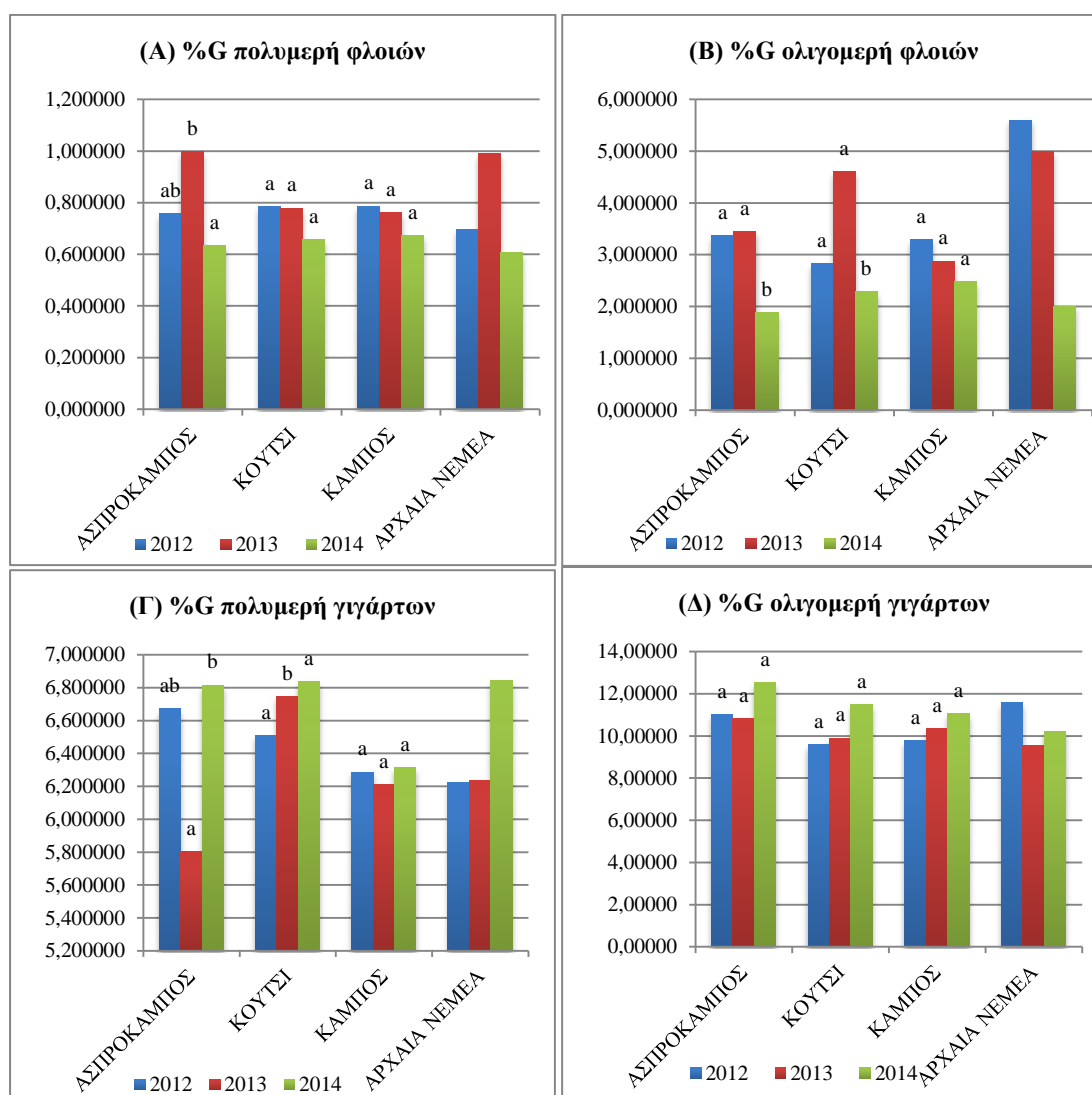
Παρατηρείται στο (Γράφημα 10 Β) ότι σε όλες τις υποζώνες για την ολιγομερή φάση των φλοιών η μεγαλύτερη τιμή mDP, με σημαντική στατιστική διαφορά, συναντάται στο έτος 2013, για το οποίο σημειώνεται και το μεγαλύτερο ποσοστό βροχοπτώσεων, αμέσως μικρότερη τιμή mDP παρουσιάζεται για το 2014 και με μικρότερη τιμή όλων το 2012. Επίσης το ποσοστό βροχοπτώσεων για το 2012 είναι το μικρότερο με αμέσως μεγαλύτερο αυτό του 2014 και με μεγαλύτερο όλων του 2013. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η τιμή του mDP των ολιγομερών των φλοιών αυξάνεται με την αύξηση των βροχοπτώσεων.

Παρατηρείται (Γράφημα 10 Γ) στην πολυμερή φάση των γιγάρτων σε όλες τις υποζώνες, ότι στην πορεία των ετών έχουμε πτώση της τιμής του mDP καθώς επίσης και πτώση της μέσης θερμοκρασίας. Ενώ για την υποζώνη Ασπρόκαμπος συναντάμε στατιστική ομοιογένεια μεταξύ των αποτελεσμάτων, για την υποζώνη Κούτσι βλέπουμε ότι το έτος 2013 διαφέρει σημαντικά στατιστικά από τα υπόλοιπα το οποίο ίσως να οφείλεται στο ότι ενώ έχει ενδιάμεση θερμοκρασία, παρατηρήθηκαν έντονες βροχοπτώσεις, έναντι των υπόλοιπων ετών. Όσον αφορά την υποζώνη Κάμπος εμφανίζεται το 2012 με σημαντική στατιστική διαφορά από τα υπόλοιπα έτη και κυρίως από το 2014. Με το 2014 να παρατηρείται μέσο ποσοστό βροχοπτώσεων και οι χαμηλότερες θερμοκρασίες έναντι των υπόλοιπων ετών και κυρίως έναντι του 2012 που εμφανίζει και το χαμηλότερο ποσοστό βροχοπτώσεων αλλά και το υψηλότερο ποσοστό θερμοκρασιών. Μπορούμε λοιπόν να πούμε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επηρεάζει θετικά την αύξηση του mDP των πολυμερών των γιγάρτων,

και επίσης ότι όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία αλλά ταυτόχρονα και περισσότερες οι βροχοπτώσεις, τόσο μικρότερο θα είναι και το mDP των πολυμερών των γιγάρτων.

Στην ολιγομερή φάση των γιγάρτων εμφανίζεται μεγάλη ανομοιογένεια της τιμής mDP στην πορεία των ετών μεταξύ των υποζωνών.(Γράφημα 10Δ). Εμφανίζεται το έτος 2012 να έχει την μεγαλύτερη τιμή mDP έναντι των ετών 2013 και 2014, με εξαίρεση στην υποζώνη Ασπρόκαμπος που για το 2014 παρουσιάζει υψηλότερες τιμές από το 2012 και στην συνέχεια από το 2013. Το 2012 επίσης έχει μεγαλύτερες θερμοκρασίες και λιγότερες βροχοπτώσεις έναντι του 2014 και του 2013, ίσως λοιπόν να είναι η αιτία για την μεγαλύτερη τιμή mDP του 2012. Στην υποζώνη Κάμπος παρατηρείται φθίνουσα πορεία με το πέρασμα των ετών. Η μεγαλύτερη τιμή του mDP αποτυπώνεται για την Αρχαία Νεμέα στο έτος 2012, ενώ πέφτει κατά πολύ το 2013 και το 2014 ανεβαίνει ξανά. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζεται και στην υποζώνη Κούτσι, με το έτος 2012 να εμφανίζει σημαντική στατιστική απόκλιση από το 2014. Επίσης το 2013 είχαμε τις περισσότερες βροχοπτώσεις αίτιο που πιθανόν εξηγεί την πτώση του mDP των ολιγομερών των γιγάρτων για το έτος 2013, εκτός από την υποζώνη Κάμπος.

5.4.2 Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ (%G)



Γράφημα 11: Σύγκριση του ποσοστού εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G, στα έτη 2012, 2013, 2014 (Για την Αρχαία Νεμέα δείγμα ενός αμπελώνα)

Για τις περισσότερες υποζώνες παρατηρείται (Γράφημα 11Α) ότι το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G στην πολυμερή φάση των φλοιών δεν εμφανίζει στατιστικές διαφορές μεταξύ των τριών ετών που μελετήθηκαν. Εξαιρέση αποτελούν οι υποζώνες Ασπρόκαμπος και Αρχαία Νεμέα για το έτος 2013 εμφανίζεται μεγάλη αύξηση έναντι των υπολοίπων και με σημαντική στατιστική διαφοροποίηση για τον Ασπρόκαμπο. Το 2013 γνωρίζουμε ότι υπήρξε μεγαλύτερο ποσοστό βροχοπτώσεων σε σχέση με το 2012 και 2014, το οποίο είναι πιθανόν να οδηγεί σε αύξηση του %G των πολυμερών των φλοιών.

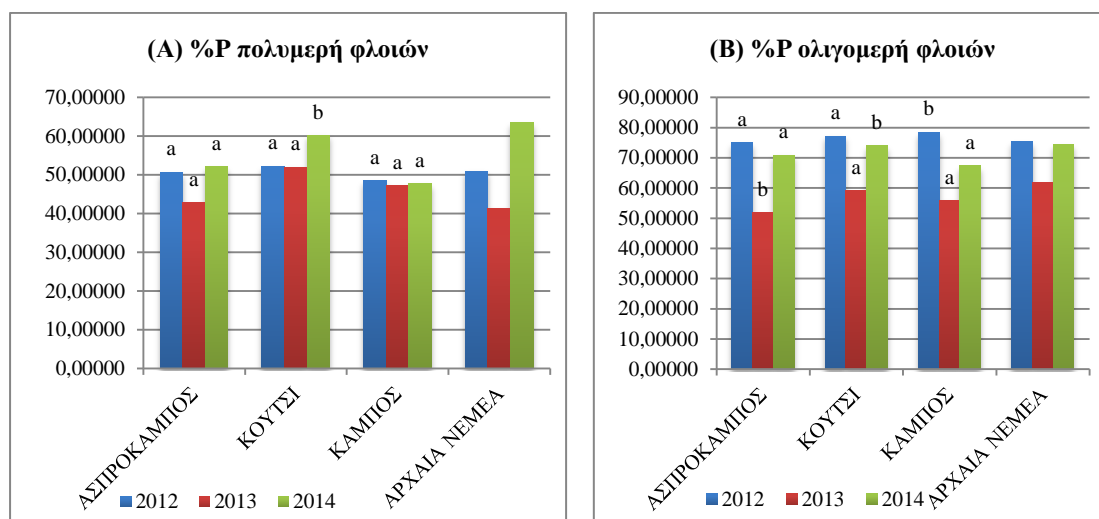
Στην ολιγομερή φάση των φλοιών (Γράφημα 11Β) παρατηρείται ότι για την υποζώνη Κάμπος και Αρχαία Νεμέα έχουμε πτωτική τάση ποσοστού %G στην

πορεία των ετών καθώς και ανάλογη πτώση της θερμοκρασίας. Βλέπουμε ότι η μεγαλύτερη τιμή του %G εμφανίζεται, για την Αρχαία Νεμέα για το 2012 και 2013 και είναι σχεδόν διπλάσια συγκριτικά με το 2014. Για όλες τις υποζώνες στο έτος 2012 εμφανίζεται μεγαλύτερο ποσοστό %G από ότι στο έτος 2014, αυτό πιθανόν να οφείλεται στο ότι το 2012 ενώ είχαμε αυξημένες θερμοκρασίες είχαμε και χαμηλό ποσοστό βροχοπτώσεων έναντι του 2014. Επίσης οι υποζώνες Ασπρόκαμπος και Κούτσι, αμπελώνες με μεγαλύτερο υψόμετρο έναντι των υπόλοιπων, στο έτος 2013 εμφανίζουν την μεγαλύτερη τιμή %G, με το ποσοστό του 2014 να εμφανίζει σημαντική στατική διαφορά από όλες τις υπόλοιπες χρονιές. Το 2013 έχουμε μεγάλο ποσοστό βροχοπτώσεων αλλά και μέση θερμοκρασία έναντι του 2014, στο οποίο πιθανόν οφείλεται και το αυξημένο %G, αλλά αυτό ίσως να εξηγεί και την μεγάλη στατιστική διαφορά του 2014 τόσο έναντι του 2013 αλλά και έναντι όλων των ετών.

Στην πολυμερή φάση των γιγάρτων παρατηρείται (Γράφημα 11Γ) ότι στο έτος 2014 έχουμε το μεγαλύτερο ποσοστό %G για όλες τις υποζώνες. Στην πορεία των ετών η θερμοκρασία παρουσιάζει μείωση, οπότε πιθανόν η μείωση της θερμοκρασίας να προκαλεί αύξηση του %G. Η τάση για το 2013 είναι διαφορετική για κάθε υποζώνη ενώ γνωρίζουμε ότι ήταν ένα έτος μέσης θερμοκρασίας αλλά αυξημένων βροχοπτώσεων έναντι των άλλων δύο. Στην υποζώνη Κάμπος το μικρότερο ποσοστό %G βρίσκεται για το έτος 2013, χωρίς να διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, το ίδιο και για τον Ασπρόκαμπο ενώ παρουσιάζει σημαντική στατιστική διαφορά με το 2014 αλλά και είναι πολύ μικρότερο από τα άλλα δύο έτη, φαίνεται λοιπόν οι αυξημένες βροχοπτώσεις του 2013 να οδηγούν σε μείωση του %G στον Ασπρόκαμπο. Ομοίως και για την υποζώνη Κούτσι το 2013 έναντι του 2014, που επίσης εμφανίζονται με στατιστική διαφορά. Όμως στο Κούτσι παρουσιάζεται επίσης στατιστική διαφορά, στο 2013 με αυξημένο ποσοστό βροχοπτώσεων και ταυτόχρονα μειωμένες θερμοκρασίες, καθώς και αυξημένο %G έναντι του 2012. Είναι λοιπόν πιθανόν ο συνδυασμός χαμηλών βροχοπτώσεων και υψηλών θερμοκρασιών να οδηγεί σε χαμηλό %G των πολυμερών των γιγάρτων.

Παρατηρείται στο (Γράφημα 11Δ) ότι στην ολιγομερή φάση των γιγάρτων το ποσοστό % G για όλες τις υποζώνες, δεν διαφέρει στατιστικά μεταξύ των τριών ετών.

5.4.3 Ποσοστό προδελφινιδών (%P)



Γράφημα 12: Σύγκριση του ποσοστού προδελφινιδών %P, στα έτη 2012, 2013, 2014 (Για την Αρχαία Νεμέα δείγμα ενός αμπελώνα)

Στην πολυμερή φάση των φλοιών (Γράφημα 12Α) το μεγαλύτερο ποσοστό προδελφινιδών %P παρουσιάζεται για το έτος 2014 σε όλες τις υποζώνες (με στατιστική διαφορά να παρατηρείται μόνο στην υποζώνη Κούτσι) το οποίο ταυτόχρονα χαρακτηρίζεται από περισσότερες βροχοπτώσεις και χαμηλότερες θερμοκρασίες έναντι του 2012. Οι τιμές του %G δεν διαφέρουν στατιστικά για τα έτη 2012 και 2013 για όλες τις υποζώνες.

Παρατηρείται (Γράφημα 12B) ότι στην ολιγομερή φάση των φλοιών για όλες τις υποζώνες το μεγαλύτερο ποσοστό %P παρουσιάζεται στο έτος 2012 το οποίο ταυτόχρονα χαρακτηρίζεται από τις λιγότερες βροχοπτώσεις όλων, αμέσως μικρότερη τιμή εμφανίζει το έτος 2014 με λίγο αυξημένες βροχοπτώσεις έναντι του 2012, και το μικρότερο ποσοστό όλων παρουσιάζει το 2013 που εμφανίζει και το μεγαλύτερο ποσοστό βροχοπτώσεων. Μπορούμε λοιπόν να πούμε πως είναι πιθανόν το ποσοστό %P να μειώνεται όσο μειώνεται και το ποσοστό βροχοπτώσεων. Ειδικά στην υποζώνη Ασπρόκαμπος παρουσιάζεται η μεγαλύτερη πτώση του ποσοστού %P εν σχέση των υπόλοιπων ετών και αυτό αποτυπώνεται και με σημαντική στατιστική διαφορά.

5.5 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΓΙΩΡΓΙΤΙΚΟΥ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ

Σε όλα τα δείγματα φλοιών που αναλύθηκαν, οι τιμές του mDP για το Αγιωργίτικο (Πίνακας 1) είναι σχετικά μικρότερες από αυτές του Ξινόμαυρου αλλά πολύ μικρότερες συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές άλλων ποικιλιών.

Πιο συγκεκριμένα το mDP για την πολυμερή φάση των φλοιών κυμαίνεται από 1,79 έως 4,67 για τις χρονιές 2012 και 2014, τιμή έως και τρεις φορές μικρότερη από αυτή του Ξινόμαυρου (8 έως 10). Ενώ για το 2013 η τιμή του mDP κυμαίνεται από 5,2 έως 8,9 η τιμή αυτή είναι επίσης μικρότερη αλλά πιο κοντά σε αυτή του Ξινόμαυρου. Οι τιμές αυτές όμως του Αγιωργίτικου είναι πολύ μικρότερες συγκριτικά με άλλες ποικιλίες σύμφωνα με δημοσιευμένες μελέτες (Chira *et al.*, 2009, Kyraleou *et al.* 2014, Kyraleou *et al.* 2015, Lorrain *et al.*, 2011, Čurko *et al.*, 2014). Για το Syrah που καλλιεργείται στην Επανομή (βόρεια Ελλάδα) το εύρος τιμών είναι 20 με 32, για το Cabernet Sauvignon 12 έως 28,5, για το Merlot 26,2 έως 48,2, για το Plavac mali 30 και για το Babic 40.

Αντίστοιχα το mDP της ολιγομερή φάσης των φλοιών του Αγιωργίτικου κυμαίνεται από 1,06 έως 1,35, τιμή στα ίδια επίπεδα με το 1,5 του Syrah Επανομής και μικρότερη από αυτή του Ξινόμαυρου (2 έως 3), πολύ μικρότερη από του Cabernet Sauvignon (2,8 έως 5,2), του Merlot (3,1 έως 5,4), του Plavac mali (5,0) και του Babic (5,0).

Επιπλέον το mDP για την πολυμερή φάση των γιγάρτων κυμαίνεται από 5,89 έως 8,57, τιμή αρκετά κοντά αλλά μικρότερη τόσο από το 8 έως 9 του Ξινόμαυρου όσο και από το 8 του Syrah Επανομής. Παρομοίως είναι αρκετά κοντά στο 7 του Plavac mali και 8 για το Babic. Σε αντίθεση είναι πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη τιμή του Cabernet Sauvignon (11,7-16,1) και του Merlot (10,5-12,7).

Τέλος το mDP για την ολιγομερή φάση των γιγάρτων κυμαίνεται από 1,62 έως 2,02 τιμή σχετικά παρόμοια με την τιμή 2,0 του Ξινόμαυρου και του Syrah Επανομής και σχετικά στα ίδια επίπεδα με το 1,9 έως 2,7 για το Cabernet Sauvignon, 1,9 έως 2,2 για το Merlot, 2 για το Plavac mali αλλά και για το Babic.

Σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν, τα πολυμερή χαρακτηρίζονται από υψηλότερο mDP από ότι τα ολιγομερή, διαπίστωση που έρχεται σε συμφωνία με έρευνες που έχουν γίνει τόσο για το Ξινόμαυρο όσο και για άλλες ποικιλίες (Kyraleou *et al.*, 2015, Kyraleou *et al.*, 2014; Chira *et al.*, 2009; Lorrain *et al.*, 2011; Čurko *et al.*, 2014). Επίσης σε αντίθεση με τις μελέτες που αναφέρθηκαν παραπάνω, οι τιμές του mDP των φλοιών και στις δυο φάσεις είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες τιμές των γιγάρτων, γεγονός που μπορεί να ωφείλεται στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της ποικιλίας.

Σύμφωνα δε με όλα τα δείγματα Αγιωργίτικου που αναλύθηκαν, παρατηρείται ότι η ολιγομερή φάση χαρακτηρίζεται μεν από χαμηλότερο mDP αλλά και από

υψηλότερο %G από ότι η πολυμερή φάση και αυτό παρατηρείται τόσο για τους φλοιούς όσο και για τα γίγαρτα. Παρατήρηση που έρχεται σε συμφωνία με την αναλογία που παρατηρήθηκε για το Ξινόμαυρο (Kyraleou et al., 2014). Η παραπάνω διαπίστωση είναι σε αντίθεση με τα δημοσιευμένα αποτελέσματα των μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί για άλλες ποικιλίες (Prieur et al., 1994, Sun et al., 2013, Čurko et al., 2014) που αναφέρουν ότι χαμηλές τιμές mDP αντιστοιχούν και σε χαμηλές τιμές %G.

Πρέπει σε αυτό το σημείο να αναφερθεί ότι είναι η πρώτη μελέτη που πραγματοποιείται τόσο στην Ελλάδα όσο και διεθνώς για τον προσδιορισμό του mDP των τανινών του Αγιωργίτικου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία είναι μια προσπάθεια μελέτης του βαθμού πολυμερισμού mDP, του ποσοστού εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G και του ποσοστού προδελφινιδών %P για την ποικιλία Αγιωργίτικο και το κατά πόσο αυτά διαφέρουν μεταξύ δεκατριών διαφορετικών αμπελώνων από τέσσερις υποζώνες της περιοχής της Νεμέας, αλλά και κατά πόσο επηρεάζονται από την οινολογικές και υψομετρικές παραμέτρους. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε για τα έτη 2012, 2013 και 2014.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα των συγκρίσεων μπορούν να ειπωθούν τα εξής:

Σύμφωνα με τα δείγματα Αγιωργίτικου του 2012, 2013, 2014 όλων των αμπελώνων που αναλύθηκαν και στατιστικά, δεν παρατηρείται ομοιογένεια ανάμεσα στους αμπελώνες της ίδια υποζώνης όσον αφορά το mDP αλλά και το %G και %P ούτε όμως και έντονη διαφοροποίηση τους μεταξύ των υποζωνών, ικανή να μας οδηγήσει σε συμπεράσματα. Οπότε και πραγματοποιήθηκε σύγκριση των αποτελεσμάτων με τον μέσο όρο των τιμών της κάθε υποζώνης, τα αποτελέσματα της οποίας παρατίθενται παρακάτω.

Παρατηρείται όμως ότι:

Τα πολυμερή χαρακτηρίζονται από υψηλότερο mDP από ότι τα ολιγομερή.

Η ολιγομερή φάση χαρακτηρίζεται μεν από χαμηλότερο mDP αλλά και από υψηλότερο %G από ότι η πολυμερή φάση και αυτό παρατηρείται τόσο για τους φλοιούς όσο και για τα γίγαρτα.

Η ολιγομερή φάση των φλοιών χαρακτηρίζεται επίσης από υψηλότερο %P από ότι η πολυμερή φάση των φλοιών.

Το mDP στην πολυμερή φάση των γιγάρτων είναι μεγαλύτερο από την πολυμερή φάση των φλοιών, καθώς και της ολιγομερής φάσης των γιγάρτων από αυτή της ολιγομερής φάσης των φλοιών. Το ίδιο ισχύει και για το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ (%G).

Παρατηρώντας την γενική εικόνα των φλοιών συμπεραίνουμε ότι όσο χαμηλότερο είναι το υψόμετρο ενός αμπελώνα

- ✚ τόσο μεγαλύτερες θα είναι οι πολυμερείς τανίνες των φλοιών, άρα και περισσότερο στυφές.
- ✚ τόσο περισσότερες θα είναι οι πολυμερείς τανίνες εστεροποιημένες με γαλλικό οξύ, οπότε και περισσότερο στυφές.
- ✚ τόσο μειώνεται το ποσοστό των πολυμερών προδελφινιδών, αυξάνοντας την ένταση της στυφάδας.
- ✚ Τόσο μικρότερες θα είναι οι ολιγομερείς τανίνες των φλοιών και άρα λιγότερο στυφές, επίσης ίσως και περισσότερο πικρές

Παρατηρώντας την γενική εικόνα των γιγάρτων συμπεραίνουμε ότι όσο χαμηλότερο είναι το υψόμετρο ενός αμπελώνα

- ✚ τόσο μικρότερες θα είναι οι πολυμερείς τανίνες των γιγάρτων, άρα και λιγότερο στυφές
- ✚ τόσο μεγαλύτερες θα είναι οι ολιγομερείς τανίνες των γιγάρτων και άρα περισσότερο στυφές.
- ✚ τόσο λιγότερες θα είναι οι πολυμερείς τανίνες των γιγάρτων εστεροποιημένες με γαλλικό οξύ, οπότε και λιγότερο στυφές
- ✚ τόσο λιγότερες θα είναι οι ολιγομερείς τανίνες των γιγάρτων εστεροποιημένες με γαλλικό οξύ, οπότε και λιγότερο στυφές και περισσότερο πικρές.

Επίσης παρατηρώντας την γενική εικόνα των φλοιών σε έναν αμπελώνα συμπεραίνουμε ότι όσο η βροχόπτωση μειώνεται σε σταθερής θερμοκρασίας περιβάλλον:

- ✚ τόσο λιγότερες θα είναι και οι πολυμερείς τανίνες των φλοιών άρα και περισσότερο στυφές. Εάν όμως ταυτόχρονα αυξάνεται και η θερμοκρασία,

τόσο μεγαλύτερες θα είναι οι πολυμερείς τανίνες των φλοιών άρα και περισσότερο στυφές.

- ✚ Τόσο μικρότερες θα είναι οι ολιγομερείς τανίνες των φλοιών και άρα λιγότερο στυφές και περισσότερο πικρές.
- ✚ τόσο λιγότερες θα είναι οι πολυμερείς τανίνες εστεροποιημένες με γαλλικό οξύ των φλοιών, οπότε και λιγότερο στυφές.
- ✚ τόσο λιγότερες θα είναι οι ολιγομερείς τανίνες εστεροποιημένες με γαλλικό οξύ των φλοιών, οπότε και λιγότερο στυφές.
- ✚ τόσο αυξάνεται το ποσοστό των ολιγομερών προδελφινιδών των φλοιών, μειώνοντας την ένταση της στυφάδας.

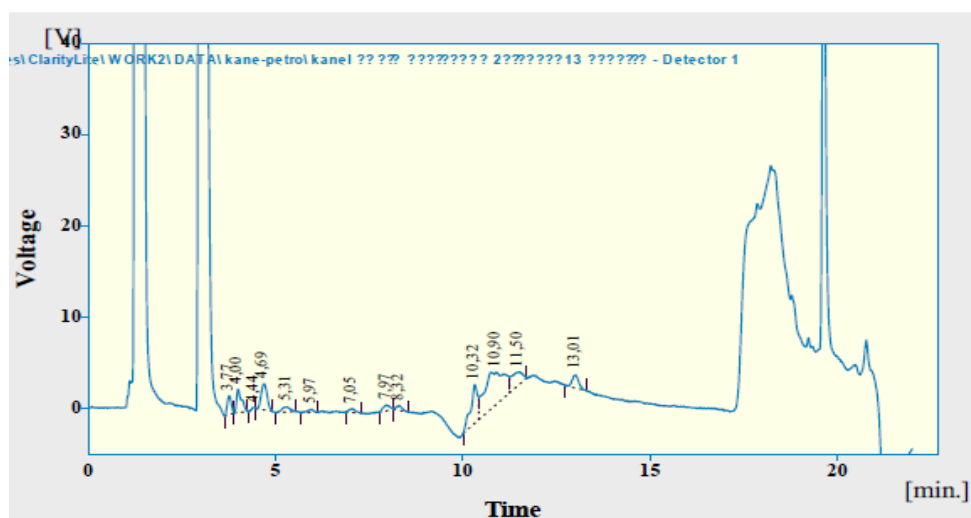
Επίσης παρατηρώντας την γενική εικόνα των γιγάρτων σε έναν αμπελώνα συμπεραίνουμε ότι όσο η βροχόπτωση μειώνεται και η θερμοκρασία αυξάνεται:

- ✚ Τόσο μεγαλύτερες θα είναι οι πολυμερείς τανίνες των γιγάρτων, άρα και περισσότερο στυφές.
- ✚ Τόσο μεγαλύτερες θα είναι οι ολιγομερείς τανίνες των γιγάρτων, άρα και περισσότερο στυφές
- ✚ τόσο λιγότερες θα είναι οι πολυμερείς τανίνες εστεροποιημένες με γαλλικό οξύ των γιγάρτων, οπότε και λιγότερο στυφές. Εάν όμως η θερμοκρασία είναι σταθερή, τόσο μεγαλύτερες θα είναι, άρα και περισσότερο στυφές.

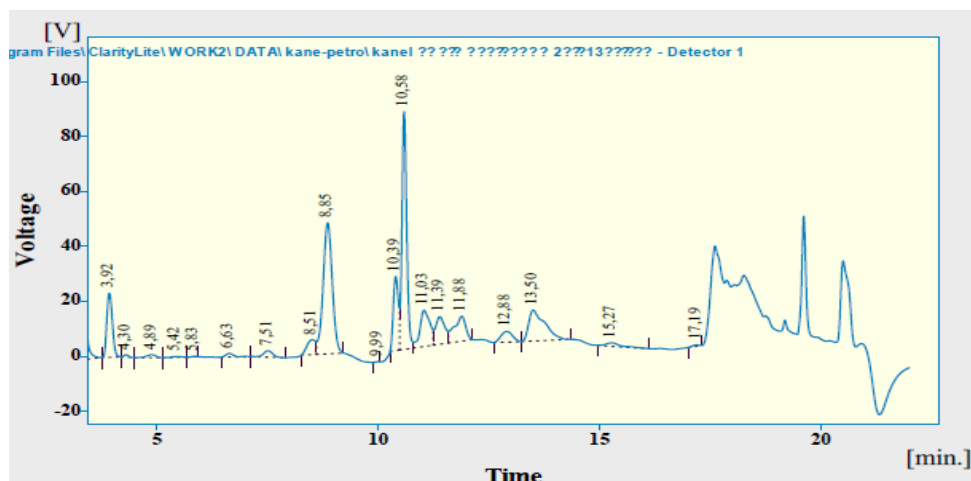
Οι διαφορές που εντοπίστηκαν στην σύνθεση των τανινών των φλοιών και των γιγάρτων είναι δύσκολο να δώσουν ασφαλή συμπεράσματα σχετικά με τις γευστικές ιδιότητες των οίνων που θα προκύψουν. Είναι γνωστό από την βιβλιογραφία ότι η στυφάδα εξαρτάται όχι μόνο από τις τιμές του mDp αλλά συγχρόνως και από τις αντίστοιχες του %G και %P. Για παράδειγμα τανίνες με μικρές τιμές mDp αλλά υψηλές αντίστοιχες τιμές %G , δεν είναι γνωστό πόσο λιγότερο ή περισσότερο στυφές είναι από τανίνες με μεγάλες τιμές mDp αλλά μικρές %G. Επίσης στην παρούσα εργασία παρατηρήθηκε ότι το υψόμετρο και τα οινολογικά χαρακτηριστικά των γλευκών της κάθε υποζώνης είχαν διαφορετική επίδραση στην σύνθεση των τανινών των φλοιών και των γιγάρτων. Για παράδειγμα στους φλοιούς παρατηρήθηκε η τάση να μειώνεται το μέγεθος των τανινών με το υψόμετρο ενώ στα γίγαρτα το αντίθετο.

Όσον αφορά τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της ποικιλίας, παρατηρήθηκε ότι οι τανίνες των φλοιών έχουν πολύ μικρότερο mDp συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες τιμές άλλων ποικιλιών. Αυτό θα μπορούσε εν μέρει να εξηγήσει την μικρότερη ένταση στυφάδας που χαρακτηρίζει τους οίνους ποικιλίας Αγιωργήτικο σε σχέση με οίνους από άλλες ποικιλίες (π.χ. Ξινόμαυρο, Cabernet Sauvignon).

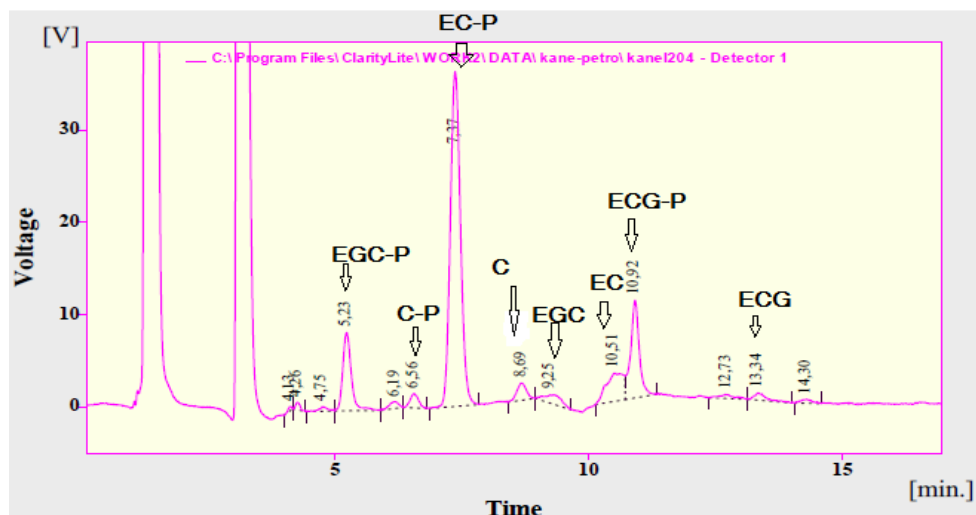
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



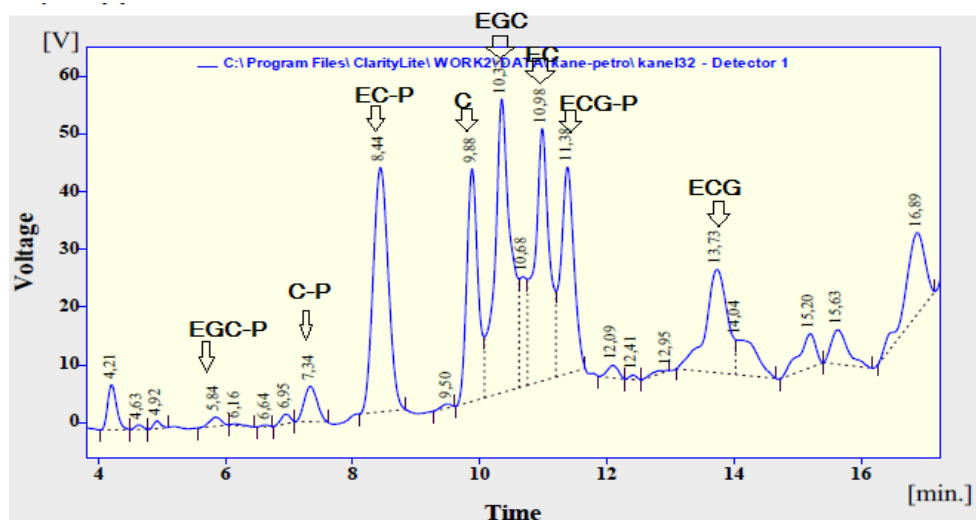
Χρωματογράφημα 2: Υδατική φάση γιγάρτων χωρίς την αντίδραση φλωρογλουσινόλησης, για την κατασκευή πρότυπης καμπύλης.



Χρωματογράφημα 3: Οργανική φάση γιγάρτων χωρίς την αντίδραση φλωρογλουσινόλησης, για την κατασκευή πρότυπης καμπύλης.



Χρωματογράφημα 7: Υδατική φάση φλοιδών με την αντίδραση φλωρογλουσινόλησης.



Χρωματογράφημα 8: Οργανική φάση φλοιδών με την αντίδραση φλωρογλουσινόλησης.

Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά αμπελώνων

		Υψόμετρο	Διαμόρφωση	Κλάδεμα	Αρδευση
ΑΣΠΡΟΚΑΜΠΟΣ	Γαία	730	Γραμμικό	Royat	NAI
	Δαίμωνας	720	Γραμμικό	Royat	NAI
	Λύρα τελευταίο	710	Γραμμικό	Lyra	NAI
	Δούρου	720	Γραμμικό	Royat	NAI
ΚΟΥΤΣΙ	Ρουμειώτη	510	Γραμμικό	Royat	NAI
	Τόμπανο	485	Γραμμικό	Royat	NAI
	Μπουρμπούλη	490	Γραμμικό	Royat	NAI
	Πλάστιγγα	550	Γραμμικό	Royat	NAI
	Παλαιό	490	Γραμμικό	Royat	NAI
	Τσηντάρια	390	Γραμμικό	Royat	NAI

ΚΑΜΠΙΟΣ	Αντωνίου	275	Γραμμικό	Royat	NAI
	Βαρελάς	270	Γραμμικό	Royat	NAI
ΑΡΧΑΙΑ ΝΕΜΕΑ	Αρχαία Νεμέα	350	Γραμμικό	Lyra	NAI

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά γλεύκους ανά αμπελώνα για τις χρονιές 2012,2013,2014

	2012			2013			2014		
	Baume	ΟΟ	pH	Baume	ΟΟ	pH	Baume	ΟΟ	pH
Γαία	12,8	7,6	3,24	14,1	7,13	3,54	11	8,63	3,17
Δαίμωνας	11,9	6,225	3,31	12,3	7,05	3,21	12	7,8	3,28
Λύρα τελευταίο	12	7,2	3,41	12,6	7,3	3,4	13,8	7,28	3,39
Δούρου	13,4	5,4	3,51				14,50	7,05	3,41
Ρουμελιώτη	13,9	5,925	3,52	13,4	6,38	3,67	13	6,15	3,43
Τόμπανο	14,4	4,95	3,86	13,4	5,52	3,67	12,9	5,06	3,49
Μπουρμπούλη	13,1	6,15	3,7	13,1	6,3	3,56	12,8	6,45	3,4
Πλάστιγγα	13	6,75	3,73	14,1	5,63	3,53	13,1	7,65	3,43
Παλαιό	14,1	5,1	3,74	14,1	6,2	3,67	14,5	5,03	3,65
Τσηντάρια	13	4,65	3,84	12,5	4,8	3,63	13,3	4,5	3,64
Αντωνίου	12,6	3,675	3,89	12,1	4,95	3,56	13,1	5,85	3,52
Βαρελάς	12,7	3,675	4,18	13,1	5,18	3,89	12,2	5,7	3,42
Αρχαία Νεμέα	12,9	5,1	3,67	14,2	4,58	3,87	14	5,03	3,69

Πίνακας 6: Χαρακτηριστικά θερμοκρασίας και βροχοπτώσεων για το 2012, 2013, 2014

Μήνας	2012		2013		2014	
	Μέση Θερμοκρασία	Μέση τιμή Βροχοπτώσεων	Μέση Θερμοκρασία	Μέση τιμή Βροχοπτώσεων	Μέση Θερμοκρασία	Μέση τιμή Βροχοπτώσεων
1	3,9	32.5	7,4	86.6	8,6	108.2
2	5,8	141.4	8,7	89.6	9,2	66.0
3	9,5	22.6	11,2	42.4	10,4	61.2
4	14,9	26.8	14,8	10.8	13,8	40.0
5	18,5	18.6	20,5	20.0	18	8.0
6	24,8	0.2	22,9	6.2	22,7	24.0
7	27,6	2.8	25	0.0	24,9	5.0
8	26,8	14.4	25,1	0.0	25,4	9.2
9	21,7	42.8	21,5	5.6	20,8	31.6
10	18,3	40.0	15,6	46.2	15,5	92.8
11	12,8	48.2	12,2	167.8	11,9	42.6
12	7,8	108.0	6,5	187.4	9,1	114.7

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Adams, (2006): Phenolics and ripening in grape berries. ASEV 2005 Phenolics Symposium, American Journal of Enology and Viticulture

Arvanitoyannis, I. S., Katsota, M. N., Psarra, E. P., Soufleros, E. H., & Kallithraka, S. (1999): Application of quality control methods for assessing wine authenticity: Use of multivariate analysis (chemometrics). Trends Food Science and Technology, 10, 321–336.

Ban et al., (2003) : Abscisic acid and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid affect the expression of anthocyanin biosynthetic pathway genes in 'Kyoho' grape berries. Journal of horticultural science & biotechnology

Boonterm, V. (2010): Effects of nitrogen and potassium fertilizing and cluster thinning on quality and anthocyanin contents of cabernet sauvignon grape and wine. Suranaree University of Technology

Brossaud F., Cheynier V. and Noble A.C., (2001): Bitterness and astringency of grape and wine polyphenols. Aust. J. Grape Wine Res., 7, 33-39.

Cheynier et al., (2006): Structure and properties of wine pigments and tannins. ASEV 2005 Phenolics Symposium, American Journal of Enology and Viticulture 57: 3 : 298-305.

Cheynier V., Labarbe B., and Moutounet M. (2001): Sources, characterization, and methods: Estimation of Procyanidin Chain Length. Methods In Enzymology, Vol. 335 Academic Press

Cheynier V., Prieur C., Guyot S., Rigaud J. and Moutounet M., (1997): The structures of tannins in grapes and wines and their interactions with proteins. In: Watkins T.R. (ed.) Wine: Nutritional and Therapeutic Effects. Am. Chem. Soc. Symp. Series, 661, pp. 81-93. Considine and Knox, 1979.

Chira et al., (2011): Chemical and sensory evaluation of Bordeaux wines (Cabernet-Sauvignon and Merlot) and correlation with wine age. Food Chem 126: 1971–1977

Chira, K.; Schmauch, G. ; Saucier, C.; Fabre, S. ; Teissedre, P. L. (2009): Grape variety effect on proanthocyanidin composition and sensory perception of skin and seed tannin extracts from Bordeaux wine grapes (Cabernet Sauvignon and Merlot) for two consecutive vintages (2006 and 2007) Journal of Agricultural and Food Chemistry, 57, 545–553

Conde et al., (2007): Biochemical changes throughout grape berry development and fruit and wine quality. Food (Global Science Book) 1:1: 1-22.

Cortell, J. M., (2006) : Influence of vine vigor and shading in Pinot noir (*Vitis vinifera* L.) on the concentration and composition of phenolic compounds in grapes and wine. Dissertation.

Cosme F., Ricardo-Da-Silva J.M. and Laureano O., (2009): Tannin profiles of *Vitis vinifera* L. cv. red grapes growing in Lisbon and from their monovarietal wines. Food Chem., **112**, 197-204.

Ćurko et al. (2014): Characterization of seed and skin polyphenolic extracts of two red grape cultivars grown in Croatia and their sensory perception in a wine model medium

Gawel R (1998): Red wine astringency: a review. Aust J Grape

Guny, L., Saucier, C., Bracco, S., Daviaud, F., & Glories, Y. (2003): Composition and cellular localization of tannins in grape seeds during maturation. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51, 8051–8054.

Jackson, (2008): Wine science, Principles and Applications, 3^d Edition, Academic Press, San Diego, California

Kallithraka S., Bakker J. and Clifford M.N., (1997): Evaluation of bitterness and astringency of (+)-catechin and (-)-epicatechin in red wine and in model solution. J. Sens. Stud., **12**, 25-37.

Kallithraka, S.; Tsoutsouras, E.; Tzourou, E.; Lanaridis, P. (2006): Principal phenolic compounds in Greek red wines. Food Chemistry, 99, 784-793

Kennedy, J. A., Hayasaka, Y., Vidal, S., Waters, E. J., & Jones, G. P. (2001): Composition of grape skin proanthocyanidins at different stages of berry development. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 49, 5348–5355

Kennedy, J. A., Matthews, M. A., & Waterhouse, A. L. (2000): Changes in grape seed polyphenols during fruit ripening. Phytochemistry, 55, 77–85.

Kennedy, J. A., Matthews, M. A., & Waterhouse, A. L. (2002): Effect of maturity and vine water status on grape skin and wine flavonoids. American Journal of Enology and Viticulture, 53, 268–274.

Kennedy, J.A. and Jones, G. P. (2001): Analysis of proanthocyanidin cleavage products following acid-catalysis in the presence of excess phloroglucinol. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 49, 1740- 1746

Kyraleou et al. (2014): Effect of vine training system on the phenolic composition of red grapes (*Vitis Vinifera* L. CV. Xinomavro)

Kyraleou et al. (2015): Effect of irrigation regime on anthocyanin content and antioxidant activity of *Vitis vinifera* L. cv. Syrah grapes under semiarid conditions.

Labarbe B., Cheynier V., Brossaud F., Souquet J.M., and Moutounet M. (1999): Quantitative Fractionation of Grape Proanthocyanidins According to Their Degree of Polymerization. *J. Agric. Food Chem.* 47, 2719-2723

Lorrain B., Chira K., Teissedre P. (2011): Phenolic composition of Merlot and Cabernet-Sauvignon grapes from Bordeaux vineyard for the 2009-vintage: Comparison to 2006, 2007 and 2008 vintages. *Food Chemistry*, v. 126, p. 1991–1999

Mattivi, F.; Vrhovsek, U.; Masuero, D.; Trainotti. D. (2009): Differences in the amount and structure of extractable skin and seed tannins amongst red grape varieties. *Aust. J. grape Wine Res.* 15, 27-35

McDonald M. S., Hughes M., Burns, J., Lean M. E. J., Matthews D., and Croziers A. (1998): Survey of the free and conjugated myricetin and quercetin content of red wines of different geographical origins. *J. Agric. Food Chem.* 46, 368 - 375.

Monagas M., Bartolome B. and Gomez-Cordoves C. (2005): Updated Knowledge About the Presence of Phenolic Compounds in Wine, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 45: 85 – 118.

Peleg, H.; Gacon, K.; Schlich, P.; Noble, A. C. (1999): Bitterness and astringency of flavan-3-ol monomers, dimers and trimers. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79(8), 1123–1128

Prieur C., Rigaud J., Cheynier V. and Moutounet M. (1954): Oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds. *Phytochemistry* Vol. 34. No. 3. p. 781 784

Ribéreau – Gayon, P., Dubourdiu, D., Donéche B. and Lonvaud A. (2006): *Handbook of Enology*, Vol. 1, The Microbiology of Wine and Vinifications

Ribéreau – Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. and Dubourdiu, D. (2006): *Handbook of Enology*, Vol. 2, The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments

Ribereau-Gayon, P.; Glories, Y.; Maujean, A.; Dubourdiu, D. (1999): *Handbook of Enology*, vol. 2. John Wiley & sons, Ltd, Chichester

Ribureau-Gayon P, Glories Y, Maujean A and Dubourdiu D: Handbook of Enology: Vol. 2. Wiley, New York, NY, pp. 129–185 (2000).

Robichaud J.L. and Noble A.C., (1990): Astringency and bitterness of selected phenolics in wine. *J. Sci. Food Agric.*, **53**, 343-353.

Ronald S. Jackson. (2008): Wine Science. Principles and Applications. Third Edition. Elsevier Inc. Canada.

Somers, T.C., and Evans, M.E. (1974): Wine quality: correlations with colour density and anthocyanin equilibria in a group of young red wines. *J. Sci. Food Agric* 25: 1369-1379

Souquet J.M., Cheynier V., Brossaud F. and Moutounet M. (1996): Polymeric proanthocyanidins from grape skins. *Phytochemistry*, Vol. 43, No. 2, p. 509-512

Sun, B.; De Sa, M.; Leonardo, M.; Caldeira, I.; Duarte, F.L.; Spranger, I.; (2013): Reactivity of polymeric proanthocyanidins toward salivary proteins and their contribution to young red wine astringency. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 939-926

Vidal S, Francis L, Guyot S, Marnet N, Kwiatkowski M, Gawel R, Cheynier V, Waters EJ (2003): The mouth-feel properties of grape and apple proanthocyanidins in a wine-like medium. *Food Chem* 83:564–573Vivar-Quintana.

Walker R.R. and Blackmore D.H. (2012): Potassium concentration and pH inter-relationships in grape juice and wine of Chardonnay and Shiraz from a range of rootstocks in different environments. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 18, 183–193

Waterhouse A. L. (2002): Wine Phenolics. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*. vol. 957: 21 - 36.

Watson B. (2003): Evaluation of winegrape maturity. In: E.W. Hellman (ed.). *Oregon viticulture*. Oregon State University Press. Corvallis, Oregon. Pp 235-245

Zafrilla P., Morillas J., Mulero J., Cayuela J. M., Martinez-Cacha A., Pardo F. And Lopez -Nicolas, J. M., (2003): Changes during storage in conventional and ecological wine: Phenolic content and antioxidant activity, *J. Agric. Food Chem.* 51, 4694 - 4700.

Zoecklein, B.W., Fugelsang, K.C., Gump, B.H. and Nury, F.S. (1995): Wine analysis and production, The Chapman and Hall Enology Library, New York

Κοτσερίδης, Γ. (2005/α): Σημειώσεις/Εργαστηριακές Ασκήσεις Οινολογίας Ι, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα επιστήμης και τεχνολογίας τροφίμων, Αθήνα

Κοτσερίδης, Γ. (2005/β): Σημειώσεις Οινολογίας II, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα επιστήμης και τεχνολογίας τροφίμων, Αθήνα

Κουράκου, (1998): Θέματα Οινολογίας, Εκδόσεις Τροχαλία.

Σουφλερός, (2012): Οινολογία. Επιστήμη και Τεχνογνωσία.

Σταυρακάκης Μ. (2010):. Αμπελογραφία. Εκδόσεις Τροπή. Αθήνα.